Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II. Nr. 6. 9. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Mönch, *Zur Demonstration der Pumpwirkung von Wasserstrahl-, Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionspumpe.* Ein möglichst einfacher Pumpaufbau mit selbst herstellbarer Hg-Dampfstrahl- u. Diffusionspumpe u. gemeinsamem Siedegefäß wird beschrieben. Die Druckänderungen des Vorvakuums zur Dampfstrahlpumpe, sowie des Vor- u. Hauptvakuums der Diffusionspumpe können einzeln durch 3 räumlich nebeneinander angeordnete Entladungsröhren sichtbar gemacht werden. (Physik. Z. **34.** 303—04. 1/4. 1933. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

G. R. Yohe, Hiawatha U. Louder und **Gordon A. Smith**, *Neue Laboratoriumsmethoden für den Unterricht in organischer Chemie.* IV. *Pentanon-2 und Pentanon-3 durch Oxydation der entsprechenden sekundären Alkohole.* (III. vgl. C. **1932.** II. 1113.) 22 g Pentanol-2 werden mit 40 ccm W. u. 10 ccm konz. H_2SO_4 gemischt; zu der Fl. wird in kleinen Anteilen unter Kühlung auf 25—30° eine Lsg. von 25 g $Na_2Cr_2O_7$ in 40 ccm W. u. 10 ccm H_2SO_4 gegeben. Nach 48 Stdn. wird mit 150 ccm W. versetzt u. dest., bis kein wasserunl. Anteil mehr übergeht. Das Destillat wird mit einer kleinen Menge gesätt. Na_2CO_3-Lsg. versetzt, die Ketonschicht abgetrennt u. nach Trocknen mit wasserfreiem K_2CO_3 dest. (99—105°). Ausbeute 74%. — Die Vorschrift gilt in entsprechender Weise für Pentanon-3 (57% Ausbeute). (J. chem. Educat. **10.** 374—75. Juni 1933. Delaware, Ohio, Ohio Wesleyan Univ.) LORENZ.

Mizuho Satô, *Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung.* I. Der Einfluß der Wärmeströmung auf die BROWNsche Bewegung wird gastheoret. untersucht. Es ergibt sich das Resultat, daß der Einfluß der Wärmeströmung auf das in einem verd. Gase sich bewegende Teilchen beobachtbar sein kann, während der Einfluß auf die Bewegung in einem Gase von n. Druck nicht beobachtbar ist. (Z. Physik **80.** 822—26. 23/2. 1933. Tokio.) SKALIKS.

E. Berger, *Beiträge zur Theorie der Glasbildung und des glasigen Zustandes.* (J. Amer. ceram. Soc. **15.** 647—77. Dez. 1932. — C. **1932.** II. 3665.) RÖLL.

Arne Ölander, *Eine elektrochemische Untersuchung von Messing.* Es wird die C. **1933.** I. 1564 beschriebene Apparatur für die Messung der Cu-Zn-Legierungen verwendet. Die Analyse der eingetauchten Spitzen der gemessenen Elektroden ist beschrieben. Die Potentiale des Elementes $Zn_{fl.}$ | (Li, Rb, Zn)Cl | $(Zn, Cu)_{fest}$ sind tabellar. wiedergegeben. Ferner sind die Differenzen der Temp.-Koeff. bei fester u. fl. Zinkelektrode zusammengestellt. Es sind 46 Legierungselektroden bei Tempp. von 333 bis 626° gemessen. Das Zustandsdiagramm, das aus dem Verlauf der Potentiale hergeleitet ist, ist mit dem von BAUER u. HANSEN bis auf die Neigung der γ-Phase ident. Die Umwandlungswärmen der β- u. δ-Phasen sind berechnet. Der Aktivitätskoeff. des Zn in der η-Phase wird innerhalb der Vers.-Fehler gleich der Einheit gefunden. Die ε-Phase ist ungeordnet, während die γ-Phase bei der Zus. Cu_5Zn_8 geordnet ist. Es sind die Kurven angegeben, wie der Temp.-Koeff. verlaufen würde, wenn keine Atome dieser Phase fehlplaziert wären. Aus der experimentellen Kurve wird die Unordnungsentropie berechnet, d. h. die Entropie, die von den fehlplazierten Atomen herrührt. Die Unordnung des γ-Messings ist etwa ebenso groß wie die von γ-Cd_3Ag_5. Für die β-Phase wird eine geordnete Struktur sowohl oberhalb wie unterhalb der β-Messingumwandlung angenommen. Für eine solche Legierung von der genauen Zus. CuZn wird ein Unordnungsgrad von 1% geschätzt. Die Schmelzwärme des Zn ist zu 28,4 cal/g angegeben. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164.** 428—38. Juni 1933. Kopenhagen, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) GAEDE.

A. J. Allmand und **L. J. Burrage**, *Eine thermodynamische Untersuchung von Systemen des Typus $PbCl_2$—RCl—H_2O bei 25°.* II. (I. vgl. C. **1928.** I. 302.) Es werden neue EK-Messungen mit der Zelle Pb-Amalgam/$PbCl_2$ + KCl/Ag + AgCl bei 25° mitgeteilt u. zur Unters. des Systems $PbCl_2$—KCl—H_2O ausgewertet. Für den Tripel-

punkt $PbCl_2$—2 $PbCl_2 \cdot KCl$—Lsg. scheint sich die neue Zus. 2,7 g $PbCl_2$, 59 g KCl, 1000 g W. mit 0,4837 V als wahrscheinlichste zu ergeben. Die Isodynen von $PbCl_2$, KCl u. H_2O werden näher untersucht. (Trans. Faraday Soc. **29**. 679—89. Juni 1933. London, Kings College.) R. K. Müller.

Ernst Jänecke, *Über das System Methylalkohol-Isobutylalkohol-Wasser.* Gemeinsam mit **Klippel**. (Vgl. Mueller, Pugsley u. Ferguson, C. **1931**. II. 2591.) Es werden die bisherigen Unterss. der binären Systeme, die dem ternären System Methylalkohol-Isobutylalkohol-W. zugehören, angegeben u. einige neu aufgenommene Punkte sowie die Brechungsexponenten tabellar. wiedergegeben. Besonders untersucht wird für Isobutylalkohol-W., die Entmischung im fl. Zustand zeigen, das System: Fl.-Fl.-Gas. Die Dampfdruckkurve läßt sich hierfür durch die Formel

$$\log p = -(3777{,}5/T) - 9{,}6148 \log T + 37{,}9111$$

darstellen. Es wird die Zus. des Dampfes, der sich mit den sich beschränkt mischenden Fll. im Gleichgewicht befindet, festgestellt, wobei zunächst für den Dampf das Mischungsverhältnis der Bestandteile beim Gleichgewicht mit beiden Fll. bestimmt wird u. weiter die Zus. des Dampfes, der beim Sieden mit nur einer Fl. im Gleichgewicht ist. Die Vers.-Methoden sind beschrieben. Aus den erhaltenen Beziehungen in der Zus. des Dampfes beim Sieden der beiden Fll. läßt sich auch für andere Drucke das Verh. angeben. Bei Drucksteigerung wandert die Zus. des Dampfes nach der Isobutylseite hin. Bei 3000 mm Druck ist die niedrigste Siedetemp. nicht die, bei der die beiden Fll. sieden, sondern es gibt eine isobutylalkoholreichere Fl. mit einer einheitlichen minimalen Siedetemp. Daraus folgt, daß sich bei Überschreiten der krit. Temp. das Sieden einheitlicher Fl.-Gemische mit minimalem Kp. ergibt. Die Entmischungstempp. des ternären Systems sind bestimmt u. tabellar. u. graph. wiedergegeben. Es wird dabei außer von reinem W. von Gemischen mit 5,21; 9,7; 16,05; 20,2 u. 25,03% Methylalkohol ausgegangen u. eine bestimmte Menge Isobutylalkohol zugesetzt. Es sind die Entmischungsisothermen gezeichnet. Gemische mit hohem W.-Geh. zeigen bis zu einem Geh. von 13% Isobutylalkohol eine Trübung in dem Temp.-Intervall wie die methylalkoholfreien W.-Isobutylalkoholgemische. Es findet Entmischung der gleichen Mischung oberhalb u. unterhalb bestimmter Tempp. statt. Sonst wächst das Entmischungsgebiet mit sinkender Temp. Es wird die krit. Kurve dargestellt, die die Gemische angibt, die bei den zugehörigen Tempp. gerade keine Bldg. zweier Fll. mehr zeigen. Sie ist für 0, 20 u. 25° durch Feststellung der D.D. u. Brechungsexponenten der zusammengehörigen Fl. u. der daraus sich ergebenden Zus. der Fll. bestimmt worden. Beim Mischen findet Kontraktion statt, denn die gefundenen D.D. sind etwas größer, als sich nach der Mischungsregel errechnen läßt. Die zugehörigen Gemische von Fl. u. Dampf des ternären Systems beim Sieden unter Atmosphärendruck sind graph. dargestellt. Ferner ist eine perspektiv. Darst. der Fl.-Fläche beim Sieden unter Atmosphärendruck sowie des Entmischungsgebietes gegeben, ebenso eine perspektiv. Darst. der Dampffläche beim Sieden unter Atmosphärendruck. Außerdem ist das Sieden sich entmischender Fll. graph. wiedergegeben u. besprochen. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 401—16. Juni 1933. Oppau, Forschungslab. d. I. G. Farbenindustrie.) Gaede.

Horacio Damianovich, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen der Aktivierungsenergie der Moleküle und den isokinetischen Temperaturen.* (Vgl. C. **1930**. I. 162.) Es wird auf Grund energet. Betrachtungen gezeigt, daß — bei Fehlen beschleunigender Faktoren u. in Fällen, wo die Gleichung von van't Hoff-Arrhenius anwendbar ist — die Aktivierungsenergien der Moll. näherungsweise den absol. Tempp. proportional sind. Bei isothermen Umwandlungen verhalten sich die Aktivierungsenergien wie die Logarithmen der umgekehrten Rk.-Geschwindigkeitskonstanten, bei monomolekularen Umwandlungen proportional der mittleren Lebensdauer der Moll. Diese Beziehungen werden mit den Daten der Umwandlung von N_2O, HJ u. Cl_2O belegt u. zur Berechnung der Aktivierungsenergien u. des Einflusses von Beschleunigern benutzt. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 15—29. 1930.) R. K. Müller.

S. E. Bresler, W. W. Druschinin und **D. L. Talmud**, *Über zweidimensionale Reaktionen.* I. Unter „zweidimensionaler Rk." verstehen Vff. einen chem. Prozeß, der sich zwischen unl., oberflächenakt. Moll. in einer Adsorptionsschicht abspielt. Als Beispiel werden folgende 2 Rkk. untersucht:

$$C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{13}H_{27}COOH \rightleftharpoons C_{15}H_{31}CH_2OOCH_{27}C_{13} + H_2O \quad \text{u.}$$
$$2\,C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{15}H_{31}CHO \rightleftharpoons (C_{15}H_{31}CH_2O)_2HCC_{15}H_{31} + H_2O.$$

In beiden Fällen sind sowohl die reagierenden Stoffe als auch die Reaktionsprodd. in *W.* unl. Man läßt daher die Rk. auf der Oberfläche von *W.* vor sich gehen. Zur

messenden Verfolgung des chem. Vorganges wird die Oberflächenspannung mittels der LANGMUIRschen Waage gemessen. Als Ergebnis eines Vers. erhält man die Oberflächenspannungs-Zeitkurve in Abhängigkeit von den Anfangskonzz. Je höher die Anfangsoberflächenspannungen, desto schneller fällt die Oberflächenspannung mit der Zeit ab. In allen Fällen wird ein Zustand zeitunabhängiger Oberflächenspannung erreicht. Zur Ergänzung der Verss. wird vor u. nach der Rk. die Oberflächen-Oberflächenspannungskurve aufgenommen. Unter der Annahme, daß die von einem Mol. besetzte Fläche sich während der Rk. nicht ändert, ergibt sich, daß die Mol.-Zahl auf der Oberfläche während der Rk. abnimmt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 389—92. 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Labor. für Oberflächenerscheinungen.) EITZ.

Adolf Parts, *Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen" von A. v. Kiss.* (Vgl. C. **1932**. II. 825.) Es ist nicht einzusehen, wie eine konsequente Veränderung der Konz. der Rk.-Teilnehmer die Geschwindigkeitskonstanten unregelmäßig beeinflussen soll. Die Behauptung, daß die Neutralsalzregel von GRUBE u. SCHMID in den Lsgg. von 2-n. Salzzusätzen an ungültig ist, ist nicht aufgestellt worden. Andrerseits läßt sich aber aus Werten der Arbeit von v. KISS durch Rechnung feststellen, daß die Regel nicht gelten kann. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 439—41. Juni 1933.) GAEDE.

Robt. C. Brimley, *Die Geschwindigkeit der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.* Vf. weist darauf hin, daß bei der Absorption von CO_2 durch W. u. wss. NaOH das „Alter der Oberfläche" eine maßgebende Rolle spielt, d. h. daß die geringe Absorptionsgeschwindigkeit auf langsame Diffusion durch die Fl.-Oberfläche zurückzuführen ist. Zu demselben Schluß führen auch Unterss. von DIRKEN u. MOOK (C. **1930**. I. 3572), aus deren Absorptionsmessungen sich die Diffusionskonstante berechnen läßt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 472—73. 2/6. 1933. Cambridge.) R. K. MÜLLER.

F. Bourion und **O. Hun**, *Kryoskopische Bestimmung der völligen Hydratation der Natriumchloridionen.* (Vgl. C. **1933**. I. 2639; vgl. auch C. **1930**. I. 2370.) Es wird mittels kryoskop. Messungen die Hydratation der NaCl-Ionen bestimmt. Für NaCl in 1-molarer Lsg. wird $NaCl \cdot 13{,}2\ H_2O$ gefunden, in 0,5-molarer Lsg. $NaCl \cdot 15{,}6\ H_2O$. Es sind also die Na-Ionen viel stärker hydratisiert als die K-Ionen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1489—91. 15/5. 1933.) GAEDE.

Luigi Rolla, Lezioni di chimica generale e inorganica. Firenze: Parenti di G. 1933. (422 S.) L. 70.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

K. Kuhn, *Die Entdeckung des positiven Elektrons.* Allgemeinverständlicher Bericht. (Umschau Wiss. Techn. **37**. 377—79. 13/5. 1933.) G. SCHMIDT.

L. Brillouin, *Die sich erhaltenden Felder und die metallischen Elektronen.* III. (II. vgl. C. **1933**. I. 2647.) Vf. gibt eine Methode zur Lsg. von Problemen großer Störung an. Sie gestattet das Problem der freien Elektronen in Metallen zu lösen. Trotz einiger erforderlicher Korrekturen in der angenäherten Formel bleiben alle Schlüsse ungeändert. Der mögliche Fehler in der Formel ist in der Größenordnung der kinet. Energie eines freien Elektrons im Metall. (J. Physique Radium [7] **4**. 1—9. Januar 1933. Paris.) G. SCHMIDT.

Walter Glaser, *Über geometrisch-optische Abbildung durch Elektronenstrahlen.* Die Elektronenbewegung in einem elektromagnet. Feld läßt sich als opt. Strahlengang in einem inhomogenen, anisotropen Medium beschreiben unter Einführung eines das Medium charakterisierenden Brechungsindex. Mit den Rechenverff. der geometr. Optik werden die Abbildungsgleichungen für Elektronen im zentralsymm. magnet. Feld hergeleitet. Auch der allgemeine ABBEsche Sinussatz wird auf Elektronenstrahlen ausgedehnt. (Z. Physik **80**. 451—64. 6/2. 1933. Prag, Inst. f. theoret. Phys.) RUPP.

Walter Glaser, *Zur geometrischen Elektronenoptik des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes.* Mit Hilfe einer früher abgeleiteten Formel (vgl. vorst. Ref.) für den Brechungsexponenten des allgemeinen elektromagnet. Feldes werden die Differentialgleichungen für die Bewegung von Elektronenstrahlen in axialsymm. Feldern aufgestellt u. Lsgg. für den Verlauf der Elektronenbahnen in elektr. u. magnet. Feldern angegeben. Es wird gezeigt, daß an elektronenopt. Instrumenten Bildfehler in gleicher Weise auftreten wie in der geometr. Optik, wie Aberration, Koma, Bildwölbung,

Astigmatismus u. Verzeichnung. Dazu kommt noch als spezieller Bildfaktor des elektromagnet. Feldes die Bildzerdrehung. (Z. Physik **81**. 647—86. 7/4. 1933.) Rupp.

W. F. G. Swann und **W. E. Danforth**, *Eine Linse für Höhenstrahlelektronen.* Um die Elektronen der Höhenstrahlung zu konzentrieren, wird vorgeschlagen, zwei konzentr. Röhren zu verwenden, zwischen denen ein elektr. Feld anliegt. An den Röhrenenden befinden sich Zählrohre. Ein Elektron wird dann unter der abbildenden Wrkg. des elektr. Feldes sowohl bei Eintritt wie bei Austritt aus dem Röhrensystem gezählt. Bei einem Feld von 15000 V/cm sind Röhren von 30 m Länge erforderlich. (Physic. Rev. [2] **43**. 778. 1/5. 1933.) Rupp.

N. Thon, *Neutron, Proton und Positron.* Nach der allgemeinen Auffassung über das Neutron als ein Aggregat aus einem Proton u. einem Elektron müßte eine starke Tendenz der H-Atome bestehen, sich spontan in Neutronen zu verwandeln, was zur Folge haben würde, daß die Anzahl der Neutronen bedeutend größer sein müßte als bis jetzt angenommen wurde. Nach der Auffassung des Vfs. wird das Proton als ein Aggregat aus einem Neutron u. einem Positron betrachtet. Somit erscheint das Neutron als ein Elementarteilchen ohne elektr. Ladungen. Das Proton würde demnach die Fähigkeit besitzen, in ein Neutron u. ein Positron zu dissoziieren. Die sehr geringe Anzahl der beobachteten Neutronen u. Positronen kann nach dieser Annahme durch die Tatsache erklärt werden, daß die Dissoziation des Protons einen großen Energiebetrag erfordert u. keineswegs spontan erfolgt. (Nature, London **131**. 878. 17/6. 1933. Paris, Inst. de Chemie.) G. Schmidt.

Irène Curie und **F. Joliot**, *Experimentelle Beweise der Existenz des Neutrons.* (Vgl. C. **1932**. II. 1121.) Vff. zählen die Verss. auf, die zur Annahme des Auftretens einer Neutronenstrahlung geführt haben. Einleitend wird die geschichtliche Entw. der Annahme eines Teilchens mit der Ladung 0 gegeben. (Nernst [1903], Bragg, Mendelejew, Lenard.) Vff. haben zum Nachweis der Strahlung, die bei Einw. der α-Strahlen von Po auf leichte Elemente entsteht, mit der Ionisationsmethode gearbeitet. Dabei wurde das große Durchdringungsvermögen der Po + Be- u. der Po + B-Strahlung festgestellt. Die Po + Li-Strahlung wird dagegen stärker absorbiert. Werden H_2-haltige Substanzen in den Strahlengang zwischen Po + Be-Quelle u. der Ionisationskammer gebracht, so werden Protonen erzeugt, die den Ionisationsstrom wesentlich erhöhen. Die maximalen Reichweiten der Protonen sind zu 28 cm Luftäquivalent im Falle von Po + Be u. zu 10 cm Luftäquivalent für Po + B bestimmt worden. Aus der Absorption der Po + Be-Strahlung in verschiedenen Elementen kann geschlossen werden, daß alle Atomkerne emittiert werden können; die den Kernen übertragene Energie ist um so größer, je kleiner ihre M. ist. Wilson-Aufnahmen haben außerdem das Auftreten von zahlreichen Elektronenbahnen gezeigt, deren Energien bis zu 10^7 e. V. betragen. Aus dem Vergleich der Absorption der Po + Li-Strahlung u. der γ-Strahlung des Po in leichten Elementen kann geschlossen werden, daß unabhängig von den Gesetzen des elast. Stoßes die Po + Li-Strahlung keine γ- oder Elektronenstrahlung, sondern eine Neutronenstrahlung ist. Anschließend werden Verss. über die Komplexität der von Po + Be emittierten Strahlung ausgeführt. Um die relative Wirksamkeit der Neutronen u. der γ-Strahlen festzustellen, werden bei den Absorptionsmessungen der Po + Be-Strahlung verschiedene Füllgase der Ionisationskammer benutzt. Aus den bisherigen Unterss. kann angenommen werden, daß sich die in Be u. B angeregte Strahlung aus einer γ-Strahlung u. einer Neutronenstrahlung zusammensetzt. Die γ-Strahlung besitzt eine größere Quantenenergie als die γ-Strahlung der Radioelemente. Zur Best. der Absorptionskurve durch die Po + Be-Strahlung emittierter Protonen wird ein System von 2 Ionisationskammern benutzt. Die Po + Be-Quelle befindet sich zwischen beiden Kammern, so daß sich die Ionisationsströme kompensieren. Zur Erzeugung der Protonen wird vor einer Kammer eine Paraffinschicht angebracht. Die Absorptionsmessungen der H-Strahlen zeigen das Auftreten von 2 Neutronengruppen mit Energien von $7{,}8 \cdot 10^6$ e. V. u. $4{,}5 \cdot 10^6$ e. V. an. Die Existenz einer 3. Gruppe mit einer Energie von $5 \cdot 10^6$ e. V. ist wahrscheinlich. Die Neutronen rufen beim Durchgang durch Materie keine merkliche Ionisation hervor. Nähert sich das Neutron einem Atomkern in hinreichend kleiner Entfernung u. wird durch elast. Stoß genügend Energie dem Atomkern übertragen, so wird dieser in Bewegung gesetzt. Das Neutron setzt, mehr oder weniger abgelenkt, seine Bahn fort, bis es einem neuen Atomkern begegnet. Diese Stöße sind wegen des geringen Wirkungsradius des Neutrons sehr selten. Die Absorption eines Neutronenbündels setzt sich aus zwei Teilen zusammen, u. zwar aus der wahren Absorption durch Kern-

zusammenstöße u. aus der Diffusion, die das Neutron nach dem Kernzusammenstoß erleidet. Die leichten Elemente erzeugen eine viel stärkere Massenabsorption als die schweren Elemente. Durch diese Erscheinung unterscheidet sich die Neutronenstrahlung von den anderen durchdringenden Strahlungen. (J. Physique Radium [7] 4. 21—33. Jan. 1933. Paris, Institut du Radium.) G. Schmidt.

W. Wessel, *Über den Elektronenspin und die Theorie des Neutrons.* Vf. untersucht den Einfluß der aus Gründen der Quantenelektrodynamik vorgeschlagenen Erklärung der Diracschen Gleichung durch ein Spinpotential auf die Wasserstoffeinstruktur. Der ergänzende Term stimmt bis zu der erforderlichen Näherung mit dem nach Schrödingers Definition ungeraden Anteil des Coulombschen Potential überein. Daraus folgt, daß die Feinstruktur ungestört bleibt. Das Zusatzglied gibt das Auftreten einer Reihe von sonst verbotenen Eigenfunktionen frei, die Zustände des Elektrons in unmittelbarer Nähe ($\cong 10^{-13}$ cm) des Kerns darstellen. Es wird versucht, sie mit dem Neutron in Verb. zu setzen. Die zugehörige Ladungsverteilung hat auf kurze Entfernungen ein Potential von Dipolcharakter. Neben dem Massendefekt wird durch Abschätzung der Stoßradius der Neutronen gerade in der beobachteten Größenordnung erhalten. (Z. Physik **82**. 415—44. 15/5. 1933. Coimbra, Univ.) G. Schmidt.

Gerhard Kirsch und **Robert Trattner**, *Atomzertrümmerung unter Neutronenemission.* (Vgl. C. **1933**. I. 2912.) Unterss. mit der repetierenden Wilson-Kammer lassen eindeutig erkennen, daß viele als Absorber verwendete Elemente unter der α-Bestrahlung aus dem Po in geringem Ausmaße eine Sekundärstrahlung abgeben, die ebenso wie die Strahlung aus Be u. B fähig ist, tert. schwere Korpuskularstrahlen zu erzeugen. Es wird eine Anzahl von Elementen systemat. auf derartige Effekte untersucht, indem auf das Deckblatt der Expansionskammer die zu bestrahlende Substanz u. auf diese das mit Po aktivierte Pd-Scheibchen mit der akt. Seite nach unten gelegt wird. Bei folgenden Elementen wurde die Anzahl der Tertiärteilchen pro Zeiteinheit bestimmt: Li, Be, B, C, N, Mg, Al, S, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Ag, Sn, W, Pt, Au u. Pb. Zur Steigerung der Effekte wird der halbe Umfang der zylindr. Seitenwand der Kammer außen mit einem 3 mm dicken Pb-Blech als Streukörper bekleidet. Bei manchen Elementen (C, Mg, Al, Pd) hatte dieses eine zum Teil beträchtliche Erhöhung des Effektes durch rückdiffundierende Neutronen zur Folge, bei anderen (N, Zn) war diese Maßregel wirkungslos, was auf wesentliche Unterschiede in den vorkommenden Geschwindigkeiten der Neutronen schließen läßt. Mit der Geigerschen Zählkammer, deren Innenwände mit Paraffin bedeckt waren, wurde die Absorbierbarkeit der Pd-Strahlung untersucht, woraus sich ergab, daß diese Strahlung in der Hauptsache weicher als die Hauptmenge der Be-Strahlung ist. Zusammenfassend haben die Verss. ergeben, daß B rund den zehnfachen, Be nahezu den hundertfachen Effekt der übrigen Elemente, incl. Li, liefert. Elemente mit der geringsten Neutronenemission zeigten die größten u. deutlichsten Effekte bei der Zertrümmerung mittels Be-Neutronen. Die Schwierigkeiten der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus bei der Atomzertrümmerung unter Neutronenemission werden besprochen. (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. II a. **142**. 71—74. 1933. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) G. Schmidt.

Gerhard Kirsch, *Atomzertrümmerung unter Neutronenemission.* In Fortsetzung der Verss. des Vf. (vgl. vorst. Ref.) über die Atomzertrümmerung unter Neutronenemission bei einer großen Reihe von Elementen wurden folgende 4 Elemente mit dem Röhrenelektrometer geprüft: *Mg, Ni, Cu* u. *Pb.* Die Neutronen hatten dabei im Falle des Röhrenelektrometers bis zum Ort der Tertiärstrahlenerzeugung mindestens 1 mm Messing u. eine etwas dünnere Paraffinschicht zu durchsetzen. Die Zahl der nach dieser Methode beobachteten Tertiärprotonen liegt wesentlich höher als die mit der Wilson-Kammer erhaltenen. Vorläufige Beobachtungen nach der Scintillationsmethode mit RaC als Primärstrahlenquelle deuten auf große Erhöhung der Ausbeute mit wachsender α-Teilchengeschwindigkeit hin. (Naturwiss. **21**. 332. 5/5. 1933.) G. Schmidt.

L. W. Mc Keehan, *Die Erhaltung der Energie und der Zerfall von Ra E.* Wegen der β-Emission beim Zerfall des RaE wurde von Bohr die Gültigkeit des Energieerhaltungsgesetzes beim Zerfallsprozeß angezweifelt. Vf. zeigt, daß man dieser Schwierigkeit entgehen kann, wenn man die Instabilität eines außerhalb des Kerns befindlichen Elektrons für die Einleitung des β-Zerfalls verantwortlich macht (ähnlich wie Wolff, Physik. Z. **16** [1915]. 416). (Physic. Rev. [2] **38**. 2292—93. 1931. Yale Univ., Sloane Physics Lab.) Skaliks.

L. Meitner und **K. Philipp**, *Die Anregung positiver Elektronen durch γ-Strahlen von ThC″.* Im Anschluß an die Verss. der Vff. (C. **1933**. I. 3677) über den Nachw. von positiven Elektronen, die in Verb. mit den in Be angeregten Neutronen u. γ-Strahlen auftreten, ist untersucht worden, ob etwa auch bei γ-strahlenden Substanzen solche Elektronen ausgelöst werden. Nach der Diracschen Theorie ist zu erwarten, daß die Auslösung positiver Elektronen durch γ-Strahlen nur dann stattfinden kann, wenn die Energie der γ-Strahlen größer als $1{,}02 \cdot 10^6$ Volt ist. Zu den Verss. wurde als Strahlenquelle ein ganz schwaches ThB + C + C″-Präparat benutzt, das in einen 1 cm dicken Pb-Zylinder eingeführt wurde, so daß im wesentlichen nur die harte γ-Strahlung des ThC″ von $2{,}6 \cdot 10^6$ Volt Energie wirksam war. Auf etwa 160 Wilson-Aufnahmen im Magnetfeld wurden neben den vom Pb-Zylinder ausgehenden negativen Elektronen auch 9 schnelle positive beobachtet. Die Ausmessung der Krümmung der 2 schnellsten dieser Elektronen ergab für die Energie den Wert von 1,62 bzw. $1{,}82 \cdot 10^6$ Volt ± 15%. Nach der Diracschen Theorie für störungsfreie Elektronen ist eine maximale Energie von $1{,}63 \cdot 10^6$ Volt zu erwarten. Die Entstehung der beobachteten positiven Elektronen beruht auf der Wechselwrkg. der energiereichen γ-Strahlung mit den Atomkernen des Pb. Durch die vorliegenden Verss. wird eindeutig bewiesen, daß jedenfalls schon γ-Strahlen von $2{,}6 \cdot 10^6$ Volt Energie positive Elektronen zu erzeugen vermögen. (Naturwiss. **21**. 468. 16/6. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) G. Schmidt.

J. H. J. Poole, *Radioaktivität von Samarium und die Bildung der Hibernium-Höfe.* Die Verss. von Hevesy u. Pahl (C. **1933**. I. 3874) über die Best. der Reichweite der α-Strahlung von Sm lieferten Ergebnisse, die mit der Jolyschen Arbeit C. **1923**. II. 897 über die sogenannten Hiberniumhöfe übereinstimmten. Letzterer fand für das Luftäquivalent des Radius eines Hiberniumhofes 1,15 cm, was mit der Reichweite des Sm-α-Strahles von 1,1 cm verglichen werden kann. Wird die Erzeugung eines Hofes seit Entstehung der Erde durch α-Strahlung unter der Voraussetzung eines Sm-Kernes von einer Größe, die in dem Hiberniumhof beobachtet wurde, betrachtet, so treten gewisse Schwierigkeiten auf. Der Radius eines Hiberniumhofes ist $5 \cdot 10^{-4}$ cm mit einem Zentralkern von $3 \cdot 10^{-5}$ cm Radius. Wenn dieser Kern eine reine Sm-Kugel ist, würde seine M. $8{,}7 \cdot 10^{-13}$ g betragen. Unter Benutzung des Hevesy u. Pahlschen Wertes für die Anzahl der α-Strahlen pro g Sm (75 α-Teilchen pro g pro Sek.) würde diese Kugel $2 \cdot 10^{-3}$ α-Teilchen pro Jahr emittieren. Wird für das Alter der Erde 10^9 Jahre angenommen, so gelangt man zu einer Gesamtzahl von α-Teilchen von $4{,}0 \cdot 10^{15}$ pro ccm. Quantitative Messungen über die Wrkg. der α-Strahlen auf sehr undurchsichtige Ytterby-Glimmer liegen nicht vor, dagegen zeigen Verss. an Ballyellenglimmer, daß $2 \cdot 10^{16}$ α-Teilchen pro ccm erforderlich sind, um eine Verfärbung, die einem schwachen positiven Hof in diesem Material entspricht, hervorzurufen. Unter der Annahme, daß die Hiberniumhöfe vom Sm herrühren, muß geschlossen werden, daß entweder der Ytterbyglimmer besonders empfindlich für die α-Strahlung ist, oder daß einige Umkehrungen u. Verstärkungen der Höfe durch therm. oder chem. Effekte im Laufe der Zeit hervorgerufen worden sind. Vf. neigt zur letzten Annahme, da ähnliche Verstärkungen der positiven Höfe beim Erhitzen auf eine bestimmte Temp. beobachtet worden sind. (Nature, London **131**. 654—55. 6/5. 1933. Dublin, Trinity College.) G. Schmidt.

G. v. Hevesy, **M. Pahl** und **R. Hosemann**, *Die Radioaktivität des Samariums.* Bei der Unters. der Radioaktivität der seltenen Erden wurde mit dem Nachbarelement der noch unbekannten seltenen Erde der Ordnungszahl 61, nämlich dem Sm (62) begonnen. Die Messungen wurden dann auf alle übrigen seltenen Erden mit der Ausnahme des Thuliums (69) ausgedehnt. Da von den meisten seltenen Erden nur kleine Substanzmengen zur Verfügung standen, wurde zunächst mit dem Spitzenzähler gearbeitet. Zu den Spitzenzählermessungen wurden die Substanzen erst möglichst fein gepulvert, dann eine Schicht von 0,5 mm Dicke auf eine Unterlage ausgebreitet, die Oberfläche plattgedrückt u. so nahe als möglich an die dünne Stirnfolie des Zählers gebracht. Bei einigen Verss. wurde die zu messende Substanz in den Zähler gelegt. Die zur Messung verwendeten Sm-Präparate lagen in Form von Oxyd oder Octohydrosulfat vor. Alle Präparate zeigten innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Aktivität, woraus geschlossen werden konnte, daß die gemessene Aktivität nicht einer zufällig vorhandenen radioakt. Verunreinigung zuzuschreiben ist. Um zu prüfen, ob die Aktivität des Sm nicht von der Ggw. einer bekannten radioakt. Substanz im Präparat herrühren

kann, wurden folgende chem. Unterss. mit dem Sm angestellt. 1. Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ u. Ausfällen von $BaSO_4$, um das Ra u. seine Isotope zu entfernen. 2. Zusatz von $Zr_2O_3 \cdot (NO_3)_2$ u. Ausfällen von $Zr(JO_3)_2$ bzw. $Zr(PO_3)_2$, um das Th u. seine Isotope, sowie das Pa u. seine Isotope zu entfernen. 3. Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ u. Ausfällen von PbS, um die Isotope des Pb u. Bi zu entfernen. Diese Messungen haben ergeben, daß die Aktivität des Sm innerhalb der Versuchsfehler proportional dem Sm-Geh. ist. Messungen der Durchdringungsfähigkeit der Sm-Strahlung lieferten für die Halbwertsdicke einen Wert von 1,3 μ Al. Von bisher bekannten Strahlen hat allein die β-Strahlung des RaD ein so geringes Durchdringungsvermögen. Die Best. der Reichweite der Sm-Strahlung erfolgte mit einem App., der im wesentlichen aus einem Zählrohr mit durchlöcherter Wand besteht. Konzentr. um das Zählrohr befindet sich ein Messingzylinder, auf dem die zu untersuchende Substanz angeschlemmt wird. Die Verss., bei denen die Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden, ergaben für die Reichweite der Sm-Strahlung denselben Wert von $1{,}13 \pm 0{,}04$ cm bei 15° u. 1 at. Zur Kontrolle der obigen Messungen ist in derselben Apparatur die Reichweite der α-Strahlung von Po zu 3,89 cm bestimmt worden. Bei der Best. der Ionisierung der Sm-Strahlung hat sich ergeben, daß die durchschnittliche Ausschlagsgröße des Elektrometers, welche die Sm-Strahlung hervorruft, innerhalb 10% der von der Po-Strahlung bewirkten war. Die Zahl der von 1 g Sm ausgesandten α-Teilchen beträgt 75 pro Sek. Daraus berechnet sich die Halbwertszeit des Sm zu 1,2 10^{12} Jahren. Die auf Grund der Geiger-Nuttal-Gamowschen Beziehung berechnete Halbwertszeit liegt zwischen 10^{12} u. 10^{14} Jahren. Der Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen berechneten Halbwertszeiten macht es wahrscheinlich, daß die Radioaktivität des Sm nicht einem nur in geringen Spuren vorhandenen Bestandteil zuzuschreiben ist. Neben der Best. der Intensität der α-Strahlung des Sm wurde beim Sm nach γ-Strahlen gesucht. Als Substanz diente Sm_2O_3. Eine Variation der Schichtdicke ergab, daß das Durchdringungsvermögen der Strahlung ähnlich ist wie das der durchdringenden γ-Strahlung des Ra. Diese Feststellung legt die Möglichkeit nahe, daß die gefundene schwache γ-Strahlung von der Anwesenheit von Spuren Ra u. Th im Sm_2O_3 herrührt. Gleichzeitig mit der Unters. des Sm wurden auch die anderen seltenen Erden auf Radioaktivität geprüft. Verschiedene Präparate zeigten zum Teil eine starke Aktivität, die jedoch auf chem. Wege entfernt werden konnte. Insgesamt ergab sich, daß von den untersuchten seltenen Erden sich keine so stark akt. wie das Sm erwies. (Z. Physik **83**, 43—54. 6/6. 1933. Freiburg i. Br., Univ.) G. Schmidt.

G. **Gamow**, *Grundzustand der Kern-α-Teilchen.* Die den α-Zerfall begleitenden γ-Strahlen rühren von dem Vorgang her, daß ein α-Teilchen den Kern mit einer Energie verläßt, die kleiner ist als die dem Grundzustand entsprechende. Der neugebildete Kern verbleibt in einem angeregten Zustand. Die relativen Intensitäten dieser Feinstrukturgruppen ergeben sich aus der Durchlässigkeit der Potentialschwelle für die einzelnen α-Teilchenenergien. Diese Intensitäten müssen schnell mit der Energie abnehmen u. werden noch weiter vermindert in den Fällen, wo die azimutale Quantenzahl des herausgeschleuderten α-Teilchens nicht 0 in den angeregten Zuständen ist. In den Fällen des n-Zerfalls, wo die azimutale Quantenzahl des α-Teilchens 0 ist, werden die langsamen Gruppen der Feinstruktur sehr schwach sein. Die Unters. der Unregelmäßigkeiten in der Veränderung der Kernradien in den verschiedenen radioakt. Familien hat ergeben, daß für gewisse Elemente die n-Gruppe der α-Teilchen eine azimutale Quantenzahl besitzt, die von 0 abweicht. Dieses gilt für RdAc, AcEm u. wahrscheinlich auch für AcC, RaC u. ThC. Aus diesem Befund geht hervor, daß die Kerne des ursprünglichen u. des neugebildeten Elementes verschiedene Spins besitzen. Für diese Fälle wird die relative Intensität einer n. Gruppe zugunsten der langsamen Gruppen beträchtlich vermindert. Bei solchen α-Umwandlungen kann die Feinstruktur viel leichter nachgewiesen werden, da die Intensitäten der langsamen Gruppen sogar größer als die der n. Gruppe sein können. Im Falle von RdAc, AcEm u. den 3 angeführten C-Prodd. sind relativ starke langsame Gruppen beobachtet worden, während für andere Elemente die Intensitäten dieser Gruppen prakt. an der Beobachtungsgrenze liegen. Aus den relativen Intensitäten der verschiedenen Feinstrukturgruppen eines bestimmten Kerns lassen sich die entsprechenden azimutalen Quantenzahlen bestimmen. Die Verss. sind noch nicht so weit gediehen, daß ein Vergleich der Energieniveaus für alle Kerne, für welche die Feinstruktur gefunden worden ist, möglich ist. Es wird auf die Gleichheit zwischen den Kernniveaus von ThC″ u. AcX hingewiesen. Diese beiden Niveausysteme unterscheiden sich voneinander nur um 40%, was in Verb.

mit der Veränderung der Radien um 20% gebracht wird. (6,6 10^{-13} u. 7,9 10^{-13} cm.) (Nature, London **131**. 618—19. 29/4. 1933. Leningrad.) G. Schmidt.

J. C. Jacobsen und **C. B. Madsen**, *Die α-Ionisation in Druckkammern.* Vff. untersuchen die Abhängigkeit der Ionisation durch α-Teilchen des Po vom Druck in einer zylindr. Ionisationskammer mit Zentralelektrode bei 900, 500 u. 300 V (vgl. Steinke u. Schindler, C. **1932**. II. 2287). Zwischen 0 u. 10 at CO_2-Druck fällt die Ionisation rasch, bei höheren Drucken langsamer ab. Wenn sich das Po auf der Zentralelektrode befindet, beträgt die Ionisation bei 10 at 5—10% des Wertes bei 1 at, wenn sich das Präparat auf der Wand befindet, nur 1%. — Bei Messungen der Höhenstrahlung in Druckionisationskammern kann also der Einfluß radioakt. Verunreinigungen vernachlässigt werden, weil die Ionisation durch α-Strahlen mit dem Druck abnimmt, während die Ionisation der Höhenstrahlung mit dem Druck steigt. (Naturwiss. **21**. 350. 12/5. 1933. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Phys.) Lorenz.

Hannes Alfvén, *Ursprung der Höhenstrahlung.* Die vorhandenen Theorien über den Ursprung der Höhenstrahlen stehen nicht im Einklang mit den letzten experimentellen Ergebnissen, die anzeigen, daß die Höhenstrahlen sehr schnelle Teilchen sind. Nach der Auffassung des Vf. befindet sich im Weltenraum eine Mischung von einfachen Atomen u. großen Teilchen. Zwischen den einfachen Atomen u. den größeren Teilchen können Zwischenwrkgg. verschiedener Art angenommen werden. I. Das einfache Atom stößt mit dem großen Teilchen zusammen; dabei findet ein Energieaustausch zwischen dem einfachen Atom u. einem der Atome des großen Teilchens statt. II. Das einfache Atom kann auch auf das ganze große Teilchen, das als ein großes Mol. betrachtet wird, einwirken. Dieses geschieht, wenn das Atom nicht direkt mit dem großen Teilchen zusammenstößt, sondern es nur in einer bestimmten Entfernung passiert. Der Energieaustausch beruht dann auf elektr. Kräften. Besitzt das große Teilchen eine M. von nur 10^{-10} g u. eine Geschwindigkeit von nur einigen km/Sek., so ist dennoch seine kinet. Energie bedeutend größer als die des einfachen Atoms. Deshalb wächst die kinet. Energie des Atoms prakt. bei jedem Zusammenstoß mit großen Teilchen, u. es ist wahrscheinlich, daß in einem genügend langen Zeitraum das Atom Energien in der Größenordnung von 10^9 oder 10^{10} e. V. erlangen kann, wie sie in der Höhenstrahlung beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der beiden möglichen Zwischenwrkgg. wird bei Darst. der Anzahl der Atome in Abhängigkeit von ihrer Energie eine exponentielle Kurve erhalten, die in Übereinstimmung mit dem Experiment ist. (Nature, London **131**. 619—20. 29/4. 1933. Uppsala, Univ.) G. Schmidt.

Paul Kunze, *Untersuchung der Ultrastrahlung in der Wilsonkammer.* (Vgl. C. **1933**. I. 3277.) Unterss. mit einer Wilson-Kammer von 164 mm Durchmesser u. 42 mm Höhe. Die Kammer befand sich in einer horizontalen eisenlosen Stromspule, die mit 1000 Amp. u. 500 V 18 400 Gauss ergab. Bei der großen Schärfe der erhaltenen Spurbilder waren Elektronenenergien von 10^9 V noch bestimmbar. Die Grenze der Meßgenauigkeit lag bei etwa 10^{10} Volt. Zuerst wird die auf die Kammerebene projizierte Richtungsverteilung der Ultrastrahlen bestimmt, indem zum Vergleich eine auf gleichen Flächeninhalt normierte $\sin^2$-Kurve wiedergegeben wird. Die Spuren verteilen sich über den ganzen Winkelbereich, fallen aber bevorzugt von oben ein. Die Meßwerte scheinen systemat. von der $\sin^2$-Kurve in der Weise abzuweichen, daß die Flanken übersteilt sind. Jedoch liegen diese Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen. Bei der Unters. der Mehrfachspuren wird zunächst die beobachtete Zahl der Spuren mit derjenigen verglichen, die man aus der bekannten Intensität in Meereshöhe zu erwarten hat. Ebenfalls durch Vergleichsbeobachtungen wird die Wahrscheinlichkeit zufälliger Mehrfachspuren berechnet. Es wird die Formel der statist. Verteilung der Spuren auf die Platten aufgestellt u. auf die beobachtete Verteilung angewandt. Für die echten Mehrfachspuren wurden 3 Entstehungsarten vorgeschlagen. 1. Auslösung von Sekundärelektronen an festen Wänden. 2. Kernexplosion u. 3. Zweierstoß zwischen Partikeln gleicher M. Für den Zweierstoß werden die Stoßgleichungen aufgestellt u. eingehend diskutiert. Für den Zweierstoß zwischen ident. Teilchen ist charakterist., daß die entstehenden Mehrfachspuren nahezu parallele Komponenten besitzen. Anschließend wird die primäre oder die Totalionisation bestimmt, je nachdem es sich um scharfe oder diffuse Ultraspuren handelt. Vf. beschränkt sich in seinen Verss. auf die scharfen Spuren, wobei die Totalionisation außer Betracht gelassen wird. Zur Auswertung der Messungen wurden 8 positive u. 2 negative Spuren mit Energien in der Nähe von 10^9 V herangezogen. Ein Gang mit der Voltgeschwindigkeit ist nicht erkennbar, ebenso fehlt auch ein Einfluß des Ladungsvorzeichens. Der auf Normalluft u. Überdeckung korr.

Wert der Primärionisation beträgt im Mittel 19 Ionennester pro cm Normalluft. Die bei 10 Korpuskeln von etwa 10^9 V Geschwindigkeit erhaltenen Werte schwanken statist. um einen Mittelwert, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß es sich um Einheitsladungen handelt. (Z. Physik **83**. 1—18. 6/6. 1933. Rostock, Physikal. Inst.) G. Schm.

Erwin Fünfer, *Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung.* Die Sekundärstrahlung beim Durchgang der kosm. Ultrastrahlung durch Schichten absorbierender Materie wird näher untersucht. Die Versuchsanordnung bestand aus 3 Zählrohren, deren Dreifachkoinzidenzen als Funktion der Dicke des über die Zählrohre gebrachten Materials bestimmt wurden. Für die Verss. wurden zwei Apparaturen hergestellt, die vollständig unabhängig voneinander arbeiteten. Für die mit einer Anordnung, die zur Messung der Sättigungskurven an Pb, Fe u. Al verwendet wurden, beobachteten Dreifachkoinzidenzen können 3 verschiedenen Sekundärprozessen (Gabelung, Mehrfachstrahl aus einem Atom, sukzessive Auslösung) einer primären Strahlung zugeschrieben werden. Die Zahl der ausgel. Sekundärstrahlen stieg mit wachsender Dicke des über dem Zählrohr liegenden Mediums zu einem Maximum an, um bei dickeren Schichten wieder abzufallen. Der Einfluß sonnenzeitlicher Schwankungen der Ultrastrahlung wird ausgeschaltet. Die in dem durchsetzten Medium ausgel. Sekundärstrahlung erreicht bei einer bestimmten Dicke (Sättigungsdicke) ihren maximalen Wert. In den vorliegenden Fällen lagen die Sättigungsdicken in Pb bei 1,6 cm, in Fe bei etwa 2,5 cm u. in Al bei etwa 7 cm. Alle drei Werte entsprechen in guter Übereinstimmung einer Wasserschicht von 18 cm Dicke. Die Intensität der Sekundärstrahlung bei der Sättigungsdicke ist für die 3 Materialien verschieden u. zwar werden in schweren Medien mehr Sekundärstrahlen ausgel. als in leichten. Aus dem Anstieg der Sättigungskurven kann näherungsweise der Absorptionskoeff. der sekundären Strahlen berechnet werden. Die gut übereinstimmenden Werte der Massenabsorptionskoeff. (etwa 0,14 qcm/g) für die 3 untersuchten Materialien deuten darauf hin, daß bei verschiedenen Absorbern wesentliche Unterschiede in der Zahl, nicht aber in der Härte der Sekundärstrahlen bestehen. Parallelverss. über die Absorption der Sekundärstrahlen aus Pb in Al ergaben, daß eine Schicht von etwa 6,5 cm Al die sekundäre Strahlung aus Pb prakt. vollkommen absorbierte. Aus dem Abfall der Kurven bei Schichtdicken, die größer als die Sättigungsdicke sind, ist im Falle von Pb geschlossen worden, daß als erregende Primärstrahlung im wesentlichen eine weiche Komponente der Ultrastrahlung in Betracht kommt. Ferner wurde festgestellt, daß durch seitlich u. unter den Zählrohren aufgestellte Pb-Platten die Zahl der Dreifachkoinzidenzen erhöht wird. Dieses Ergebnis wird als Streuung der Sekundärstrahlen in diesen Metallen gedeutet. Das Verh. der Sekundärstrahlung im Übergangsgebiet Al-Pb wurde durch Aufnahme von Intensitätskurven der zwei verschiedene Medien durchsetzenden Ultrastrahlung untersucht. Die reine Al-Kurve erreicht bei etwa 18 cm Wasseräquivalent einen Sättigungswert; werden aber nach 10 cm Al dünne Pb-Schichten eingeschaltet, so wächst die Zahl der aus der Schicht austretenden Sekundärstrahlen erheblich an. Bei einer Pb-Schicht von etwa 1 cm wird ein Maximum erreicht. Von da ab fällt die Sekundärintensität wieder stark ab. Schließlich wird mit einer Fünffach-Koinzidenzanordnung das Auftreten von Sekundärstrahlgruppen erwiesen u. ihre Häufigkeit untersucht. (Z. Physik **83**. 92 bis 103. 6/6. 1933. Tübingen.) G. Schmidt.

Wesley M. Coates, *Die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch schnelle Quecksilberionen.* Beim Auftreffen von schnellen Hg-Ionen (vgl. C. **1933**. I. 2780) auf Al, S, Mo, Ag, Sn u. Pb wurde die Entstehung weicher Röntgenstrahlen beobachtet (Härte ~2500 Volt). Verschiedene Verss. (Absorptionsmessungen in Al, Glimmer u. Luft) zeigten, daß es sich um reine Röntgenstrahlung ohne Beimischung von Korpuskularstrahlung handelt u. daß eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Wellenlängen nicht nachweisbar ist, obwohl sie nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Ferner wurde experimentell sichergestellt, daß die Röntgenstrahlen durch die Hg-Ionen u. nicht durch Elektronen erzeugt sind. Nach den Absorptionsmessungen wird aus leichten Elementen die K-Strahlung in Freiheit gesetzt. Mit Cu konnte keine Strahlung beobachtet werden, u. mit schwereren Elementen (Mo, Ag, Sn, Pb) nur eine Strahlung, die nicht für das betreffende Element, sondern für Hg charakterist. zu sein scheint (wahrscheinlich Hg M-Strahlung). Die größte Strahlungsintensität wurde mit Pb beobachtet. — Es wurden dann Verss. zur Best. der Anregungskurve gemacht; Anzeichen für Sättigung oder für Wellenlängenänderung bei Änderung der Energie der Ionen wurden nicht gefunden. — Rohe Schätzung der Ausbeute: Wenigstens 1 von 2000 Hg-Ionen der Energie $2{,}3 \cdot 10^6$ eV setzt beim Auftreffen auf Ag ein 2400-Volt-

quant in Freiheit. (Physic. Rev. [2] **43**. 837. 15/5. 1933. Univ. of California, Dept. of Physics, Radiat. Lab.) Skaliks.

M. Wolf, *Die Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Umgebung der L-Kanten bei den Elementen Au, Pt und Ag.* Die Messungen wurden mit Strahlungen durchgeführt, die nach der Drehkrystallmethode spektral zerlegt waren. Das experimentelle Verf. ist im Original eingehend beschrieben. Aus den gemessenen Absorptionskoeff. wird die Anzahl der Dispersionselektronen in den 3 L-Niveaus für die Elemente Au, Pt u. Ag berechnet. Es stellt sich heraus, daß, wenn man von Ag nach Au—Pt übergeht, die kontinuierliche Absorption im L_{II}-Niveau vergrößert u. diejenige im L_{III}-Niveau verringert wird. Diese Änderung geht parallel mit einer Änderung im Emissionsspektrum: von Ag nach Au u. Pt übergehend werden die L-Linien, die zu L_{II} gehören, relativ zu denjenigen des L_{III}-Niveaus schwächer. (Ann. Physik [5] **16**. 973—84. 20/4. 1933. Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijks-Univ.) Skaliks.

Hans Steps, *Totalreflexion von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten.* Es wird eine Vers.-Anordnung zur Unters. der Reflexion von Röntgenstrahlen an freien Fl.-Oberflächen beschrieben. Für die Messungen dient Cu K α-Strahlung, die nach der Methode von Ross (Differenzfilterverf., C. **1928**. II. 1063) monochromat. erhalten wird. — Zunächst werden die Oberflächen verschiedener Fll. auf ihre Abbildungseigg. untersucht. Außer Glas, das nur zum Vergleich diente, besitzen die Glycerin- u. W.-Oberfläche gute Abbildungseigg. Danach folgen $AgNO_3$- u. $CaCl_2$-Lsg. u. schließlich Hg, das gegen Erschütterungen sehr empfindlich ist. — Es wird dann das Reflexionsvermögen einiger Fll. u. Lsgg. verschiedener Konz. mit der Ionisationskammer gemessen. Die aus den gemessenen Reflexionskurven ermittelten ($\delta = 1 - n$)-Werte werden mit den nach den verschiedenen Dispersionsformeln berechneten verglichen, wobei sich Übereinstimmung bis auf einige % ergibt. (Ann. Physik [5] **16**. 949—72. 20/4. 1933. Jena, Abbeanum, Univ.-Inst. f. angew. Optik u. wiss. Mikroskopie.) Skaliks.

J. Garrido, *Grenzen der röntgenographischen Methoden bei der Untersuchung der Krystallstruktur.* Zusammenfassender Vortrag über die in der Natur der röntgenograph. Unters. liegenden u. die durch experimentelle Ungenauigkeiten bedingten Grenzen der Anwendung der röntgenograph. Methode. (An. Soc. españ. Física Quím. **31**. Nr. 303. Revista 249—63. 15/5. 1933.) R. K. Müller.

F. Regler, *Magnetismus und Krystallgitterstörungen. Röntgenographische Untersuchungen an α-Eisen.* Die Unterss. wurden in der Form ausgeführt, daß die zu untersuchende, oberflächlich abgeätzte Fe- oder Stahlprobe entweder in ein zylindr. Solenoid als Kern eingeführt wurde, oder daß dem lamellierten Fe-Kern eines Solenoids zu untersuchende dünne Plättchen aufgesetzt wurden. Das Primärstrahlbündel fiel mit der Achse des Solenoids zusammen. Rückstrahlaufnahmen: Methode der radialen Interferenzliniendicke u. der peripheren Interferenzpunktbreite (vgl. C. **1933**. II. 931). — Die einzelnen Ergebnisse der Arbeit sind in Form eines kurzen Referats schwierig wiederzugeben, es muß daher auf das Original verwiesen werden. Festgestellt wurden Veränderungen des Krystallgitters ferromagnet. Stoffe in magnet. Feldern. Diese Veränderungen sind sowohl von der Größe u. der Art der magnet. Felder, als auch von dem Spannungszustand des untersuchten Materials abhängig. Die Ursachen u. Zusammenhänge der Erscheinungen werden besprochen. (Z. Physik **82**. 337—54. 8/5. 1933. Wien, Versuchsanstalt f. röntgentechn. Materialunterss.) Skaliks.

H. Kersten und **Joseph Maas**, *Die Krystallstruktur von gefällten Kupfer-Zinnlegierungen.* Wenn Sn zu einer verd., h., wss. 1%ig. Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ gegeben wird, die im Liter weniger als 12 ccm konz. H_2SO_4 enthält, dann fällt eine Legierung aus, deren Zus. u. Krystallstruktur der aus Schmelze erhaltenen Cu_3Sn-Phase entspricht. Enthält die Lsg. mehr als 20 ccm H_2SO_4 pro Liter, dann entspricht die niedergeschlagene Legierung der α-Phase des Cu-Sn-Systems (ebenfalls in Zus. u. Struktur). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1002—04. März 1933. Cincinnati [Ohio], Univ., Dept. of Physics.) Skaliks.

Charles S. Barrett, *Über die Natur der festen Lösung von Aluminium in Silber.* Zur Klärung der Frage nach der Natur der festen Lsg. von Al in Ag werden genaue röntgenograph. Unterss. u. Dichtemessungen vorgenommen. Aus 99,99%ig. Ag u. 99,97%ig. Al werden Schmelzen mit einem Geh. von 11,04 bis 22,59 Atom.-% Al hergestellt, deren Analyse die Abwesenheit von Al_2O_3 u. sonstigen Verunreinigungen ergab. Zur Homogenisierung wurden die aus den Legierungen durch Abdrehen hergestellten Stäbe eine Woche lang bei 750° geglüht u. dazwischen einmal täglich h. gehämmert u. abgeschreckt u. zuletzt nochmals 3 Stdn. bei 710 ± 5° geglüht, in W. von 15° ab-

geschreckt, abgeschliffen u. abgeätzt. Aus der Abwesenheit örtlicher Dichteschwankungen wird auf die einheitliche Zus. der Legierungen geschlossen. Um bei den Röntgenaufnahmen, die nach Sachs u. Weerts (vgl. C. **1930**. I. 2683. II. 2566) erfolgten, schärfere Interferenzen zu erhalten, wurde erneut erhitzt u. sehr langsam (40 Stdn.) abgekühlt. Im letzteren Falle ergibt sich, daß bei einem Ansteigen des Al-Geh. von 11,04 auf 17,51 At.-% der Gitterabstand sich von 4,0655 Å auf 4,0576 Å linear verringert (pro At.-% um 0,0012 Å) u. gleichzeitig die experimentell bestimmte D. linear von 9,728 auf 9,274 (pro At.-% um 0,069) zurückgeht. Die Gitterkonstante wurde bis zu einem Al-Geh. von 22,59 At.-% gemessen u. beträgt hier 4,0782 Å. Aus der guten Übereinstimmung zwischen der Röntgendichte, welche auf Grund der Theorie einer Substitution der Ag-Atome im Ag-Gitter durch Al-Atome berechnet wurde, mit der experimentell bestimmten D. wird entgegen anderen Unterss. (vgl. Phelps u. Davey, C. **1932**. I. 1753) geschlossen, daß in der festen Lsg. von Al in Ag lediglich eine Atomsubstitution erfolgt ist. Anzeichen für eine feste Lsg. anderer Art oder für die Existenz von Molekülen in der festen Lsg. sind nicht vorhanden. (Metals and Alloys **4**. 63—64. 74. Mai 1933.) R. Glauner.

J. Errera und **H. Brasseur**, *Ionenpolarisation in Krystallen.* Schon früher (C. **1932**. II. 2928) war gezeigt worden, daß die Ionenpolarisation wasserfreier Krystalle, die von den Ionenschwingungen herrührt, den Grund für den Unterschied zwischen DE. u. Quadrat des Brechungsindex (im Sichtbaren gemessen, auf $\lambda\infty$ extrapoliert) bildet. Innerhalb einer Familie ist der von den Ionen herrührende Anteil der Gesamtpolarisation antibat dem Ionenradius, Ionenabstand u. der Elektronendeformierbarkeit. Vff. untersuchen nunmehr für eine größere Reihe von orthorhomb. Carbonaten u. Sulfaten, sowie von rhomboedr. Carbonaten die Ionenpolarisation längs den Achsen. Es ergibt sich eine Möglichkeit, die Ionenschwingungen im Gitter zu lokalisieren. — An einer Reihe von Hydraten wird weiter die durch das Krystallwasser verursachte Dispersion untersucht, nämlich an Mg-, Ca-, Sr- u. Ba-Platincyanür, die 7, 5, 5 bzw. 4 Moll. H_2O enthalten. Dispersion wurde nur bei der Mg-Verb. beobachtet, u. zwar nur längs der Richtung senkrecht zu 001, das auch die Spaltfläche darstellt. Vff. führen diesen Effekt auf einen Teil des Krystallwassers zurück, das nur schwach gebunden ist. Am Anfang ist die Dispersion der Theorie gemäß von einer Absorption begleitet. Auch bei $CaSO_4 \cdot 5\,H_2O$ u. $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ scheint das W. ähnliche Wrkgg. auszulösen. (Physik. Z. **34**. 368—73. 1/5. 1933. Brüssel, Univ.) Bergmann.

S. C. Deb und **H. B. Mohanti**, *Über das erste Funkenspektrum von Tellur.* Ungefähr 90 Linien zwischen λ 2606,91 Å u. λ 7135,34 Å, die dem einfach ionisierten Te zugeschrieben werden, werden mit ihren relativen Intensitäten u. den entsprechenden Kombinationen in einer Tabelle angegeben. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 26—32. 1931—1932. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.) Patat.

M. F. Crawford und **A. M. Crooker**, *Das Kernmoment von Arsen.* Die Hyperfeinstruktur der 2-Elektronenspektra der schweren Elemente mit der Konfiguration eines s-Elektrons u. eines Elektrons anderen Typs ist zur Best. des Kernmomentes herangezogen worden. Die Linien des As IV-Spektrums λ 3216, 3190, 3109 ($4\,s\,5\,s^3\,S_1$ — $4\,s\,5\,p^3\,P_{012}{}^0$), die durch eine elektrodenlose Entladung erregt wurden, wurden mit einem Mehrfachprismenspektrographen untersucht. Es ergab sich, daß diese Linien große Hyperfeinstrukturen besaßen. Das Kernmoment von As ergab sich zu $1^1/_2\,h/2\,\pi$. Die Linie λ 3216 ($^3S_1$ — $^3P_0{}^0$) ist in der fünften Ordnung aufgel. worden u. zeigt 3 Komponenten, die in der Intensität vom Rot zum Violett abnehmen u. durch die Zwischenräume 0,907 u. 0,544 cm^{-1} voneinander getrennt sind. Die Linien λ 3190 ($^3S_1$ — $^3P_1{}^0$) u. λ 3109 ($^3S_1$ — $^3P_2{}^0$) werden nicht völlig in der fünften Ordnung aufgel., zeigen jedoch je 4 diskrete Komponenten. Das aus der Hyperfeinstruktur dieser As IV-Linien abgeleitete Kernmoment stimmt mit dem sich aus der Hyperfeinstruktur von As II ergebenden überein. Die $4\,s\,5\,p$-Konfiguration des As IV u. die $4\,p\,5\,s$-Konfiguration des As II lassen den Einfluß der Bindung auf die Kopplung erkennen. Die Kopplungsenergie zwischen den s- u. p-Elektronen wird für beide Konfigurationen als gleich angenommen. Bei diesen Unterss. wurde die Hyperfeinstruktur in mehreren nicht eingeordneten Bogenlinien beobachtet. (Nature, London **131**. 655—56. 6/5. 1933. Toronto.) G. Schmidt.

R. W. Wood, *Durchlässigkeitsbande der Alkalimetalle im Ultraviolett.* Die vom Vf. früher (C. **1933**. I. 3418) beschriebene hohe opt. Durchlässigkeit von dünnen Na- u. K-Schichten auf der inneren Oberfläche von Quarzgefäßen bei Temp. der fl. Luft wurden eingehend untersucht. Li ist weitgehend durchlässig unterhalb 1800 Å, Na bei 1900, K bei

2800, Rb bei 3100, Cs bei 4300 Å. Es wurde eine Methode entwickelt zur Herst. dauerhafter Schichten, die als Filter benutzt werden können, u. es wurden quantitative Messungen der Durchlässigkeit in den verschiedenen Spektralgegenden durchgeführt. (Physic. Rev. [2] **43**. 779—80. 1/5. 1933. Johns Hopkins Univ.) Boris Rosen.

A. N. Benson und **R. A. Sawyer**, *Fehlen einer nachweisbaren Hyperfeinstruktur in Strontium.* Mit einer Hohlkathode als Lichtquelle u. Fabry-Perot wurden ca. 40 Linien des Sr I u. Sr II in der Gegend 5600—4000 auf Hyperfeinstruktur analysiert. Weder die Sr II-Linie 4215, noch die besonders günstige Sr I-Linie 5257 ($5\,s\,4\,d^3\,D_3 - 4\,d\,5\,p\,^3P_2$) u. 5481 ($5\,s\,4\,d^3\,D_3 - 4\,d\,5\,p^3\,D_3$) zeigen eine Andeutung von Feinstruktur. Sämtliche Linien sind äußerst scharf. Es wird gefolgert, daß Sr keine Hyperfeinstruktur u. keine Isotopieverschiebung besitzt, die größer als 0,050 cm^{-1} wären. (Physic. Rev. [2] **43**. 766. 1/5. 1933. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) Boris Rosen.

William W. Watson, *Bandenspektrum des Bariumhydrids im nahen Ultrarot.* (Vgl. C. **1933**. I. 2649.) Es wurden im Ultrarot 2 neue Bandensysteme des BaH gefunden. Die intensivsten Banden des ersten Systems befinden sich bei 8924 u. 9017 Å. Dies System wird als $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ identifiziert, mit demselben unteren $^2\Sigma$-Term wie bei dem roten $^2\Pi - {}^2\Sigma$-System. Für den oberen $^2\Sigma$-Term erhält man: $B_0 = 3{,}232$, $D_0 = -1{,}323 \cdot 10^4$ u. $\gamma_0 = -4{,}84$. Die sehr große Spinverdoppelung zeigt starke Wechselwrkg. mit einem nahen, tiefen $^2\Pi$-Zustand. Dieser $^2\Pi$-Term wird als oberer Term des 2. ultraroten Bandensystems (oberhalb 10,052 Å) festgestellt. (Physic. Rev. [2] **43**. 375. 1/3. 1933. Yale Univ.) Boris Rosen.

A. Y. Eliason, *Multipletts in den Spektren von Cb III und Mo IV.* Mittels des Gesetzes der irregulären Dubletts wurden aus den bekannten Termwerten der beiden ersten Elemente der isoelektron. Reihe Yt I, Zr II, Cb III, Mo IV die Termwerte der beiden letzten Elemente abgeschätzt. Die Spektren wurden mittels eines 3-m. Konkavgitters untersucht. Fast alle Linien aus den Übergängen $^4F\,D^0$, $^4F\,F^0$, $^4F\,G^0$ ($4\,d^3 - 4\,d^2\,5p$) u. $^4F\,D^0$, $^4F\,F^0$, $^4F\,G^0$ ($4\,d^2\,5\,s - 4\,d^2\,5\,p$) in Cb III u. Mo IV konnten identifiziert werden. Termtabellen werden angegeben. (Physic. Rev. [2] **43**. 745—48. 1/5. 1933. Berkeley, Univ. of California.) Boris Rosen.

M. S. Desai, *Die Absorptionsspektra von einigen Alkalifluoriden und die Dissoziationswärme von Fluor.* Vf. findet den Beginn der Absorption, die kontinuierlich ist, für *LiF* bei λ 2160 Å, für *NaF* bei λ 2370 Å u. für *KF* bei λ 2240 Å u. berechnet nach der Formel $^1/_2\,D_{F_2} = R - (Q + L_M - L_{MF})$ die *Dissoziationswärme* des *Fluors* aus den Werten von NaF u. KF zu $D_{F_2} = 76 \pm 2$ kcal (worin R die der Absorptionsgrenze entsprechende Energie in kcal, Q die molekulare Bildungswärme u. L_M bzw. L_{MF} die Verdampfungswärme des Metalls, bzw. Fluorids ist). Für die *Verdampfungswärme* von *Li* folgt aus diesem Wert $L_{Li} = 29{,}4$ kcal pro Grammatom. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 116—18. 1931—1932. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.) Patat.

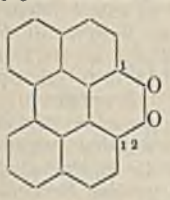
S. C. Deb und **B. Mukerjee**, *Über das Absorptionsspektrum des Calciumchloriddampfes.* $CaCl_2$ wurde in N_2 als Puffergas bei 1200° verdampft u. sein Absorptionsspektrum mit einem Leiss-Spektrographen (Spektrumlänge von λ 8000 Å bis λ 2000 Å, 22 cm) aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Unterwasserfunken zwischen Kupferelektroden. Es wurden zwei Bandensysteme gefunden, eins, das bei λ 3916,8 Å beginnt u. ein zweites, das bei λ 2850 Å beginnt u. sich bis λ 2736,6 Å erstreckt. Die beobachteten Bandenköpfe werden in einer Tabelle angeführt. Die Distanz zwischen den 2 Bandensystemen ist von der Größe $\Delta\,\nu = 10000\ cm^{-1}$, also von derselben Größenordnung wie die Distanz des metastabilen Zustandes von Ca^+ vom Grundzustande, $(4\,s^2)\,^2S_{1/2} - (3\,d^2)\,^2D_{3/2}$ 13650 cm^{-1}. Bei ungefähr λ 2640 Å setzt kontinuierliche Absorption ein. Die von Walters und Barratt (C. **1928**. I. 2052) angegebenen Banden konnten nicht beobachtet werden. Ähnliche Absorptionsspektren wurden für $SrCl_2$, $SrBr_2$ und $BaCl_2$ gefunden. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 110—15. 1931—1932. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.) Patat.

A. K. Datta und **M. N. Saha**, *Über die Absorptionsspektra von gesättigten Halogenverbindungen mehrwertiger Elemente.* Vff. untersuchten das Absorptionsspektrum von gasförmigen CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ u. $SnCl_4$. Lichtquelle war ein Unterwasserfunken zwischen Kupferelektroden. Als Spektrograph wurde ein Hilger E_3 u. ein dem Hilger E_2 entsprechender Leisssscher App. verwendet. Alle diese Tetrachloride zeigen kontinuierliche Absorption ohne eine Spur von Banden. Der Beginn der Absorption liegt bei CCl_4 bei λ 2400 Å, bei $SiCl_4$ bei λ 2800 Å, bei $TiCl_4$ bei λ 3280 Å u. bei $SnCl_4$ bei λ 3860 Å. Für CCl_4 u. $SnCl_4$ ist die der Absorptionsgrenze entsprechende Energie Q gleich dem vierten Teil der atomaren Bildungswärme R aus gasförmigem C u. Cl, also

$Q = R/4$, wonach die 4 C—Cl-Bindungen gleichwertig wären. Bei der Verallgemeinerung des Ausdruckes $Q = R/n$ (n = Wertigkeit) besonders in Hinblick auf 2-wertige Halogenide ($HgCl_2$), ergeben sich Unstimmigkeiten. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad 1. 19—25. 1931—1932. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.) Patat.

T. Iredale, *Die Absorption der Halogenderivate des Methans im nahen Ultraviolett und ihre Dissoziationsenergien.* Vf. hatte früher (C. **1932**. I. 2137) angenommen, daß die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorptionsbande des CH_3J die Dissoziationswärme in $CH_3 + J$ angibt, was neuerdings von Henrici (C. **1933**. I. 567) als nicht zwingend angesehen wird. Die damals verwendete Meckesche (C. **1930**. II. 3368) Schätzung der Anregungsenergie des vierwertigen Kohlenstoffs ist in der Tat falsch. — Setzt man die Sublimationswärme des festen C zu 150 Cal an, so ergibt sich die Energie der C—J-Bindung roh zu 40 Cal. Beide Werte sind sicher zu klein (Vaughan u. Kistiakowsky, C. **1932**. II. 2608). Wenn CH_3 konfigurativ dem Fluoratom ähnlich ist, so würde die Dissoziationswärme D von CH_3J größer als die von Chlorjod sein, etwa 52 Cal. Die „mittlere rücktreibende Kraft" $^1/_2 f_a$ von Dadieu u. Kohlrausch (C. **1931**. II. 682) läßt folgende D-Werte berechnen: J-J 36, Br-Br 46, J-Cl 50, J-CH_3 52, Cl-Cl 58.) Nimmt man als Minimum für die Energie der C-H-Bindung im Methan 102 Cal (> 101, da Methan nicht mit H-Atomen reagiert; Bonhoeffer u. Harteck, C. **1929**. I. 1536), so ergibt sich für die C-J-Bindung mindestens 52 Cal. Vf. schätzt sie zwischen 50 u. 65 Cal. — Es wird weiter der physikal. Sinn der Absorptionsgrenzen im fl. Zustand diskutiert. Dabei ergibt sich, daß es möglich sein muß, bei den Polyhalogenverbb. leichter als bei den Monohalogeniden wirkliche Absorptionsgrenzen zu finden. Vf. hat die Absorption von gasförmigem CH_2J_2 u. CHJ_3 im nahen Ultraviolett untersucht. Die Spektren sind die gleichen wie in alkoh. Lsg. (Lowry u. Sass, C. **1926**. I. 3225). Methylenjodid hat nur e i n Maximum bei 2900 Å, Jodoform deren zwei (bei 2940 u. 3450 Å). Offenbar ist der erste Schritt der Jodoformdissoziation Spaltung in CHJ_2 ($^2\Pi$?) u. J ($^2P^3/_2$). Auch bei J_3' treten solche Zwillingsmaxima auf. Zusammenfassend betont Vf., daß die Energie der C-Hal-Bindung spektroskop. noch nicht völlig sichergestellt ist. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 340—44. April 1933. Sidney, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) Bergmann.

Cheng Hua-chih und **H. Conrad-Billroth**, *Optische Untersuchungen des Perylens und seiner Derivate.* IV. *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von 1,12-Derivaten und Isomeren.* (III. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 1991.) Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum eines neu dargestellten 1,12-Perylenperoxyds u. zum Vergleich das von 1,12-Dioxyperylen, 1,12-Dibenzoyldioxyperylen, Di-p-brombenzoyl-1,12-dioxyperylen u. Di-p-methoxybenzoyl-1,12-dioxyperylen, endlich noch das 3,10-Dioxyperylen, sein Dibenzoylderiv. u. das 3,4-Dibenzoylperylen sowie das Hexahydroperylen. — Die Spektren der 1,12-Derivv. zeigen die n. zwei Bandengruppen (A an der Grenze des Sichtbaren, B bei 39000 cm^{-1}). Das 1,12-Peroxyd ist absolut unähnlich dem 1,12-Perylenchinon, dagegen ähnlich dem 1,12-Dioxyperylen u. seinen Estern. Die Peroxydgruppe hat natürlich ebensowenig eine eigene charakterist. Absorption wie Wasserstoffperoxyd. Es liegt danach sehr wahrscheinlich nebenstehendes Peroxyd vor. — Die Kurven der Dibenzoylderivv. von 1,12- u. 3,10-Dioxyperylen sind sehr ähnlich, die der freien Oxyverbb. nicht. 3,10-Dioxyperylen ähnelt vielmehr dem 3,10-Perylenchinon — womit übereinstimmt, daß 3,10-Dioxyperylen sich leichter in 3,10-Perylenchinon überführen läßt als das 1,12-Dioxyperylen, das unter denselben Bedingungen (mit Luftsauerstoff) nur bis zur Chinhydronstufe dehydriert wird. Vielleicht enthalten aber die untersuchten Lsgg. von 3,10-Dioxyperylen schon das zugehörige Chinon. — Für Hexahydroperylen haben Zinke u. Schniderschitsch Hydrierung in 1,2,3,10,11,12 angenommen (C. **1929**. I. 2981), später Zinke u. Benndorf (C. **1932**. I. 2951) in 1,2,3,7,8,9. Der opt. Befund stützt die erste Formel, die die Ähnlichkeit der Absorptionskurve mit der des Phenanthrens gut erklärt. Die Kurve des Hexahydroperylens ist nur um 2000 cm^{-1} nach dem Sichtbaren verschoben; die Intensitätsverschiedenheiten lassen sich — wie der Vergleich mit 9-Chlor-10-oxyphenanthren zeigt — auf die Substitutionsverhältnisse zurückführen. Die Formel von Zinke u. Benndorf läßt das Hexahydroperylen als Anthracenderiv. erscheinen, wofür spektroskop. kein Anhaltspunkt gegeben ist. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 333—39. April 1933.) Bergmann.



Adolf Parts und **Arnold Tudeberg**, *Die Infrarotdispersion der Kohlensäure.* Für

die durch opt. akt. Schwingungen der Atomkerne eines CO_2-Mol. hervorgerufene Infrarotdispersion wird eine Formel abgeleitet, aus der sich durch Vergleich mit den von FUCHS (C. **1928**. I. 1497) verwendeten experimentellen Daten das Dipolmoment der C—O-Bindung zu $\mu = 1{,}00 \cdot 10^{-18}$ errechnen läßt. Die Verschiebung von C-O-Kernen in Richtung der Valenzbindung bewirkt eine ca. 5-mal so große Änderung des Dipolmoments als eine solche senkrecht dazu. (An. Soc. españ. Física Quim. **31**. 319—24. 15/5. 1933. Dorpat, Madrid u. Göttingen.) R. K. MÜLLER.

Konrad von Fragstein, *Ein Beitrag zur Bestimmung des Reflexionsvermögens von Metallen im Sichtbaren und im Ultraviolett.* Vf. berechnet aus dem Brechungsquotienten u. der Absorptionskonstante nach der DRUDEschen Theorie das Reflexionsvermögen R von 8 Edelstählen für die Hg-Linien 577/79, 546 u. 435 mμ. R ist nahezu von der Wellenlänge unabhängig u. liegt zwischen 57 u. 62% für die verschiedenen Legierungen. Da sich die opt. Konstanten durch Ausbldg. einer Oberflächenschicht im Laufe der Zeit vermindern, während sich das Reflexionsvermögen nur wenig ändert, wird dieses nun direkt im KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometer bestimmt. Die so gemessenen Werte liegen durchweg 4—6% niedriger als die berechneten Werte, was möglicherweise auf eine Verminderung des Reflexionsvermögens im Laufe der Zeit zurückzuführen ist. — Nun wird nach einer lichtelektr. Methode das Reflexionsvermögen der Stähle, von Ag, Magnalium, HOCHHEIMscher Legierung, Ta, Te, Pyrit u. Bleiglanz in Ultraviolett gemessen. Bei Ag liegen die von Vf. gefundenen Werte des Reflexionsvermögens höher als die von HAGEN u. RUBENS (Ann. Physik **8** [1902]. 1). Das Reflexionsvermögen von Ag nimmt beim Liegen an feuchter Luft ab. Das Reflexionsvermögen der Stähle, das im Sichtbaren wenig von der Wellenlänge abhängt, nimmt unterhalb 400 mμ langsam ab. Auch bei der HOCHHEIMschen Legierung nimmt das Reflexionsvermögen ab, ist aber bei 250 mμ noch 80%. Das Reflexionsvermögen nimmt bei Magnalium von 85% (546 mμ) auf 44% (254 mμ) ab, bei Te bis 350 mμ wenig, dann steiler ab (von 60 auf 12%), bei Ta bis 250 mμ wenig ab ($\sim$ 40%) u. steigt dann wieder an (44% bei 235 mμ). Pyrit u. Bleiglanz zeigen ein schwach ausgeprägtes Maximum des Reflexionsvermögens bei 320 mμ. (Ann. Physik [5] **17**. 1—21. 15/5. 1933. Breslau, Univ., Physikal. Inst.) LORENZ.

Rudolf Schenck und **Hermann Pardun**, *Untersuchungen über die chemischen Systeme der Lenardphosphore.* I. Vff. gehen von der Ansicht aus, daß zwischen den, durch an sich indifferente Zusätze aktivierten Stoffen u. den LENARD-Phosphoren enge Beziehungen bestehen. Sie stellen sich die Aufgabe, den Chemismus der mit der Lichtspeicherung verbundenen reversiblen Vorgänge aufzuklären, wobei ihnen die Ähnlichkeit zwischen der Elektronenablösung durch Licht u. deren Bindung durch geeignete Atome einerseits u. elektrochem. Prozessen andererseits wegweisend ist. Im einzelnen werden zunächst die Systeme *Bi_2S_3-Erdalkalisulfid* untersucht, über die hinsichtlich der Phosphorescenz das reichste Beobachtungsmaterial vorliegt. Fraktionierter Abbau der Gemische mit H_2 u. Best. des H_2S/H_2-Gleichgewichtes ergibt, daß Bi_2S_3 in Ggw. von SrS u. besonders von BaS viel schwieriger zu entschwefeln ist als das ungemischte Präparat u. daß in den Gemischen komplexe Verbb. mit dem Anion Bi_2S_4'' entstehen. Die *Bildungswärmen* der Verbb. $Sr(Bi_2S_4)$ u. $Ba(Bi_2S_4)$ werden zu 4173 bzw. 13380 cal ermittelt. (Z. anorg. allg. Chem. **211**. 209—21. April 1933. Münster i. W., Univ., Chem. Inst.) KUTZELNIGG.

Rudolf Schenck, *Untersuchungen über die chemischen Systeme der Lenardphosphore.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. befaßt sich einerseits mit den Ausgangszuständen der Phosphore, andererseits — in der Annahme, daß die Erscheinungen der Phosphorescenz durch charakterist. chem. Stoffe, welche eine gewisse Beständigkeit besitzen, veranlaßt werden — mit den Prodd. der Lichtwrkg. — Bezüglich der Erdalkalisulfid-Bi_2S_3-Systeme ist anzunehmen, daß das durch das Licht losgelöste Elektron dem komplexen Anion Bi_2S_4'' entnommen wird. Dabei kann entweder $(Bi_2S_4)'$ oder das freie Radikal (Bi_2S_4) entstehen. Die Kationen (Ca, Sr oder Ba) können entweder in den einwertigen Zustand oder in Metallatome übergehen. Den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten entsprechen verschieden große Energiesprünge; daher sind mehrere Banden zu erwarten, was die Erfahrung bestätigt. Aus der Lage der Bandenmaxima der Ca-, Sr- u. Ba-Phosphore (α-Banden) wird die Energie eines Molarquants in Calorien berechnet. Die Differenz der erhaltenen Werte ergibt den Unterschied der Ionisierungswärmen der Erdalkalimetalle. Die Differenzen: $E_{Ca} - E_{Sr} = 3670$ cal u. $E_{Ca} - E_{Ba} = 11220$ cal stimmen mit den Bildungswärmen von $BaBi_2S_4$ u. $SrBi_2S_4$ nahe überein. Daraus ist zu schließen, daß die Rückkehr des Elektrons in die Ruhelage

zur Bldg. der Thiobismutite führt. Zum Schlusse wird auf Grund der verschiedenen möglichen Lichtrkk. eine Systematik der Phosphore entworfen. (Z. anorg. allg. Chem. **211**. 303—20. April 1933.) KUTZELNIGG.

Alfons Schloemer, *Phosphorescenz bei Gläsern.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Literaturangaben über Phosphorescenz bei Gläsern. Eigene Verss. ergaben Phosphorescenz bei Na-Silicatgläsern, die mit *Cu* oder *Cr* oder *Mn* aktiviert waren. Die Phosphorescenz trat nur nach Kathodenbestrahlung auf, nicht dagegen nach Bestrahlung mit W-Licht. Da die Konst. glasiger Phosphore sich nicht mit der Gitterbauvorstellung restlos erklären läßt, nimmt Vf. die Solvatationstheorie zu Hilfe. Er nimmt an, daß die notwendige Orientierung der Atome durch Solvatation erreicht wird. (Glastechn. Ber. **11**. 128—29. April 1933. Aachen, Techn. Hochsch., Chem. u. Elektrotechn. Inst.) RÖLL.

Fritz Weigert und **Ernst Eberius**, *Lichtempfindliche Oberflächenschichten.* III. (II. vgl. C. **1933**. II. 18.) Die weiteren Unterss. an spiegelakt. LIPPMANN-Emulsionen zeigten, daß diese ihre Rotaktivität zwar längere Zeit behalten, daß sich die feuchte Oberflächenschicht jedoch dann kaum mehr abwischen läßt. Es wurden ferner langsam getrocknete (spiegelakt.) Emulsionen nach dem Quellen in W. abgeschabt, bei 35° geschmolzen u. damit neue Platten präpariert. Die entstehende neue Oberflächenschicht war bei langsamem Trocknen wieder rot- u. spiegelakt. u. zeigte bei polarisierter Erregung Dichroismus. Nach schnellem Trocknen, Erregen u. Entwickeln entstanden keine Spiegel, dagegen war die Rotaktivität erhalten geblieben. Die rotempfindlichen Teilchen der ursprünglichen Oberflächenschicht wurden demnach durch das Umschmelzen nicht zerstört, sondern ins Innere der Schicht verlegt, wobei sie eine starke Sensibilisierung für Rot bewirken. Bei entsprechender Behandlung ursprünglich schnell getrockneter Platten zeigte die neue Schicht nach dem Umschmelzen u. langsamen Trocknen nunmehr dichroit. Spiegel, während sie nach schnellem Trocknen wieder die gleichen Eigg. wie zuvor hatte, also überhaupt nicht rot- u. spiegelakt. war. Daß die Trocknungsvorgänge für die Oberflächeneigg. verantwortlich sind, konnten Vff. auch dadurch zeigen, daß sie eine Schicht 10—20-mal anfeuchteten u. wieder rasch trockneten, wodurch neben der Allgemeinempfindlichkeit auch ihre Rotempfindlichkeit erhöht wurde u. beim Entwicklen Oberflächenspiegel entstanden. Es wurden Verss. mit verschiedenen Gelatinesorten gemacht. (Kolloid-Z. **12**. 306—10. März 1933. Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) E. WOLF.

Guido Peri, Elettroni, onde, elettricità secondo la nuova fisica nella vita moderna. Milano: U. Hoepli 1933. (XX, 617 S.) L. 70.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Kurt Sitte, *Über eine mögliche gemeinsame Ursache von Subelektronenladungen und Elektrophotophorese.* Vf. gibt einen Erklärungsvers. für die mehrfach gefundene Unterschreitung der Elementarladung an kleinen Teilchen. In Analogie zu den in der Theorie der starken Elektrolyte auftretenden Ladungsverteilungen könnten die Teilchen eine Raumladungswolke von Elektronen, Gasionen, event. auch Ionen des Probekörpermaterials um sich festhalten, die ihre Beweglichkeit scheinbar vergrößert u. so zu falschen Werten für ihre Ladung führt. Die gleiche — mit allem Vorbehalt wiedergegebene — Hypothese kann zur Deutung der Elektrophotophorese herangezogen werden; die dabei auftretenden Effekte lassen sich gut erklären. Die Prüfung der Hypothese könnte durch Messung der Fall- u. Steigzeiten in einem aus Gleich- u. Wechselfeld zusammengesetzten Felde erfolgen. Ferner müßten sämtliche Probekörper, an denen Subelektronenladungen gefunden werden, auch Elektrophotophorese zeigen. (Physik. Z. **34**. 473—78. 15/6. 1933. Prag, Physik. Inst. d. Deutsch. Univ.) ETZR.

Alfred Coehn und **Werner Ziegler**, *Über eine unipolare Form der Gleitkorona.* Das Auftreten von Gleitentladungen wurde mit Hilfe der Photographie untersucht. Beschreibung einer Methode, um eine Gleitkorona bereits bei Spannungen von 200 V zu erhalten. Bis 800 V tritt diese nur am positiven, bei höheren Spannungen an beiden Polen auf. (Z. techn. Physik **14**. 246—49. 1933. Göttingen.) KOLLATH.

Friedrich Klaiber, *Über die Zündbedingung von Niedervoltbogen und gittergesteuerten Niedervoltbogen.* Es werden die Bedingungen für die Zündung von Niedervoltbogen u. gittergesteuerten Niedervoltbogen aufgestellt u. eine Reihe leicht zugänglicher Folgerungen für gittergesteuerte Niedervoltbogen gezogen. (Physik. Z. **34**. 441—47. 1/6. 1933. Berlin, Chem.-phys. Lab. Falkenberg-Klaiber.) KOLLATH.

F. Lüdi, *Über den Mechanismus der Elektronenauslösung im Kathodenfleck einer Bogenentladung.* Vf. untersucht die verschiedenen bisherigen Theorien der Elektronenbefreiung im Kathodenfleck u. zeigt, daß sie einer strengeren Betrachtung nicht standhalten. Sodann wird der Vers. gemacht, die Elektronenbefreiung durch Stöße zweiter Art von mehrfach geladenen positiven Ionen zu erklären. (Z. Physik **82**. 815—32. 30/5. 1933. Baden. Schweiz, Phys. Lab. d. Brown-Boveri A.-G.) Kollath.

Franz Johannes Havlicek, *Rekombination von atomarem Wasserstoff beim technischen Wolframlichtbogen.* Die Wiedervereinigung des im Wolframlichtbogen von Atmosphärendruck gebildeten atomaren H wird experimentell verfolgt. Die Wiedervereinigung zeigt monomolekularen Charakter, wobei vielleicht ein ausgezeichneter Zwischenzustand eine maßgebende Rolle spielt. Die Temp.-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $\varkappa$ der Rk. läßt sich durch die Gleichung $\varkappa = 189 \cdot e^{-2040/KT}$ darstellen. Je höher also die Temp., desto größere Rk.-Geschwindigkeit der Wiedervereinigung; bei Zimmertemp. beträgt die Halbwertszeit etwa $^1/_8$ Sek. Die Frage, ob es sich vielleicht bei diesen hohen Drucken gar nicht um atomaren H als Energieträger, sondern um einen hochangeregten metastabilen Zustand des Mol. handelt, wird in den vorliegenden Unterss. offengelassen. (Helv. physica Acta **6**. 165—97. 25/5. 1933. Zürich, Phys. Inst. d. E. T. H.) Kollath.

A. Güntherschulze und **Hans Betz**, *Die Intensität der Spektrallinien in der Glimmentladung des sogenannten bunten Wasserstoffs.* Die von den Vff. als „bunter Wasserstoff" bezeichnete Modifikation wird durch die Unters. des bei der Glimmentladung ausgestrahlten Spektrums als hochgradig trockener Wasserstoff identifiziert, der Spuren von Hg-Dampf enthält. Über die Intensitätsverhältnisse in der Glimmentladung in Abhängigkeit vom Wasserdampfgeh. ergab sich hierbei folgendes: Wird Wasserstoff, der mit Hg-Dampf von Zimmertemp. gesätt. ist, durch P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst von den letzten Spuren von Wasserdampf befreit, so ändern sich die Intensitäten der Viellinien des Wasserstoffs u. der gelben Hg-Linien 5790 u. 5770 nicht wesentlich. Die Intensität von H_α steigt beim Trocknen in der ersten Kathodenschicht bei 330 Volt leicht anomalem Kathodenfall auf das Siebenfache u. wird dadurch wesentlich größer als im Glimmlicht, ein Zeichen, daß vor der Kathode die Protonen kräftig anregen. Die Intensität der grünen Hg-Linie 5461 steigt beim Trocknen u. 330 Volt Kathodenfall auf das 48-fache. Die beiden anderen Linien des Tripletts scheinen sich ebenso zu verhalten. In der Anodenglimmhaut u. in den Wasserstoffschichten verhalten sich die Intensitäten völlig anders. (Z. Physik **83**. 152—63. 14/6. 1933.) Kollath.

Carl Ramsauer, *Ein Beispiel vollständiger Analogie zwischen elektrischer und mechanischer Schwingung.* Es wird ein konsequent durchgeführtes mechan. Analogon zu einem elektr. Schwingungssystem (Kapazität, Widerstand, Selbstinduktion) angegeben. (Physik. Z. **34**. 459—61. 1/6. 1933. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) Kollath.

G. Mönch, *Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall auf Grund der Fermischen Statistik.* Es wird für ein Metall-Halbleiter-Thermoelement, für dessen Einzelteile Entartung-Nichtentartung-Entartung vorliegt, die Thermospannung berechnet. Zugrunde liegt die Annahme einer Temp.-Abhängigkeit der Elektronenkonz. im Halbleiter nach der Fermischen Statistik (vgl. Sommerfeld, C. **1928**. I. 1834). Aus der speziell für Kupferoxydul durchgeführten Rechnung, welche im wesentlichen nur das über den Halbleiter zu erstreckende Teilintegral des Gesamtpotentials enthält, ergibt sich, daß die Temp.-Abhängigkeit der Elektronenkonz. allein die Thermospannung bestimmt. Die gefundenen Beziehungen werden mit den Meßergebnissen von Vogt (C. **1931**. I. 1070) verglichen; die Übereinstimmung ist besser, als zu erwarten war. (Z. Physik **83**. 247—52. 14/6. 1933. Erlangen, Physik. Inst. d. Univ.) Etzrodt.

Herbert S. Harned und **Russell W. Ehlers**, *Die Thermodynamik wässeriger Chlorwasserstoffsäurelösungen nach Messungen der elektromotorischen Kräfte.* (Vgl. C. **1933**. I. 2370.) Es sind die EKK. der Kette H_2 | HCL (m) | AgCl | Ag für die Tempp. von 0—60° bestimmt, wobei in 4 Serien von 0—20°, von 15—35°, von 35—60° u. von 45—60° gemessen ist. Die Meßgenauigkeit zwischen 0—40° beträgt ± 0,01°, zwischen 45—60° ± 0,03°. Das Normalpotential E_0 der Ag | AgCl-Elektrode wird für die Temp. von 0—60° berechnet, wobei eine 3-Konstantengleichung benutzt wird, die die EKK. als Funktion der Temp. gibt u. mit der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wird. Es wird eine Gleichung aufgestellt, um den Aktivitätskoeff. der HCl in

wss. Lsgg. für das Temp.-Gebiet von 0—60° u. Konzz. von 0—4-mol. zu berechnen. Für den scheinbaren Ionendurchmesser „a" wird ein Wert von 4,3 Å gefunden. Ferner wird der relative partielle molare Wärmeinhalt der Säure u. daraus die relative partielle molare spezif. Wärme berechnet. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit den calorimetr. Werten. Der Temp.-Koeff. der relativen partiellen molaren spezif. Wärme wird berechnet. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2179—93. Juni 1933. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Dep. of Chem.) Gaede.

Herbert S. Harned und **Walter J. Hamer**, *Die Dissoziationskonstante des Wassers und die Dissoziation des Wassers in Kaliumchloridlösungen nach elektromotorischen Kräften der Ketten ohne Flüssigkeitskontakt.* (Vgl. C. **1931**. I. 29. **1932**. II. 2930.) Die Unterss. werden nach einer Vakuummethode mit luftfreien Lsgg. ausgeführt. Die Herst. des Materials ist beschrieben. Es werden die Ketten *A*. H_2 | KOH (m_0), KCl (m) | AgCl | Ag u. *B*. H_2 | HCl (m_0), KCl (m) | AgCl | Ag für Tempp. von 0—60° gemessen, wobei m_0 = 0,01-mol. ist u. m von 0,005—3,5-mol. variiert, u. die gefundenen Werte in Tabellen wiedergegeben. Die Dissoziationskonstante wird nach zwei Methoden bestimmt. Erstens mittels der Kette *A*. u. dem Normalpotential E_0 der Kette H_2 | HCl (m) | AgCl | Ag u. Extrapolation der nach der Gleichung:

$$E_A - E_0 + R\,T/N\,F \cdot \ln m_{Cl}/m_{OH} = (R\,T)/(N\,F) \ln (\gamma_H\,\gamma_{OH})/(a_{H_2O}) - (R\,T)/(N\,F) \ln K - (R\,T)/(N\,F) \ln \gamma_H\,\gamma_{Cl}$$

erhaltenen Kurven. Ferner wird K berechnet nach $\log K = -4787{,}3/T - 7{,}1321 \log T - 0{,}010365\,T + 22{,}801$. Die Ionisierungswärme des W. wird nach $\Delta H_i = 21{,}926 - 14{,}18212\,T - 0{,}04746\,T^2$ berechnet. Die zweite Methode benutzt die Ketten *A*. u. *B*. u. ist unabhängig von E_0. Die dadurch erhaltenen K-Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten der 1. Methode. Es wird der Aktivitätskoeff. der HCl in KCl-Lsgg. berechnet, ebenso der relative partielle molare Wärmeinhalt der HCl in KCl-Lsgg. Das Prod. der Ionenaktivitätskoeff. des W. in KCl $\gamma_H\,\gamma_{OH}/a_{H_2O}$ wird aus der oben angegebenen Gleichung bestimmt u. die Dissoziation des H_2O aus $K = (\gamma_H\,\gamma_{OH})/(a_{H_2O}) \cdot m_H\,m_{OH}$ berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2194—2206. Juni 1933. New Haven [Conn.], Yale Univ., Dep. of Chem.) Gaede.

Herbert S. Harned und **Harry R. Copson**, *Die Dissoziation des Wassers in Lithiumchloridlösungen.* Es werden nach der Methode von Harned u. Hamer (vgl. vorst. Ref.) Messungen der Dissoziation des W. in LiCl erneut aufgenommen (vgl. C. **1926**. I. 2438). Es werden die EKK. der Ketten: H_2 | LiOH (0,01), LiCl (m) | AgCl | Ag u. H_2 | HCl (0,01), LiCl (m) | AgCl | Ag bei 15, 20, 25, 30 u. 35° bestimmt, wobei m von 0,01—5-mol. variiert. Es wird daraus das Normalpotential E_0 der Ag | AgCl | Cl^--Elektroden berechnet u. gute Übereinstimmung mit den Werten von Harned u. Ehlers gefunden. Die Dissoziationskonstante des W. wird nach den beiden von Harned u. Hamer angewandten Methoden bestimmt. Es wird der Aktivitätskoeff. der HCl in LiCl-Lsgg. berechnet, ferner der Ionenaktivitätskoeff. u. die Dissoziation des W. in LiCl-Lsgg. u. der partielle molare Wärmeinhalt der HCl in LiCl-Lsgg. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2206—15. Juni 1933. New Haven [Conn.], Yale Univ., Dep. of Chem.) Gaede.

Herbert S. Harned und **Russell W. Ehlers**, *Die Dissoziationskonstante der Propionsäure von 0—60°.* Durch Messungen der Kette: H_2 | HP (m_1), NaP (m_2), NaCl (m_3) | AgCl | Ag wird die Dissoziationskonstante der Propionsäure von 0—60° in Intervallen von 5° bestimmt. Es werden Gleichungen angegeben zur Berechnung der Dissoziationskonstanten, der Dissoziationswärmen u. des Unterschiedes der spezif. Wärmen der Ionen u. der undissoziierten Moll. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2379—83. Juni 1933.) Gaede.

Alfred Schmid und **Paul Vögele**, *Die Halogenelektrode.* 5. Mitt. (4. vgl. C. **1933**. II. 344.) Vff. setzen Unterss. von Schmid u. Winkelmann (C. **1930**. II. 2615) fort. An Stelle der früher gemessenen Metallelektroden werden Halogene verwendet. Es werden für die Verss. Diffusionsgaselektroden benutzt. Es wird gezeigt, daß um so größere Stromdichten erzielbar sind, je leichter das Halogen durch die Elektrodenwand diffundieren kann, daß dagegen die Halogenausbeuten mit zunehmender D. der Kohlen zunehmen. Der zeitliche Rückgang der Leistung, der auf zunehmenden Diffusionswiderständen beruht, wird dadurch verhindert, daß man die Depolarisationssubstanz in fl. Form (fl. Br_2) mit genügendem Überdruck durch die Elektrodenwand preßt. Bei Anwendung verschiedener Elektrolyte treten in bezug auf Spannung u. Stromstärke starke Differenzen auf. Die Leistung der Zelle mit HCl ist ungefähr doppelt

so groß als die bei Anwendung von LiCl, NaCl, KCl, HNO_3, H_2SO_4. Entsprechende Messungen mit fl. Br_2 ergeben für KBr u. NaBr-Lsgg. sehr hohe Leistungen. Bei Benutzung der gleichen Kohleelektrode erreichen die Stromstärken für Br_2 nicht die Werte von dem viel weniger dichten Chlorgas. Vff. nehmen an, daß die Konz. des gel. Chlors oder Broms für Potential u. Leistung maßgebend ist. Somit handelt es sich bei derartigen Elektroden 2. Art wie bei gewöhnlichen Metallelektroden nur um die beiden Phasen: Leiter 1. u. Leiter 2. Klasse, da das gel. Halogen, phasentheoret. betrachtet, mit dem Elektrolyten ident. ist. Die Hypothese, daß ein Stoff nur dann elektrochem. reagieren kann, wenn er sich in der Leiterbahn befindet, ermöglicht eine Erklärung für die unterschiedlichen Leistungen verschiedener Elektrolyte: verschiedene Löslichkeit des Gases in den verschiedenen Elektrolyten. Es wird eine Vers.-Anordnung beschrieben, bei der die Halogenelektrolytlsg. bestimmter Konz. an einer unangreifbaren Elektrode vorbeifließt. Es wird die Abhängigkeit der Leistung der Bromelektrode (3% Br_2, 0,1-n. NaCl-Lsg.) von der Strömungsgeschwindigkeit der Lsg. u. von der Temp. bestimmt. Die Leistung steigt mit steigender Geschwindigkeit u. nähert sich asymptot. einem Grenzwert, Temp.-Erhöhung um 10° beschleunigt in dem Gebiet von 0—30° die Rk. um 90%. Ferner wird eine Stromdichte-Bromkonz.-Kurve aufgenommen. Unterss. 3%ig. Br_2-Lsgg. in Salzlsgg. (LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $NaClO_3$, NaBr, KBr) verschiedener Konz. werden durchgeführt u. der spezif. Einfluß der gegenvalenten Ionen gezeigt. Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Leistung der Halogenelektrode abhängig ist von der Konz. des Halogens u. des Elektrolyten u. von der Art des Elektrolyten. Die Ergebnisse werden als wichtige Stütze für die Auffassung angesehen, daß für den Vorgang der elektromotor. Stromerzeugung die gegenvalenten Ionen von wesentlicher Bedeutung sind. (Helv. chim. Acta **16**. 366—75. 2/5. 1933. Basel, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) Gaede.

Alfred Schmid, Willy Winkelmann und **Paul Vögele**, *Abhängigkeit des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.* 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) Vff. besprechen die Ergebnisse der früheren Arbeiten. Alle Beobachtungen führen dazu, anzunehmen, daß das Hauptergebnis der Unterss., nämlich die spezif. Wrkg. der gegenvalenten Ionen, mit dem Primärvorgang selbst, mit der elektromotor. Betätigung der Stoffe, in wesentlichem Zusammenhang steht. Für die elektrochem. Vorgänge im engeren Sinne, d. h. für die, die sich mit „elektr. Energietönung" in einer elektrochem. Zelle abspielen, kommt zur Grundbedingung, daß es sich um reine Ionenrkk. handelt, die zweite: Lokalisierung der Rkk. an zwei Elektroden. Als dritte Bedingung für eine maximal mögliche Umsetzung chem. in elektr. Energie fordern Vff. eine bestimmte Konz. u. eine bestimmte „elektromotor. Aktivität" der gegenvalenten Ionen. Jeder Geschwindigkeit der Rk. entspricht eine bestimmte minimale Konz. der in einem bestimmten Grade elektromotor. akt. gegenvalenten Ionen, die erreicht sein muß, damit kein Verlust an zu gewinnender elektr. Arbeit, also keine Polarisation, auftritt. Bei der Potentialbldg. handelt es sich um einen Vorgang, der sich zwischen der elektromotor. wirksamen Substanz u. den gegenvalenten Ionen abspielt u. der deshalb „Halbionenrk." genannt wird. Das heißt, daß, in übertragenem Sinn, diese Rk. mindestens zweiten, in manchen Fällen auch höheren Grades ist. Mit der Hypothese der Halbionenrk. ergibt sich auch eine neue Vorstellung über das Wesen der chem. Polarisation. Ehe die Grenze der Rk.-Geschwindigkeit u. damit die maximale Grenzstromdichte erreicht ist, ist die Entstehung der elektr. Energie mangels genügender Ionenkonz. mehr oder weniger gehemmt, wodurch reduzierte, aber zeitlich konstante Potentialwerte zustande kommen, die jenseits der durch Konz.-Polarisation möglichen liegen. (Helv. chim. Acta **16**. 398—403. 2/5. 1933. Basel, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) Gaede.

A. Rius und **V. Arnal**, *Untersuchung des Potentials der Chlorelektrode und ihre Anwendungen zur Analyse.* (Vgl. C. **1928**. II. 2490.) Vff. zeigen, daß sich zur Darst. des Verh. einer Pt-Elektrode in wss. Cl_2-Lsg. am besten das Gleichgewicht $2\,Cl' + 2 \oplus = Cl_2$ heranziehen läßt, das einer Cl_2-Elektrode mit dem Potential $\varepsilon = \varepsilon_0 + [RT \log (Cl_2/Cl'^2)/2F]$ entspricht. In stark saurer Lsg. ($p_H = 2{,}27$) stellt sich das Potential rasch konstant ein, in alkal. Lsg. ($p_H = 12{,}66$) wird kein konstanter Wert erreicht. Die besten Ergebnisse liefern ausgeglühte Pt-Elektroden. Die HClO-Konz. scheint zwischen 0,001 u. 0,01-n. das Potential nicht zu beeinflussen, ebenso nicht ein Zusatz von KJ. Der im Laufe des Vers. erfolgende Potentialanstieg läßt sich auf Änderung der die Elektrode umgebenden Lsg. zurückführen, die durch Rühren zugleich mit dem Potentialanstieg wieder teilweise rückgängig gemacht wird. In saurer Lsg. ist das mit u. ohne

Rühren erreichte Endpotential prakt. dasselbe, in alkal. Lsg. ist es bei Rühren wesentlich niedriger. — Die bei Zugabe von NaOH auftretenden Potentialsprünge werden durch Verflüchtigung u. Zers. des Cl_2 etwas verwischt. — Hypochlorite können mit der Cl_2-Elektrode acidimetr., z. B. mit HCl, titriert werden, wenn man die Zahl der zwischen dem ersten u. zweiten Potentialsprung zugesetzten ccm Säure verdoppelt der Rechnung zugrundelegt. Der Fehler gegenüber der Best. mit Arsenit u. mit H_2O_2 beträgt ca. 1%. Im einzelnen wird der Einfluß der Ggw. geringer Carbonatmengen, der Konz. an ClO' u. an Cl_2 auf diese acidimetr. Best. untersucht. Bei ca. 700 mV wird eine Diskontinuität der potentiometr. Kurve beobachtet. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 325—47. 15/5. 1933.) R. K. Müller.

H. Cassel und **Ilse Voigt**, *Die Wirtschaftlichkeit der Druckelektrolyse des Wassers.* Es wird der Einfluß des Druckes auf das Einzelpotential der H-Elektrode bei der Druckelektrolyse untersucht. Dabei wird die elektr. Überspannung der elektrolyt. H_2-Erzeugung an einer Ni-Elektrode gegen eine platinierte Pt-Elektrode unter H_2-Drucken von 1—25 at bei Stromdichten von 1—10 mA gemessen. Die Versuchsanordnung ist beschrieben. Alle Verss. werden bei 19° ausgeführt. Die Meßergebnisse werden in Stromspannungskennlinien gezeigt, die den Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung darstellen. Beim Arbeiten mit einer Stromdichte von 1—10 mA/qcm wird Konz.-Polarisation vermieden u. die Kennlinien haben gradlinigen Verlauf. Die Überspannung sinkt bei einer Steigerung von 0 auf 9 at Überdruck mit großer Genauigkeit um 0,030 Volt. Bei weiterer Drucksteigerung geht sie weiter herunter, jedoch allmählicher. Um zu untersuchen, ob durch Oxydationswrkg. der konz. H_2SO_4 Depolarisation an der Kathode hervorgerufen wird, werden Messungen mit 1-n. H_2SO_4, 2-n. HCl u. 1-n. KOH durchgeführt. Die erhaltenen Kennlinien sind eine Bestätigung der ersten Verss., u. es ist die Erniedrigung der H_2-Überspannung durch Druck an Nichtelektrolyten in den verschiedenen Lösungsmm. als gesicherter Tatbestand anzusehen. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ergibt sich aus den Theorien von Bowden (C. **1930**. I. 1273) u. von Volmer u. Erdey-Gruz (C. **1931**. I. 30). Es wird die Wirtschaftlichkeit der Druckelektrolyse auf Grund der beobachteten beträchtlichen Energieersparnis bei der elektrolyt. H_2-Darst. in Übereinstimmung mit Lawaczeck u. Noeggerath betont. Auf Grund der Theorie, die auch für die O_2-Elektrode gilt, ist eine entsprechende Wrkg. an der Anode zu erwarten. (Z. Ver. dtsch. Ing. **77**. 636—38. 17/6. 1933. Berlin, Inst. f. Phys. Chem. d. T. H.) Gaede.

H. Cassel und **I. Voigt**, *Zur Druckelektrolyse des Wassers.* Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Naturwiss. **21**. 331. 5/5. 1933.) Gaede.

Charles D. Coryell und **Don M. Yost**, *Das Reduktionspotential von Vanadinsäure-Vanadylion in Chlorwasserstoffsäurelösungen.* Es wird die EK. des Elementes Pt | $VOCl_2 + HVO_3 + HCl$ | HCl | HgCl + Hg gemessen. Die Konz. der HCl ist in beiden Halbelementen dieselbe, um Flüssigkeitspotentiale zu vermeiden. Es wird die Darst. des Materials u. die Ausführung der Verss. beschrieben. Die Ergebnisse der EK.-Messungen bei 25,00° sind tabelliert. Bezogen auf das Wasserstoffpotential = 0 wird für das Red.-Potential in 1 m HCl —1,0216 V gefunden. Für verschiedene Vanadiumkonzz. bei gleicher HCl-Konz. ist E'' (berechnet nach $E + 0{,}05\,915 \log [HVO_3/(VO^{++})]$) innerhalb der Vers.-Fehlergrenze konstant, daraus folgt, daß die Aktivitätskoeff. für beide Vanadiumverbb. konstant sind u. beide die gleiche Anzahl V-Atome enthalten. Es wird eine Erklärung für die starke Änderung des Reduktionspotentials mit der Säurekonz. gegeben. Durch Messung der EK. bei 33,90° wird der Temp.-Koeff. bestimmt. Daraus wird die Wärmetönung der Red. zu —29 350 cal berechnet. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1909—15. Mai 1933. Pasadena, California, Gates Chem. Lab., California Inst. of Technology.) Gaede.

E. A. Kopilowitsch, *Über Hysteresiserscheinungen beim reziproken Magnetostriktionseffekt.* Es werden an einem Ni-Stab Messungen über die Abhängigkeit des reziproken Magnetostriktionseffektes (Änderung der Magnetisierungsintensität bei Deformation) von der Remanenz durchgeführt. Ein Ni-Stab wurde in dem Feld einer Spule magnetisiert, dann wurde der Stab in der Längsrichtung belastet u. dadurch eine elast. Deformation hervorgerufen. Die Remanenz des Stabes u. die Änderung der Magnetisierungsintensität bei der Belastung wurde nach der ballist. Methode gemessen. Es ergab sich ein hysteresisartiger Verlauf der untersuchten Abhängigkeit. (Physik. Z. Sowjetunion **3**. 542—44. 1933. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst. [Orig. dtsch.].) Juza.

A. Ciccone, *Der Halleffekt im Beryllium.* Vf. hat den Hall-Effekt von 99,5%ig. Be untersucht. Für die Hall-Konst. $R = d/i \cdot E/H$ (d = Dicke des Blechs, i = Stromstärke [primär], E = Hall-EK., H = magnet. Feldstärke) findet der Vf. bei 27490 Gauss im Mittel + 0,0024. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 305—08. 19/2. 1933. Pisa, Physikal. Inst. d. Univ.) Schnurmann.

S. Valentiner und **G. Becker**, *Bemerkung zu unserer Arbeit: „Susceptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Cu—Mn-Legierungen."* Es werden einige Unstimmigkeiten in der C. **1933**. I. 2372 referierten Abhandlung berichtigt. (Z. Physik **82**. 833. 30/5. 1933. Clausthal, Physikal. Inst. d. Bergakad.) Klemm.

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach**, *Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* I. Wills u. Boeker (C. **1933**. I. 1416) glaubten gefunden zu haben, daß die Temp.-Abhängigkeit der Susceptibilität des W. von der Vorbehandlung abhängig ist, ja daß sogar die Temp.-Koeff. verschiedenes Vorzeichen haben können. In Gegensatz hierzu ergaben die Unterss. der Vff. mit einer von Cabrera u. Torroja konstruierten empfindlichen Torsionswaage, die an anderer Stelle beschrieben werden wird, innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit (mindestens 1‰) keinen Einfluß der Vorbehandlung. Der Temp.-Koeff. der Susceptibilität ergab sich zu $+ 1{,}15 \cdot 10^{-4}$; er scheint zwischen 0 u. 100° konstant zu sein. Die Ergebnisse von Wills u. Boeker können möglicherweise dadurch bedingt sein, daß der Magnetismus von $NiCl_2$-Lsgg., die von den Autoren zur Eichung benutzt wurden, nach Unterss. von Fahlenbrach konzentrationsabhängig sind. (Z. Physik **82**. 759—64. 30/5. 1933. Madrid, Inst. Nacional de Fisica y Quimica.) Klemm.

C. J. Gorter, *Die Susceptibilitäten paramagnetischer Lösungen.* Vf. wendet sich gegen die von Fahlenbrach (vgl. z. B. C. **1933**. I. 2371) vertretene Ansicht, daß man für verd.-Lsgg. von Salzen der Fe-Gruppe die von Hund für freie Ionen berechneten Werte erwarten muß. Vielmehr muß man annehmen, daß die Abhängigkeit der Magnetismuswerte dieser Lsgg. von der Vorbehandlung u. der Verdünnung durch Gleichgewichte zwischen Komponenten verschiedenen Magnetismus bedingt ist. Der Einwand, daß man dann im $1/\chi : T$-Diagramm keine Gerade erhalten würde, besteht nicht zu Recht. Die nähere Deutung der von Fahlenbrach gefundenen Variation des Magnetismus ist nach Ansicht des Vf. ein interessantes chem. Problem, das aber mit den Momenten freier gasförmiger Ionen nichts zu tun hat. (Physik. Z. **34**. 462—64. 1/6. 1933. Haarlem, Natuurkundig Lab. van Teyler's Stichting.) Klemm.

K. S. Krishnan, **N. C. Chakravorty** und **S. Banerjee**, *Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Krystallen.* Teil II. *Paramagnetica.* Während die in der I. Abhandlung (vgl. C. **1933**. I. 1909) der vorliegenden Reihe untersuchte diamagnet. Anisotropie von den einzelnen Moll. bzw. Ionen herrührt, wird die Anisotropie der paramagnet. Krystalle durch die Gitterkräfte bedingt. Die hierüber bisher vorliegenden Messungen stimmen untereinander sehr schlecht überein. Es wird ausführlich über die von den Vff. benutzte Methode zur Messung von Anisotropien berichtet u. frühere Meßmethoden kritisiert. Es gelingt den Vff., auch sehr schwache Anisotropien zu messen. Näheres darüber sowie über den Vergleich mit Literaturwerten u. eine Neuberechnung der Messungen von Jackson an $CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (vgl. C. **1927**. I. 245) siehe im Original. Untersucht werden Salze von Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} u. Cu^{2+}, meist krystallwasserhaltige Doppelsalze. Von diesen zeigt *Manganammoniumsulfat* eine äußerst kleine Anisotropie, die fast in der Größenordnung diamagnet. Anisotropie liegt. Es ist dies verständlich, da Mn^{2+} im Grundzustand einen S-Term besitzt. Auch *Ni^{2+}-Salze* zeigen sehr kleine Anisotropien, was nach van Vleck (C. **1933**. I. 742. 3893) theoret. verständlich ist. Dagegen finden sich bei *Fe^{2+}-* u. *Co^{2+}-Salzen* sehr große Anisotropien. Im Zusammenhang damit steht, daß hier auch die mittlere Susceptibilität von Stoff zu Stoff wechselt. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. **232**. 99—115. 23/5. 1933. Dacca-Univ.) Klemm.

H. A. Kramers, *Paramagnetische Eigenschaften von Krystallen der seltenen Erden.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 3171.) Auf Grund der Messungen von Oftedal (C. **1931**. II. 2276) über die Krystallstruktur von CeF_3 wird der Einfluß des trigonalen Feldes auf den Zustand des Ce^{3+}-Ions abgeleitet. Es ergibt sich für die *Susceptibilität* von CeF_3-Pulver eine Formel mit 3 Konstanten, die auf Grund der Messungen von de Haas u. Gorter ermittelt werden; daraus kann die Aufspaltung des Grundtermes berechnet werden. Zwischen 100 u. 300° absol. ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von $1/\chi$ u. T, obwohl kT (= 70 cm^{-1}) bei 100° sogar kleiner ist als der Abstand der niedrigsten Terme (163 cm^{-1}). Der Fortschritt gegenüber Penney u. Schlapp (C. **1933**. I. 741)

besteht darin, daß nicht mit einem hypothet. Feld gerechnet wird. Es wird versucht, auf Grund der erhaltenen Ergebnisse auch die *paramagnetische Rotation* in Krystallen von Tysonittypus zu berechnen. Die Ergebnisse sind zwar befriedigender als die früher erhaltenen, geben aber weder qualitativ noch quantitativ alle Einzelheiten wieder. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 17—26. 1933.) KLEMM.

E. C. Wiersma und **B. H. Schultz**, *Über das magnetische Moment von Samariumoxyd bei tiefen Temperaturen.* Vff. bestimmen die Susceptibilität von Sm_2O_3 bei absol. Tempp. von 14—293°. Die Susceptibilität nimmt in diesem Temp.-Bereiche asymptot. von $\chi \cdot 10^6 = 11{,}12—5{,}50$ ab. Die Berechnung mit $\sigma = 33$ u. $\sigma = 34$ im Anschluß an FRANK (C. **1933**. I. 388) ergibt keine Übereinstimmung mit dem Vers. (Physica **13**. 171—74. 1933.) R. K. MÜLLER.

W. J. de Haas, **E. C. Wiersma** und **H. A. Kramers**, *Über die Erzielung tiefer Temperaturen mittels Entmagnetisierung.* Die von DEBYE (C. **1927**. I. 861) angeregte Methode zur Herst. tiefer Tempp. durch plötzliches Entmagnetisieren paramagnet. Salze gelingt mit CeF_3. Durch extrapolierenden Vergleich der Susceptibilität mit den auf n. Weise in fl. He bestimmten Werten wird festgestellt, daß mindestens 0,27° absol. Temp. erreicht ist, daß also die bisher durch Red. des Dampfdruckes von He erreichte tiefste Temp. von 0,71° absol. unterschritten ist. (Physica **13**. 175. 1933.) R. K. MÜ.

Johnson und **Berwald**, *Abweichung des Naturgases vom Boyleschen Gesetz.* Zusammenstellungen der Abweichungen für verschiedene Gase u. prakt. Bedeutung für die Gasmessung u. Verteilung unter höherem Druck. (Amer. Gas J. **138**. Nr. 5. 21—24. 48. Mai 1933.) SCHUSTER.

Josef Zahradniček, *Notiz zur Messung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten.* 2 U-Röhren, die durch ein T-Rohr mit Hahn verbunden sind, stehen in zwei Temp.-Bädern u. sind mit der zu untersuchenden Fl. (z. B. Hg) u. einer von bekannter Ausdehnung (z. B. W.) gefüllt. Bei gleicher Temp. beider Bäder sind die Höhendifferenzen in beiden U-Röhren gleich, bei verschiedenen Tempp. werden die Höhendifferenzen mit einem Kathetometer abgelesen. So findet Vf. für den *Ausdehnungskoeff. von Hg* zwischen 99,8 u. 7,2° $1{,}82_5 \cdot 10^{-4}$ pro Grad. (Physik. Z. **34**. 386. 1/5. 1933. Brünn, Univ., Physikal. Inst.) W. A. ROTH.

E. Lange und **Th. Hesse**, *Experimenteller Nachweis von Überführungswärmen in elektrolytischen Peltierwärmen.* 40. Mitt. *über thermochemische Untersuchungen.* (38. vgl. C. **1932**. II. 1758.) Bei den PELTIER-Wärmen müssen außer der Entropieänderung des betreffenden Elektrodenvorganges noch die Überführungswärmen Q^* berücksichtigt werden. Für deren Ggw. sprechen verschiedene Beobachtungen. Vff. unternehmen neue Messungen an AgCl-Elektroden mit 0,01—0,1-mol. Lsgg. von LiCl, KCl u. HCl, wobei sie mit Erfolg Konstantan-Manganinelemente in einem Metallkasten benutzen. Die beobachteten PELTIER-Wärmen hängen stark von dem gel. Stoff ab, obwohl die Entropieänderungen wenig verschieden sind. Die Überführungswärmen sind prakt. von der Konz. unabhängig. Die von EASTMAN (1926—1928) aus Thermokräften erhaltenen Q^*-Werte stimmen mit den von den Vff. aus PELTIER-Wärmen abgeleiteten überein, ebenso ungefähr mit den aus LUDWIG-SORET-Koeff. geschätzten. Doch sind die Thermokräfte wegen eines möglichen LUDWIG-SORET-Effektes keine ganz sichere Basis zur Berechnung von Q^*, während man bei dem PELTIER-Effekt isotherm arbeitet.

Vff. arbeiten bei 25° mit Stromdichten von $4—20 \cdot 10^{-5}$ A/qcm; Unsymmetrie der JOULE-Wärmen trat im Gegensatz zu den früheren Messungen an Ag-Elektroden nicht auf. Die an die Anode abgegebenen PELTIER-Wärmen ändern sich mit log c fast linear u. fast wie die Theorie (ohne Berücksichtigung von Q^*) verlangt (1,36 kcal pro Zehnerpotenz). Die Genauigkeit ist größer als früher an Ag-Elektroden. Die Werte für KCl liegen ca. 2,2 kcal höher als für HCl, die für LiCl sind noch um 300—400 cal größer; stets sind die Zahlen positiv. Da die Aktivitäten des Cl' in allen drei 0,01-mol. Lsgg. fast gleich sind, zeigen obige Unterschiede deutlich die Existenz der von der Konz. fast unabhängigen Überführungswärmen. Die früheren Messungen an $Ag\text{-}AgNO_3$ werden mit den jetzigen kombiniert, ferner die jetzigen Beststs. der PELTIER-Wärmen an AgCl-Elektroden mit den von RICHARDS (1897) beobachteten Thermokräften an Kalomelelektroden: Die Differenzen der PELTIER-Wärmen (LiCl-KCl, KCl-HCl) sind an beiden Elektroden gleich. — Auf Analogien zwischen Überführungswärmen u. Überführungszahlen wird hingewiesen: geringe Konz.-Abhängigkeit, $H^{\cdot}$ verhält sich anders als z. B. $K^{\cdot}$; vgl. die graph. Darstst. im Original. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen wird die absol. Entropie des Cl' in 0,01-m. KCl-Lsg. bei 25° zu 27,5 cal pro Grad berechnet, während EASTMAN aus RICHARDS' Messungen der Thermokräfte

27,6 fand (für eine 1-akt. Lsg. 18,2 cal pro Grad); für $H^{\cdot}$ in 1-akt. Lsg. folgt —3,5 cal pro Grad. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 374—84. Juni 1933. Erlangen, Univ., Physikal.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

D. Gwynne Davies, *Spezifische Wärmen von wässerigen Lösungen von Kalium-n-octoat bei 15°.* (Vgl. C. **1931**. I. 253. **1933**. I. 1097.) Die spezif. Wärmen dieser Seifenlsgg. werden zwischen 13,5 u. 16,5° mit 1‰ Genauigkeit gemessen, von 1,86 bis 19,86%. Von 0 bis 6% sinkt die spezif. Wärme fast linear, dann tritt ein schwacher, aber deutlicher Anstieg (6—8%), über 8% ein linearer, stärkerer Abfall auf. Daß bei ca. 7,5% (krit. Konz.) Änderungen in der Lsg. eintreten, geht auch aus Beststs. des Gefrierpunktes, des Taupunktes u. der D.D. hervor: Micellenbldg.! Hier tritt nicht nur der Knick auf, der von der geringen spezif. Wärme der Micellen hervorgerufen wird, sondern auch die Wärmetönung der Micellenbldg. macht sich in der Kurve bemerkbar (Anstieg der spezif. Wärme). (J. chem. Soc. London **1933**. 551—52. Mai. Aberystwyth, Univ., Coll. of Wales.) W. A. ROTH.

Ernst Burmeister und **Karl Jellinek**, *Über Dampfspannungen und Aktivitäten einiger binärer Metallegierungen.* Die aus Mitführungsverss. erhaltenen Resultate von JELLINEK u. ROSNER (C. **1929**. II. 2024 u. C. **1931**. I. 1072) weichen von den elektrometr. von TAYLOR gefundenen (1923) ab. Die Ursache war Diffusion von Metalldampf in dem nicht gleichmäßig temperierten Rohr. Verss. mit reinem Zn u. Cd ergeben, daß der störende Effekt im N_2-Strom weit geringer (von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängiger) ist als im H_2-Strom. Der Dampfdruck von Zn u. Cd wird nunmehr bei ca. 700° richtig gefunden. Untersucht werden *Cd—Sn-Legierungen* bei 540° (p_{Cd} = 29,9 mm), *Zn—Sn-Legierungen* bei 684° (p_{Zn} = 46,5 mm) u. *Zn—Cd-Legierungen* bei 682°. Die Metallmenge, die verdampft ist, wird aus der Menge Oxyd oder Pyrophosphat abgeleitet, bei Zn—Cd aus einer indirekten Analyse (Wägung der Gemische von Metall u. Sulfat). Die Aktivitäten werden berechnet. Die Werte stimmen jetzt mit den von N. N. TAYLOR bei etwas tieferen Tempp. gefundenen gut überein. Der Einfluß der Temp. auf die Aktivität ist also klein. (Z. physik. Chem. Abt. A. **165**. 121—32. Juni 1933. Danzig, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

John S. Pedder und **Sydney Barratt**, *Die Bestimmung der Dampfdrucke von Amalgamen mit Hilfe einer dynamischen Methode.* Die Meinungen darüber sind geteilt, ob Verbb. wie Na_3Hg im Dampfzustande dissoziieren u. zu welchem Betrage. Während man die Dampfdrucke von Amalgamen bisher stets stat. gemessen hat, arbeiten Vff. dynam. zwischen 250 u. 400°. Ein Strom von N_2 oder Ar geht über das Amalgam u. nach Absetzen der Metalldämpfe zurück über reines Hg. Die Temp. des Ofens wird automat. auf 0,1° einreguliert (näheres s. Original). Auf vollkommenen Luftausschluß bei der Herst. u. der Einfüllung der Amalgame wird geachtet. Der N_2 wird nach v. WARTENBERG von O_2 befreit u. noch mit fl. K-Na-Legierung gewaschen. Die Amalgame werden, während der N_2 hindurchströmt, gerührt. — Untersucht werden *Amalgame von Cd, Zn u. K.* Mit Cd-Amalgamen erhalten Vff. ganz ähnliche Werte für die Aktivität des Hg wie HILDEBRAND 1920 nach RAMSAYs stat. Methode: es tritt teilweise Bldg. von CdHg ein; für Zn-Amalgame liegen die Aktivitätswerte etwas tiefer als bei HILDEBRAND, während für K-Amalgame die dynam. u. stat. (MILLAR, C. **1928**. I. 1153) erhaltenen Werte gut übereinstimmen. Da bei 300° zu wenig K verdampft, werden Verss. mit 12—25%ig. K-Amalgamen bei 387,5° angestellt, ohne den *Dampfdruck von reinem Hg* zu messen (dieser war bei 283,5° zu 168,7, bei 284° zu 169,6, bei 300° zu 248,5 mm gefunden worden). Die Aktivitäten des K werden erheblich höher, als sich nach RAOULT berechnet, also existiert im Dampf eine Verb., wahrscheinlich KHg; bei kleinerem K-Geh. als 45 Atom-% ist die Aktivität des K gering, wohl weil die komplexen Verbb. wenig flüchtig sind. Aus MILLARs Angaben für niedrig-%ig. K-Amalgame wird die Aktivität des K berechnet für den Fall, daß keine Verb. im Dampf vorhanden ist. Die beobachteten Werte liegen weit höher, also muß der Anteil der Verb. im Dampf erheblich sein. (J. chem. Soc. London **1933**. 537—46. Mai. London, Univ.-Coll., RAMSAY-Lab. f. phys. Ch.) W. A. ROTH.

Kimio Arii, *Die Dampfdrucke von angreifenden Stoffen.* Untersucht werden mit Hilfe von Glasfedermanometern *Phosphoroxychlorid, Titantetrachlorid* u. *Thionylchlorid,* die Quecksilber angreifen. Die Reinigung der drei Verbb. in Ganzglasapp. wird genau beschrieben. Der App. zur Dampfdruckbest. (Empfindlichkeit 0,10 bis 0,15 mm) wird mit W. kontrolliert (25—90°; mittlerer Fehler 0,15 mm). $POCl_3$ wird zwischen 20 u. 105° untersucht (29,33 bzw. 754,04 mm): $\log p = 7{,}73862 - 1836{,}39/T$; daneben werden die Werte mit den Formeln von HENGLEIN u. von NERNST ver-

glichen. $Kp._{760}$ 105,3°, *Verdampfungswärme* bei 25° 8696,8, beim Kp. 8210,6 cal, Troutonsche Konstante = 21,7. $POCl_3$ ist also eine n. Fl. — $TiCl_4$ wird zwischen 20 u. 135° untersucht (10,05 bzw. 740,75 mm); $\log p = 7{,}64433 - 1947{,}6/T$, $Kp._{760}$ 135,8°, *Verdampfungswärme* bei 25° 8960, beim $Kp._{760}$ 8620 cal, Troutonsche Konstante 21,07, $TiCl_4$ also n. — *Thionylchlorid* wird zwischen 20 u. 75° untersucht (96,65 bzw. 746,00 mm); $\log p = 7{,}60844 - 1648{,}2/T$, $Kp._{760}$ 75,6°, *Verdampfungswärme* bei 25° 7553, beim $Kp._{760}$ 7482 cal, Troutonsche Konstante mit 21,45 ebenfalls n. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 182—99. März 1933. [Orig.: engl.].) W. A. Roth.

A. I. Schattenstein und **A. M. Monossohn**, *Die Bestimmung des Molekulargewichts von in verflüssigtem Ammoniak gelösten Verbindungen bei Zimmertemperatur.* Vff. messen mit einem Differentialmanometer bei 10° die Dampfdruckerniedrigungen, die *Harnstoff, Glucose, Chinhydron,* NH_4Cl u. NH_4NO_3 in *fl.* NH_3 hervorbringen u. leiten daraus die Mol.-Geww. ab. Als Metall wird Chromnickelstahl, zum Einkitten der Glasteile Woodsches Metall verwendet; Rührung in den Glasgefäßen mit Lsg. u. Lösungsm. erfolgt elektromagnet., das Vol. der Lsg. wird nach genauer Kalibrierung kathetometr. bestimmt. Da die *D.D. von Lsgg. von Harnstoff in* NH_3 wenig von der des fl. NH_3 (bei 10° 0,627) abweicht, kann mit einer vereinfachten Formel gerechnet werden. p_{NH_3} bei 10° wird zu 4612 mm angenommen. Das Mol.-Gew. von Harnstoff steigt mit der Konz. etwas an (guter Anschluß an ältere, nach anderen Methoden gefundene Werte); Glucose hat das n. Mol.-Gew., Chinhydron ist vollkommen dissoziiert, NH_4Cl etwas assoziiert, NH_4NO_3 hat das n. Mol.-Gew. Unsicherheit 1—3%. (Z. physik. Chem. Abt. A. **165**. 147—53. Juni 1933. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.) W. A. Roth.

W. H. Keesom und **J. H. C. Lisman**, *Die Schmelzpunktskurve von Neon bis 200 kg/qcm.* Das Neon wird mit festem Wasserstoff ausgefroren. Als Tripelpunkt wird 24,57° K u. 0,43 kg/qcm gefunden. Gemessen wird bis 198,4 kg/qcm (F. 27,42° K) die Formel $\log_{10}(728{,}8 + p) = 2{,}18038 \log_{10} T - 0{,}16875$ gibt die Beobachtungen ziemlich gut wieder, doch treten kleine systemat. Abweichungen auf, der Wert von Simon, Ruhemann u. Edwards (C. **1930**. II. 1348) fällt merklich heraus. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 378—80. Mai 1933. Comm. Nr. 224 b vom Kam. Onnes-Labor., Leiden.) W. A. Roth.

J. Howard Arnold, *Die Schätzung von latenten Verdampfungswärmen.* Da man in Maschinen jetzt oft bei hohen Drucken u. Tempp. arbeitet, ist die Kenntnis der Verdampfungswärme unter extremen Bedingungen nötig. Die zur Berechnung vorgeschlagenen Formeln werden diskutiert. Mc Adams u. Morrell (C. **1924**. II. 1666) haben die Formel vorgeschlagen: $M \cdot \lambda/T = A - B \cdot \log 1000\, P/T$, besser ist die 1908 von Dieterici aufgestellte: $M\,\lambda = P\,(V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Fl.}}) + C\,R\,T \ln V_{\text{Dampf}}/V_{\text{Fl.}}$, die vereinfacht wird. $M\,\lambda/R\,T$ ist eine fast lineare Funktion von $\log V_{\text{Dampf}}/V_{\text{Fl.}}$. Zwischen Kp. u. krit. Temp. ist die Linie leicht gekrümmt, unterhalb des Kp. eine Gerade. C kann man gleich 1,70 setzen. So kann man latente Verdampfungswärmen mit einer Unsicherheit von 5% u. weniger vorhersagen. Zur Berechnung der $V_{\text{Fl.}}$ kann die Formel dienen: $V_{\text{Krit.}}/V_{\text{Fl.}} = 1 + 2{,}73 \sqrt{1 - 0{,}95\, T/T_{\text{Krit.}}}$. (Ind. Engng. Chem. **25**. 659—61. Juni 1933. Minneapolis, Minn., Univ.) W. A. Roth.

M. Andauer und **E. Lange**, *Verdünnungswärmen von $KClO_3$ und $KClO_4$ in großer Verdünnung bei 15 und 25°.* 41. Mitt. *über thermochemische Untersuchungen.* (40. vgl. C. **1933**. II. 837.) Die Apparatur ist die bisher stets benutzte. Die Genauigkeitsgrenze ca. 1 cal. Die Ausgangslsgg. sind 0,00625—0,100-n., die Endlsgg. 0,00016 bis 0,0052-n. Bei den kleinsten Konzz. sind die Verdünnungswärmen positiv (für $KClO_4$ bei 15° null), sie werden mit steigender Konz. immer negativer. Die V_m-Werte werden für runde Konzz. tabelliert u. mit Daten anderer K-Salze graph. gegen $\sqrt{m}$ dargestellt. Es ist zweifelhaft, ob man auf die Konz. Null linear extrapolieren darf, da in ganz verd. Lsgg. die Vergrößerung der H'- u. OH'-Konz. die Verdünnungswärme beeinflußt. (Umbiegen zu negativen Werten, wofür hier Andeutungen zu finden sind.) In Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden sind die V_m-Werte für $NaClO_3$ negativer als für $KClO_3$, weil der Radius des K größer ist als der des Na. Auch mit Wachsen des Anions werden die V_m negativer (F, Cl, Br, ClO_3, NO_3, ClO_4). Bei 15 u. 25° ist V_m für $KClO_4$ negativer als für $KClO_3$; die geringere Deformierbarkeit des ClO_4' wird also durch den größeren Ionenradius überkompensiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. **165**. 89—96. Juni 1933. Erlangen, Univ., Phys.-chem. Lab.) W. A. Roth.

Fusao Ishikawa, *Thermodynamische Daten für Metallsulfate.* I. (Kurze Mitt.

vgl. C. **1930**. I. 1604.) Für die freie Bildungsenergie von SO_4'' wird nach Lewis-Randall u. Smith-Mayer — 176500 cal eingesetzt, für $[Hg_2SO_4]$ — 147829 cal, für seine Entropie bei 25° 50,13 Einheiten. — Untersucht werden, meist unter Benutzung älterer EKK. *$PbSO_4$*, *Tl_2SO_4*, *Ag_2SO_4*. Die freie Bildungsenergie von $PbSO_4$ wird zu — 192607 cal, seine Bildungswärme zu — 217165 cal berechnet; Entropie 38,83 Einheiten bei 25°. — Für Tl_2SO_4 sind die Daten $\Delta F^0_{298} = -196741$, $\Delta H_{298} = -219071$ cal, $S_{298} = 59,93$ Einheiten. — Für Ag_2SO_4, wo Vf. die EKK. von Ketten Ag | Ag_2SO_4 gesätt. | Hg_2SO_4 | Hg bei 25° neu mißt, ist $\Delta F^0_{298} = -145951$ cal, die Entropie 54,56 Einheiten. Die Bildungswärmen stehen mit calorimetr. bestimmten (älteren!) Daten in guter Übereinstimmung. Vgl. auch nachst. Ref. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 131—37. März 1933. [Orig.: engl.].) W. A. Roth.

Fusao Ishikawa und **Toyosaku Murooka**, *Thermodynamische Daten für Metallsulfate.* II. (Vgl. die kurze Mitt. C. **1931**. II. 2577 u. vorst. Ref.) Untersucht werden *$CuSO_4$*, *$ZnSO_4$* u. *$CdSO_4$* mit ihren verschiedenen Hydraten. Für die Kette heterogenes Cu-Amalgam | $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ gesätt. | Hg_2SO_4 | Hg ist EK. zwischen 20 u. 35° $0,34672 - 0,000647 \cdot (t - 25) - 0,00000198 \cdot (t - 25)^2$. Für gesätt. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Legg. ist $\log p_{mm} = 8,9798 - 2271/T$. Für die freie Bildungsenergie von $[CuSO_4]$ berechnen Vff. bei 25° —156898 cal, für die Bildungswärme —182172 cal, für die Entropie 29,1 cal/Grad bei 25°. — Aus der EK. des Clark-Elementes u. den Dampfdrucken von gesätt. Lsgg. von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ($p_{mm} = 10,38 - 0,3254 \cdot t + 0,03017 \cdot t^2$), den Gleichgewichtsdrucken $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ — $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (15,38 mm), $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$ — $ZnSO_4 \cdot 1\,H_2O$ (13,73 mm) u. $ZnSO_4 \cdot 1\,H_2O$ — $ZnSO_4$ (0,006 mm) bei 25° wird die freie Bildungsenergie von $ZnSO_4$ zu —207038 cal berechnet, die Bildungswärme zu —231 322 cal (höher, als Berthelot u. Thomsen angeben), die Entropie ist 34,0 cal/Grad bei 25°. — Aus der EK. des Weston-Elementes, dem Dampfdruck der gesätt. $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$-Lsgg. ($\log p_{mm} = 9,0264 - 2295,3/T$), den Gleichgewichtsdrucken $Cd \cdot SO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$—$CdSO_4 \cdot 1\,H_2O$ (17,00 mm) u. $CdSO_4 \cdot 1\,H_2O$—$CdSO_4$ (0,62 mm) bei 25° wird die freie Energie der Bldg. von $CdSO_4$ aus α-Cd zu —194712 cal berechnet; die Bildungswärme ist — 219604 cal (fast wie Berthelot fand), die Entropie 34,0 cal/Grad bei 25°. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 138—55. März 1933. [Orig.: engl.].) W. A. Roth.

Alfred Pongratz, **Franz Griengl** und **Josef Cecelsky**, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.* 38. Mitt. *Über Verbrennungswärmen von Perylenderivaten.* (37. vgl. C. **1933**. I. 2684.) Die Stoffe werden wie früher (vgl. C. **1929**. II. 3132) in der Mikrobombe verbrannt. Verbrennungswärmen bei konstantem Vol.: α,α'-Dinaphthyl 9430,6 cal/g (2396,4 kcal/Mol.); 3,9-Dichlorperylen 7291,9 (2340,7); 3,9-Dibromperylen 5662,2 (2321,1); 3,9-Perylendicarbonsäure 6844,1 (2327,7); 3,9-Dichlor-4,10-dibenzoylperylen 7304,6 (3865,0); 3,9-Dibrom-4,10-dibenzoylperylen 6226,2 (3847,7); 3,9-Dichlor-4,10-diacetylperylen 6935,5 (2809,1); 3,9-Dichlor-4,10-dipropionylperylen 6947,5 (3008,7); 3,9-Dichlor-4,10-dibutyrylperylen 7162,3 (3302,5); 3,10-Perylenchinon (2191,4); 1,12-Perylenchinon (2211,8). Die beiden letzten Werte sind sicherer als die früher ermittelten. Einzelheiten über die Technik beim Verbrennen der Halogenderivv. werden nicht angegeben. Die Werte für den Zuwachs von CH_2 sind nicht konstant (bei Cl-Derivv. 99,8 u. 146,9 kcal). Beim Diacetylperylen erhöht die Einführung von 2 Cl die Verbrennungswärme deutlich, beim Perylen selbst weniger, beim Dibenzoylperylen wird sie durch 2 Cl erniedrigt, Br erniedrigt stets; bei einfachen aliphat. KW-stoffen findet man andere Verhältnisse. Das 1,12-Chinon ist energiereicher als die 3,10-Verb. Die Dicarbonsäure hat etwa die gleiche molare Verbrennungswärme wie der aromat. KW-stoff. Zwischen 2 Naphthalin, Dinaphthyl u. Perylen findet man etwa die gleichen Unterschiede. — Ein Verf. zur Gewinnung von *Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid* wird angegeben (Dicarbonsäure + Benzoylchlorid); mit kochendem W. kann man die Säure rein zurückgewinnen. (Mh. Chem. **62**. 71—77. Febr. 1933. Graz, Univ., Inst. f. phys. u. f. pharmazeut. Ch.) W. A. Roth.

Tauzin, *Über die Entflammungstemperaturen explodierender Gasgemische bei Atmosphärendruck.* Die Entflammungstempp. von Gasen bei Atmosphärendruck wurden oft in der Art bestimmt, daß das Gas aus einem Behälter von Atmosphärendruck in ein h. Rohr einströmte. Nach Hinshelwood u. Thompson (C. **1929**. II. 377) entflammen sich die Gase im Kontakt mit einer h. Wand bei der gleichen Temp. bereits bei wenigen cm Druck. Vf. vermutet, daß bei den Verss. bei Atmosphärendruck die Entflammung während der Füllung unter niedrigerem Druck erfolgt u. untersucht das Entflammungsbereich einer Mischung von 30% H_2 mit Luft. Die Entflammungs-

tempp. fallen bei Drucken unter 1 cm mit steigendem Druck bis auf ein Minimum (430°) bei ~ 1 cm u. steigen dann mit steigendem Druck rasch an (bei 16 cm 540°). Wenn das Gasgemisch aus einem Behälter von Atmosphärendruck rasch in das h. Rohr einströmt, dann erfolgt Entflammung stets bei Tempp. um 480°. Beim Eintritt der ersten Gasmengen erfolgt also in diesem Falle die Entflammung an der h. Wand unter geringem Druck u. bewirkt dann die Verbrennung der gesamten Menge. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1605—07. 22/5. 1933.) LORENZ.

A_3 Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. I. Gen, I. L. Zelmanoff und **A. I. Schalnikoff**, *Über Herstellung kolloider Lösungen der Alkalimetalle.* Es werden Apparaturen beschrieben, mit denen sich hochdisperse Alkaliorganosole herstellen lassen. In einem birnenförmigen Gefäß steigen die Dämpfe des auf bestimmter Temp. gehaltenen Lösungsm. im Hochvakuum in die oberen, sich verengenden Teile des App. u. mischen sich hier mit den Dämpfen des Alkalimetalles, die in elektr. geheizten Bädern entstehen. Das Dampfgemisch schlägt sich an der mit fl. Luft gekühlten Gefäßwand nieder, schm. aber bald infolge der Wärme der Bäder wieder ab u. tropft in das Lösungsm. Dieses wird so mit der Zeit an Alkalimetall, das sich in fast molekulardispersem Zustand befindet, angereichert u. erhält den Charakter eines Sols. Durch Veränderung der Verdampfungstemp. beider Komponenten kann man Dispersitätsgrad u. Konz. verändern. — In einer anderen Apparatur führt man die Metalldämpfe direkt in die organ. Fl. ein, bzw. läßt sie in einer darin befindlichen Büchse, die von außen her durch FOUCAULTsche Ströme geheizt wird, entstehen. — Die nach diesen Methoden erhaltenen Sole sind hochdispers, bunt gefärbt u. haltbar. Bemerkenswert ist, daß mit völlig trockenen Lösungsmm. keine haltbaren Sole erhalten werden können; zur Stabilisierung ist offenbar eine Mindestmenge an Alkalihydroxyd notwendig. (Kolloid-Z. **63**. 263—68. Juni 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ROGOWSKI.

A. Lottermoser und **Fritz Püschel**, *Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an Salzen der höheren Alkylschwefelsäuren.* Es werden Darst. u. Eigg. der K-, Ag-, Ba-, Ca-, Mg-, Zn-, Fe''- u. Cu-Salze höherer Alkylschwefelsäuren mit 12, 14, 16 u. 18 C-Atomen beschrieben u. ihre Leitfähigkeiten bei verschiedenen Konzz. u. Tempp. gemessen. Die Λ—c-Kurven zeigen ähnlich wie die MC BAINschen Seifenlsgg. Maxima u. Minima, die sich mit steigender Anzahl an C-Atomen nach den kleineren Konzz. hin verschieben, die andererseits in ihrer Lage von der Temp. nicht beeinflußt werden. Die Art des Kations übt bei gleichem Anion keinen charakterist. Einfluß auf den Kurvenverlauf aus u. tritt erst bei den Werten für Λ_∞ in Erscheinung. Wie bei früher beschriebenen Seifenlsgg. bestehen auch hier Gleichgewichte zwischen einfachen Ionen, einfachem u. aggregiertem Neutralsalz u. aggregierten Ionen, die im wesentlichen von Faktoren wie Mol.-Gew., Temp. u. Konz. beherrscht werden. Ein prinzipieller Unterschied besteht nur darin, daß in diesen Lsgg. keine Hydrolyse statthat. — Die potentiometr. ermittelten Aktivitätskoeffizienten der Ag-Salze weisen in Abhängigkeit von der Konz. ähnliche Kurvenformen auf wie die Leitfähigkeitswerte. — Die Oberflächenspannungs-Konz.-Kurve hat ihren starken Abfall gerade dort, wo die molare Leitfähigkeit einem Minimum zustrebt; u. das sind Konzz., bei denen der Anteil der Mizellionen u. des Neutralkolloids noch sehr gering ist. Von maßgeblichem Einfluß für die Oberflächenspannungserscheinungen scheint also der Lösungszustand der Seifen zu sein u. nicht die durch chem. Rkk. wie etwa Hydrolyse bedingte Variabilität der Capillaraktivität. (Kolloid-Z. **63**. 175—92. Mai 1933. Dresden, Inst. f. Kolloidchemie d. Techn. Hochsch.) ROGOWSKI.

Charles B. Hurd und **Henry J. Swanker**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kieselsäuregelmischungen während der Gelbildung.* Es werden Messungen der Leitfähigkeit verschiedener Mischungen wss. Lsgg. von Na-Silicat u. Essigsäure vom Augenblick des Mischens bis zur Gelbldg. durchgeführt. Es wird gehofft, aus den Ergebnissen ersehen zu können, ob die Waben(cellular)- oder die Faden(fibrillar)theorie für die Struktur des Kieselsäuregels in Frage kommt. Ein beträchtlicher Anstieg des elektr. Widerstandes würde für die Wabentheorie sprechen. Es wird innerhalb der Vers.-Fehler keine Änderung des Widerstandes gefunden. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2607. Juni 1933. Schenectady, N. Y., Dep. of Chem., Union College.) GAEDE.

Satya Prakash, *Über die Stabilität der Sole des harnsauren Lithiums.* Das Sol des harnsauren Li wird folgendermaßen hergestellt: 2 g Harnsäure werden in 100 ccm Leitfähigkeitswasser suspendiert, mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt, auf 80—90°

erwärmt u. in sehr kleinen Portionen mit Li_2CO_3 bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung neutralisiert. Das Sol des Li-Urats ist ziemlich unbeständig u. fällt im Laufe von etwa 20 Stdn. aus. Die Flockungswerte für das negativ geladene Sol fallen in der Reihenfolge: $BaCl_2 > Al(NO_3)_3 > H_2C_2O_4 > H_2SO_4 > KCl > K_2SO_4$. Das Sol scheint der von GHOSH u. DHAR (C. **1927**. I. 2401) erwähnten Gruppe abnormaler Kolloide anzugehören, die erhebliche Abweichungen von der Verdünnungsregel aufweisen. Durch Altern steigt der p_H-Wert des Sols von 7,6 in 3 Tagen auf 8,6. Die Gele des Li-Urates gehören dem Typ der von V. WEIMARN hergestellten Fällungen aus übersätt. Lsgg. an. (Vgl. auch RONA u. MEYER, C. **1924**. I. 624.) (J. Indian chem. Soc. **10**. 35—39. Jan. 1933. Allahabad, Univ.) ECKSTEIN.

Br. Jirgensons, *Die Koagulation stark solvatisierter Sole durch organische Stoffe und Salze.* V. (IV. vgl. **1932**. I. 198.) Es werden an Eialbuminsolen Koagulationsverss. mit anorgan. Salzen bei Anwesenheit von Alkoholen durchgeführt. Die bei der Behandlung mit Alkoholen auftretenden Minima der Flockungskurve verschwinden auf Zusatz geringer Salzmengen, u. zwar wird dadurch die sensibilisierende Wrkg. der Alkohole erhöht. Verändert man andererseits bei konstanter Alkoholmenge die Salzkonz., so gelangt man bei jedem Salz zu einer minimalen Konz., durch die noch eine Koagulation bewirkt wird. Dieser minimale Koagulationswert ist von der Alkoholkonz. u. dem p_H der Lsg. abhängig. (Kolloid-Z. **63**. 78—84. April 1933. Riga, Lettland, Chem. Inst. d. Univ.) ROGOWSKI.

Néda Marinesco, *Dielektrische Solvatation disperser Systeme. Bestimmung des Molekulargewichtes von Kolloiden nach der anomalen dielektrischen Dispersion.* Zusammenfassende Darst. von bereits referierten Arbeiten. (Vgl. C. **1929**. I. 28. II. 146. **1930**. I. 1910. 2059 u. 3541. II. 2238. **1931**. I. 96.) (Kolloid-Z. **58**. 285—94. 1932. Paris, Inst. f. phys.-chem. Biol.) ROGOWSKI.

S. E. Bresler und **D. L. Talmud**, *Über die Reichweite von orientierenden Kräften und über die Stabilität der Schäume und Emulsionen.* Im Anschluß an Unterss. von STEWART, TRILLAT, ERRERA u. a., die zu dem Ergebnis führten, daß eine Fl. hauptsächlich aus Molekülkomplexen von der durchschnittlichen Größe von 10^6 Molekülen gebaut sein soll, wird die Hypothese aufgestellt, daß sich die Komplexe an einer Grenzfläche häufen u. orientieren u. infolge dieser Bldg. eines quasimonomolekularen Häutchens eine Schicht mit anomal hoher Zähigkeit bilden. Bei der Anwesenheit einer Adsorptionsschicht in der Grenzfläche fl.-gasförmig tritt noch eine Änderung insofern ein, als die an der Grenzfläche sitzende monomolekulare Schicht durch die Hydratation ihrer polaren Gruppen auf die Komplexe der Fl.-Moleküle eine zusätzliche orientierende Wrkg. ausüben. Dies führt zu einer Erklärung der Stabilität elementarer Schäume u. Emulsionen; auch solcher, die durch nichtwss. Lsgg. nichtpolarer Stoffe u. durch Elektrolytlsgg. gebildet werden. (Kolloid-Z. **63**. 323—27. Juni 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) ROGOWSKI.

S. Ghosh und **Satya Prakash**, *Bemerkung über die Bildung von Spiralringen in trocknenden Gelen.* Hochkonz. Ferriphosphat- u. Ferriarsenatgele, die bei der Alterung der Sole in offenen Bechergläsern entstanden waren, trocknen an verschiedenen Stellen der Glasoberfläche in Spiralform an. Dies geht so vor sich, daß sich zunächst einige Gelstücke in zusammenhängender Fläche an die Glaswand anlegen. Die spiralförmig verlaufenden Einschnitte in diese Flächen entstehen nach u. nach beim Trocknen. (Kolloid-Z. **63**. 315. Juni 1933. Allahabad [Indien], Chem. Lab. d. Univ.) ROGOWSKI.

Alfred W. Porter, *Capillarer Anstieg oder Depression von Flüssigkeiten in zylindrischen Röhren.* Im Anschluß an die Unterss. von CAWOOD u. PATTERSON (C. **1933**. I. 2925) wird auf die Notwendigkeit der Beobachtungen von Meniscusänderungen bei manometr. Unterss. hingewiesen. Vf. berechnet nach Tabellen von BASHFORTH u. ADAMS (Capillary Action, 1883) für beliebige Fll. die capillaren Ascensions- u. Depressionswerte, ausgedrückt in h_0/β für verschiedene Werte von h/β u. r/β u. teilt die Ergebnisse in einer Tabelle u. zwei Diagrammen mit. (Trans. Faraday Soc. **29**. 702 bis 707. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

F. J. Nellensteyn und **N. M. Roodenburg**, *Die Ausbreitung von Wasser auf Asphaltbitumen und Teer.* Es wird gezeigt, daß die ANTONOWsche Regel für das System Bitumen—W. gilt. Mit Hilfe dieser Beziehung wird der Randwinkel eines W.-Tropfens auf einigen Bitumen für Tempp. zwischen 0 u. 100° berechnet. (Kolloid-Z. **63**. 339—47. Juni 1933. Haag, Holland, Staatl. Prüfungsamt f. d. Straßenbau.) ROG.

A. Lottermoser und **E. Schladitz**, *Messungen der Oberflächenspannung von Lösungen der Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren mit der Ringabreißmethode.* I.

Die mit Hilfe der Ringabreißmethode gemessene Oberflächenspannung von Na- u. K-Seifenlsgg. zeigt in Abhängigkeit von der Konz. allgemein folgenden Verlauf: sie sinkt mit wachsender Konz., behält dann über einen mehr oder weniger großen Konz.-Bereich einen Minimalwert bei, um dann wieder höhere Werte anzunehmen. Beim Vergleich der einzelnen Fettsäuren werden nur Messungen bei Tempp. herangezogen, die oberhalb des F. liegen. Die Minimalwerte sind bei den einzelnen Seifen kaum verschieden, dagegen nimmt die Breite der Minima vom Laurinat zum Palmitat zu. Mit steigender Temp. verschiebt sich das Minimum nach niedrigeren Konzz. Mit wachsender Anzahl von C-Atomen sind zur Erreichung des Minimums immer geringere Konzz. notwendig. K- u. Na-Seifen unterscheiden sich nur sehr wenig. Die Oberflächenspannung von Gemischen verschiedener K-Seifen verhält sich in jedem Konz.-Bereich additiv, wenn die Komponenten (je eine gesätt. u. eine ungesätt. Fettsäure) die gleiche Anzahl von C-Atomen besitzen. (Kolloid-Z. **63**. 295—304. Juni 1933. Dresden, Inst. f. Kolloidchemie d. Sächs. Techn. Hochsch.) Rogowski.

R. B. Dow, *Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen bei hohen Drucken.* Der Einfluß des Druckes auf die innere Reibung binärer organ. Fl.-Gemische wurde nach der Methode von Bridgman gemessen. Untersucht werden: *n-Hexan-n-Dekan, n-Hexan-CS_2, n-Hexan-Chlorbenzol, n-Hexan-Ä., Eugenol-CS_2, n-Pentan-Bzl.* in allen Mischungsverhältnissen, bei 30 u. 75° u. bei Drucken bis zu 12 000 at. Bei konstantem Druck ist die Mischungsverhältnis-Viscositätskurve nur für die beiden ersten Fl.-Paare gerade; bei den übrigen Fl.-Paaren haben die Kurven einen komplizierteren Verlauf; dabei ist der genaue Verlauf der Kurven von Druck u. Temp. abhängig. Vf. vermutet, daß starker Anstieg der Viscosität mit dem Druck durch Raumerfüllungseffekte verursacht ist, die bei Mol.-Paaren ungleicher Größe u. Form auftreten. (Physic. Rev. [2] **43**. 502. 15/3. 1933. Harvard Univ.) Eisenschitz.

Franz Griengl, Oswald Kofler und **Maria Radda**, *Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten.* Zur Unters. von Fll. wird der App. von Kremann, Springer u. Roth (vgl. C. **1928**. I. 1275) verwendet, in welchem die Fl. in turbulenter Strömung ein System von Kammern durchfließt. Aus der Durchflußzeit eines bestimmten Volumens Fl. wird die „Turbulenzreibung" definiert. Vff. messen die „Turbulenzreibung" mehrerer Fll. bei verschiedenen Tempp. (zwischen Zimmertemp. u. 120°). Es wird nicht erörtert, inwiefern die „Turbulenzreibung" von den zufälligen Bemessungen der Apparatur abhängt. Untersucht werden: *Methanol, Ä., n-Propylalkohol, Butylalkohol, n-Amylalkohol, Isopropylalkohol, Isoamylalkohol, Bzl., Toluol, m-Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin.* — Vff. stellen fest, daß die „Turbulenzreibung" mehreren Gesetzmäßigkeiten von der Art gehorcht, wie sie für den Reibungskoeff. von Fll. bekannt sind. Nach Ansicht der Vff. scheinen diese Gesetzmäßigkeiten (im Gegensatz zu den für den Reibungskoeff. geltenden) auch für assoziierte Stoffe zu gelten, so daß sie nicht zur Erkennung von Assoziationserscheinungen herangezogen werden können. (Mh. Chem. **62**. 131—51. März 1933. Graz, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Eisenschitz.

H. Umstätter, *Zustandsänderungen zäher Systeme.* VII. *Erweiterungen der Theorie fester Körper.* (I—VI. vgl. C. **1932**. I. 795.) Vf. glaubt durch die in den früheren Arbeiten mitgeteilten Überlegungen auch die Zähigkeit fester Körper berechnen zu können. Er gibt als Ergebnis eine Formel für die Temp.-Abhängigkeit der inneren Reibung; die bekannten Temp.-Abhängigkeiten der Zähigkeit von Pech u. von Schmierölen sind mit der Formel in Einklang. (Kolloid-Beih. **37**. 287—92. 15/4. 1933. Bukarest, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. T. H.) Eisenschitz.

Wolfgang Ostwald und **Hellmuth Malss**, *Über Viscositätsanomalien sich entmischender Systeme.* II. *Über die Strukturviscosität mesomorpher Schmelzen.* (I. vgl. C. **1933**. I. 3297.) Die Unters. geht von der Analogie aus, die zwischen der „viscosimetr. Entmischungskurve" von Fl.-Gemischen u. der Temp.-Abhängigkeit der Viscosität am Klärungspunkt mancher mesomorpher Schmelzen besteht: in beiden Fällen tritt in einem schmalen Temp.-Bereich eine starke Erhöhung der Viscosität auf, die bei den Mesophasen bisweilen zur völligen Gelatinierung des Systems geht. Da bei Fll. im Entmischungsgebiete Strukturviscosität nachgewiesen werden konnte, versuchen Vff. auch bei mesomorphen Schmelzen Strukturviscosität (nach der Capillarmethode) nachzuweisen. Die zur experimentellen Unters. verwendeten Substanzen wurden von den Vff. dargestellt. Als erstes wurde *p-Azoxybenzoesäureäthylester* untersucht; er wurde aus p-Nitrobenzoesäure nach Meyer u. Dahlem (vgl. C. **1903**. I. 1130) dargestellt. Die Reinheit des p-Azoxybenzoesäureäthylesters wird durch Messung des F.

(113,5—114°) u. des Klärpunktes (123°) kontrolliert. Viscositätsmessungen oberhalb 124,5° ergeben Gültigkeit des POISEUILLEschen Gesetzes. Unterhalb 121° nimmt die absol. Viscosität mit fallender Temp. zu; zugleich tritt Strukturviscosität auf. Der scheinbare Reibungskoeff. bleibt bei diesen Tempp. oberhalb eines bestimmten Überdruckes gut konstant, bei kleineren Überdrucken steigt er stark an; der Überdruck, bei dem die Konstanz beginnt, verschiebt sich mit fallender Temp. stark nach aufwärts. Bei 118,5° liegt dieser Überdruck so hoch, daß er nicht mehr erreicht werden kann; zugleich steigt die Viscosität sehr stark an. In der Nähe des F. liegt die Viscosität größenordnungsmäßig höher, das Material zeigt Verschiebungselastizität. — Weiterhin wurde *Cholesterylacetat* untersucht; es wurde aus Cholesterin u. Essigsäureanhydrid dargestellt u. wiederholt durch Lösen in A. u. Fällen mit A. gereinigt (F. 114°). Die viscosimetr. Messungen ergaben dasselbe Bild wie bei der ersten Substanz. Die Substanz bleibt bei langsamem Abkühlen oberhalb des F. farblos; bei schnellem Abkühlen treten Farberscheinungen auf. — *Cholesterylpropionat* u. *Cholesterylbutyrat* wurden auf demselben Wege dargestellt wie das Acetat (FF. 96° u. 94°). Beide Stoffe zeigen beim Abkühlen Farberscheinungen. Die viscosimetr. Messungen zeigen etwa das gleiche Bild wie bei den anderen Substanzen. Ein Unterschied besteht darin, daß oberhalb des F. ein Viscositätsmaximum durchlaufen wird. Die Kurven, die die Abhängigkeit des scheinbaren Reibungskoeff. vom Überdruck liefern, lassen sich hier mit besserer Genauigkeit festlegen. Die Kurven verlaufen regelmäßig nebeneinander ohne Überschneidungen; nur die Kurve am Viscositätsmaximum überschneidet die benachbarten Kurven. — Die Verss. werden von den Vff. als Stütze für die Auffassung angesehen, daß sich unter mesomorphen Systemen, insbesondere Schmelzen, solche von typ. kolloiden Dispersitäten befinden. (Kolloid-Z. **63**. 192—208. Mai 1933. Leipzig, Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Guillermo Berraz, *Die Viscosität der kolloidalen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.* Die Viscosität V kolloidaler Lsgg. hängt von deren Konz. C (g/l) u. dem von 1 g solvatisierten Kolloids eingenommenen Vol. S ab nach einer Beziehung, die Vf. wie folgt formuliert: $V = 1 + [KSC/(1000—SC)]$, wobei die Konstante K für verschiedene Systeme verschiedene Werte hat. Bei kleinen Werten von C u. S tritt Annäherung an die EINSTEINsche Gleichung $\mu = \mu_0 (1 + 2{,}5\ \varphi)$ ein. Die mit dem OSTWALD-Viscosimeter experimentell bestimmten Werte stimmen mit den aus der Best. von K u. S berechneten V-Werten überein. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 82—98. 1930.) R. K. MÜLLER.

E. B. Maxted und **N. J. Hassid**, *Adsorptionskinetik und Adsorptionswärme von Sauerstoff an Platin.* (Vgl. C. **1932**. I. 1999.) Die Unters. der differenziellen Adsorptionswärme des O_2 an Pt führt zu einer Wärmetönung von 60 000 cal pro g-Mol. O_2. Für die Kinetik der Adsorption ergibt sich die Formel $(1/a) \ln (P/P—ax) = k t^n$ ($a = 760/V$, P = Anfangsdruck, V = Vol. des App., x = adsorbierte Menge, reduziert auf n. Bedingungen, zur Zeit t). Die logarithm. Adsorptions-Zeitkurve wird durch eine Gerade wiedergegeben. Mit Annäherung an die Sättigung verlangsamt sich die Adsorption vermutlich unter Verminderung der Adsorptionswärme. Endgültige Sättigung wird auch bei erheblicher Druckerhöhung nicht erreicht. Die Aktivierungsenergie des verlangsamten Adsorptionsvorganges läßt sich auf ca. 4000—5000 cal. schätzen. (Trans. Faraday Soc. **29**. 698—702. Juni 1933. Bristol, Univ., Abt. f. physik. Chemie.) R. K. MÜLLER.

L. J. Burrage, *Adsorptionsuntersuchungen. V. Die Sorption von Dämpfen durch aktivierte Kohle.* (IV. vgl. C. **1933**. II. 31.) Vf. nimmt bei 25° Sorptions- u. Desorptionsisothermen mit Wasserdampf an akt. Kohle auf u. zwar sowohl unter solchen Bedingungen, bei denen möglichst viel „C_xO_y-Komplex" an der Oberfläche gebildet ist, als auch nach dessen Entfernung („flushing out"). Der Einfluß der C_xO_y-Schicht zeigt sich in verschiedenem Verh. bei verschiedenen Drucken u. geringerer Sättigungskapazität nach der Entfernung der Schicht, sowie in Verschiebung des Sättigungsmaximums. Bei Verss. mit CCl_4-Dämpfen wird bis zu 33 mm Druck gute Übereinstimmung zwischen dynam. u. stat. Daten beobachtet, bei höheren Drucken zeigt evakuierte Kohle größeres Adsorptionsvermögen beim Sättigungspunkt, was sich auf Reinigung (clean up) der Poren zurückführen läßt. (Trans. Faraday Soc. **29**. 665—72. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

L. J. Burrage, *Adsorptionsuntersuchungen. VI. Vergleich der Isothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff an Kohle.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die relative Kapazität verschiedener akt. Kohlen für CCl_4 u. CS_2 bei höheren u. geringeren

Drucken wird untersucht. Es wird eine wesentlich stärkere CO_2-Entw. aus dem C_xO_y-Komplex durch CS_2 beobachtet u. eine Erklärung des Rk.-Mechanismus auf Grund eines CO_2-ähnlichen Verh. des CS_2 versucht. Bei der CS_2-Isotherme wird die Ausbildung einer reversiblen Hysteresisschleife festgestellt. (Trans. Faraday Soc. **29**. 673—76. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

L. J. Burrage, *Weitere kritische Bemerkung über aktivierte Adsorption.* (Vgl. vorst. Reff.) An Beispielen aus neueren Arbeiten verschiedener Autoren wird gezeigt, daß es erforderlich ist, bei Adsorptionsverss. die „aktivierte Adsorptionsenergie" zu berücksichtigen, die Unterschiede in Verss. auch bei gleicher Temp., gleicher Kohle u. gleichen Dämpfen bewirken kann. Insbesondere wird die Rolle des C_xO_y-Komplexes hervorgehoben, der Moll. des adsorbierten Stoffes in stärkerem Maße zurückhalten kann. (Trans. Faraday Soc. **29**. 677—78. Juni 1933. London, Kings College.) R. K. MÜLLER.

M. S. Belenki, W. P. Jousé und **L. J. Kowalewa**, *Benetzungswärme metallisierter Kohle.* Vff. arbeiten mit amerikan. aktivierter Kohle (BUREL), die mit 0,1-n. HNO_3 gereinigt u. bei 150° getrocknet wird; sie wird in verd. Lsgg. von $AgNO_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ metallisiert u. bei 105° getrocknet. Die Benetzungswärme wird in einem Calorimeter aus der Ausdehnung von A. berechnet. (Eichung mit $^1/_2$-n. KOH + HCl); Benetzungsfl. Bzl. Die Benetzungswärme nimmt mit steigendem Metallgeh. rasch ab, um dann fast konstant zu werden. Trocknet man bei 250—270°, so ist die Benetzungswärme größer u. wird eher konstant. Nur für die hocherhitzte Kohle gelten die bekannten Beziehungen zwischen Benetzungswärme, Adsorptionsvermögen u. Metallgeh. Die Zers.-Geschwindigkeit von H_2O_2,aq steigt mit steigender Ag-Menge zu einem Grenzwert; ebenso das Adsorptionsvermögen für Naphthadämpfe. Trocknet man die Kohle nur bei ca. 105°, so nimmt mit steigendem Metallgeh. die Anzahl der Aktivierungszentren anfangs zu u. die Benetzungswärme dementsprechend ab, weitere Belegung mit Metall erhöht die Zahl der Zentren nicht mehr. (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 362—68. 20/6. 1933. Baku, Polytechn. Inst., Lab. f. Phys. u. phys. Ch.) W. A. ROTH.

E. Berl, B. Schmitt und **H. Schulz**, *Über Benetzungsversuche an hydrophilen und hydrophoben Pulvern im System zweier miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten.* II. *Über Adsorptions- und Benetzungsvorgänge an Bleiglanz- und Zinkblendepulvern.* (I. vgl. C. **1933**. I. 582.) Die beim Zerkleinern von Erzen entstehenden metastabilen Stellen im Krystallgefüge haben bei den sulfid. Erzen die Eig., sich an der Luft unter Bldg. von Sulfaten zu oxydieren. Das sich auf diese Weise an der Oberfläche von Bleiglanz bildende $PbSO_4$ verschlechtert wegen seiner größeren W.-Löslichkeit die Bzl.-Benetzbarkeit, so daß die Gesamtoberfläche mit der Zeit hydrophiler wird. Aus dem Ansteigen der Sammlermenge bei zunehmendem Alter des Pulvers kann man so auf die Kinetik der Oxydationsrk. schließen. Im Gegensatz zum Bleiglanz wird bei Zinkblendepulvern der Sammlerverbrauch aus noch nicht ganz geklärter Ursache geringer. Die Bzl.-Benetzbarkeit — des Bleiglanzes — wird durch Bldg. von Adsorptionsverbb. je nach deren W.-Löslichkeit beeinflußt. Da die Anionen an sulfat., die Kationen an sulfid. Stellen adsorbiert werden u. eine Anionenadsorption mit Bldg. schwer l. Adsorptionsverbb. zu einer Verbesserung, eine Bldg. hydrophiler komplexer Verbb. zur Verschlechterung der Adsorptionsbedingungen für den Sammler führen, ist das Verhältnis des Sulfides zum Sulfat ausschlaggebend, das Gelten der PANETH-FAJANSschen Regel damit erwiesen. Bei der Zinkblende liegen die Dinge anders, da bei der Zerkleinerung nicht geometr. gleichartige Teilchen, sondern auch staubförmige Partikeln entstehen, die wegen ihrer Metastabilität äußerst reaktionsfähig sind. Über die Anionen- u. Kationenadsorption an Zinkblende vgl. I., l. c. Die Adsorption kann auch durch die im Leitungswasser vorhandenen Salze, ferner durch l. Anteile der Mineralien beeinflußt werden. Durch NaCN, Na_2CO_3 u. Na_2S wird die Benetzung von Zinkblende verbessert, die von sulfatisiertem Bleiglanz verschlechtert. Bei der selektiven Flotation kann hier also das gleiche Mittel die Benetzung zweier verschiedener Erze in verschiedenen Richtungen beeinflussen. (Kolloid-Z. **63**. 327—38. Juni 1933. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochsch.) ROGOWSKI.

D. Jordan Lloyd, R. H. Marriott und **W. B. Pleass**, *Die Quellung von Proteinfasern.* Teil I. *Die Quellung von Kollagen.* (Vgl. C. **1932**. II. 1402. 3687.) Die Quellung von Kollagenfasern aus Ochsenhaut (die 33% Protein enthalten), kann mit derjenigen einer 33%ig. Gelatinegallerte verglichen werden. Diese Systeme unterscheiden sich nicht in ihrer chem. Zus., wohl aber in der histolog. Struktur u. molekularen Organisation: bei der Kollagenfaser sind wegen der Anwesenheit von Ringen aus retikulärem Gewebe

um die Faser herum, der Orientierung der Moleküle u. der Anwesenheit von intermolekularen Querbindungen die Kohäsionskräfte viel größer als bei der Gelatinegallerte. a) Kollagenfasern zeigen in folgenden Eigg. Ähnlichkeit mit der Gelatinegallerte: 1. Sie zeigen in Säuren eine Quellung, die erst bei einem p_H unterhalb des isoelektr. Punktes beginnt, mit fallendem p_H ein gut definiertes Maximum erreicht, u. dann wieder abnimmt. Dabei besteht zwischen HCl, Milchsäure u. Essigsäure kein Unterschied, bei Schwefelsäure ist das Maximum flacher. Die Ggw. von Salzen unterdrückt die Quellung in Säuren in Übereinstimmung mit der Donnanschen Theorie. 2. Sie quellen in alkal. Lsgg. erst oberhalb $p_H = 9,5$. Bei $p_H = 10—10,5$ ist ein Maximum angedeutet, bei höherem p_H wächst das Volumen stark infolge beginnender Zerstörung der Faserstruktur. NaOH wirkt stärker quellend als $Ca(OH)_2$, Salze unterdrücken die Quellung. 3. Sie quellen in Salzlsgg. in der Nähe des isoelektr. Punktes. 4. Getrocknete Fasern quellen (außer vielleicht in stark alkal. Lsgg.) weniger als frische. b) Kollagenfasern unterscheiden sich in den folgenden Eigg. von der Gelatinegallerte: 1. Unter gleichen Bedingungen ist die Quellung stets geringer als bei der Gelatinegallerte. 2. Es besteht kein scharfes Minimum der Quellung am isoelektr. Punkt, sondern zwischen $p_H = 5,5$ u. $p_H = 9$ bleibt die Faser unverändert. 3. Die Quellung in Säure oder Alkali ist von einer Verkürzung der Faser begleitet, der eine Aufspaltung in Fibrillen vorausgeht. 4. Die Quellung in Salzlsgg. am isoelektr. Punkt hat ihre Ursache in der Aufspaltung der Faser in Fibrillen. — Die Vff. nehmen an, daß die Kollagenfibrille aus einem Bündel von Proteinmolekülen besteht, die mit ihren Hauptketten parallel zur Faserrichtung orientiert sind, u. die durch koordinative Bindungen zwischen den Hauptketten benachbarter Moleküle zusammengehalten werden. Dabei liegt ein großer Teil der Gruppen, deren Enden freie Ladungen tragen ($—NH_3^+$ oder $—COO^-$) an der Oberfläche der Fibrille. In jeder Faser werden die Fibrillen (außer durch das mechan. Zusammenhalten durch das retikuläre Gewebe) von elektrovalenten Kräften zwischen den genannten freien Ladungen zusammengehalten. (Trans. Faraday Soc. **29**. 554—63. April 1933. Laboratories of the British Leather Manufacturers' Research Assoc.) Erbe.

H. Dohse und **H. Mark**, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. (116 S.) gr. 8°. = Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 3, Tl. I, Abschn. 1. M. 12.—; Subskr. Pr. nn M. 10.20.

B. Anorganische Chemie.

Guichard, *Bemerkungen zum Atomgewicht des Jods.* Die internationale At.-Gew.-Tabelle von 1932 gibt für Jod drei Dezimalen an: 126,932 (die für 1933 126,92, der Ref.). Eine Diskussion der letzten Beststs. (Guichard 1914 u. Baxter-Butler 1931 [Jodsäureanhydrid] u. Hönigschmid 1931 [AgJ : AgCl]) führt zu niedrigeren Zahlen. Vf. schlägt 126,91 als sichersten Wert vor. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1024—26. 3/4. 1933.) W. A. Roth.

William J. Husa und **Louis Magid**, *Der Einfluß verschiedener Verbindungen auf die Stabilität der Jodwasserstoffsäure.* Die Beschleunigung der Rk. $2\,HJ \longrightarrow H_2 + J_2$ in 0,1-n. Lsg. durch Jodide (0,5-n. Lsgg.) ist beträchtlich bei den Jodiden des Fe (II), Mn u. Sr; ziemlich bei denen des Li, Na u. K; gering bei denen des NH_4, Mg u. Ca; geringe Verzögerung der Rk. bewirken als Jodide Cd, Hg (II) (0,1-n. Lsg.) u. Zn; beträchtliche Verzögerung die des Hg (II) u. Ba. Bei gleicher $H^{\cdot}$-Konz. steigt die Beschleunigung mit der J'-Konz., bei gleicher J'-Konz. mit der $H^{\cdot}$-Konz. HCl bewirkt in gleichen n. Konzz. größere Beschleunigung als H_2SO_4. Von den Nicht-J-Salzen beschleunigen beträchtlich $NiCl_2$, $FeCl_2$ u. $CoSO_4$ (vermutlich katalyt.), ohne Wrkg. sind NH_4-, Li- u. NaCl, geringe Verzögerung bewirken $MnSO_4$, Mg-, Sr-, Ba-, Zn-, $CaCl_2$ u. KCl, beträchtliche Verzögerung $Al_2(SO_4)_3$ u. $CdCl_2$ (vermutlich infolge Verminderung der J'- u. HJ-Konz. durch Alaun- bzw. Komplexbldg.). (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 279—88. April 1933. Univ. of Florida.) Degner.

Christian Johannes Hansen, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf Polythionate.* (Vgl. C. **1933**. I. 1711.) Vf. gibt einen Überblick über den theoret. zu erwartenden Verlauf von Rkk. zwischen Tri-, Tetra- u. Pentathionaten u. H_2S bzw. Na_2S. Es wird untersucht, ob die Rkk. **1**. $S_3O_6'' + H_2S = 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$ u. **2**. $S_4O_6'' + H_2S = 2\,S_2O_3'' + S + 2\,H^{\cdot}$ eintreten. Für die primäre Umsetzung von S_3O_6'' mit H_2S ist Rk. **1** nicht anzunehmen, jedoch treten verwickelte Sekundärrkk. ein, die die Erkennung der ersten Umsetzungsstufe erschweren. Dagegen reagieren

S_4O_6'' u. S_5O_6'' deutlich nach 2. S_3O_6'' reagiert in saurer u. alkal. Lsg. nur langsam mit H_2S, während die höheren Polythionate in alkal. Lsg. fast augenblicklich schon bei Zimmertemp. reagieren; in mineralsaurer Lsg. ist die Umsetzung in jedem Falle stark verzögert. Ähnliche Unterschiede zeigen S_3O_6'' u. S_4O_6'' bzw. S_5O_6'' im Verh. gegen Alkalisulfide. Vf. vermutet, daß die Umsetzung der Polythionate mit SH′ erfolgt. — S_4O_6'' u. S_5O_6'' können mit eingestellter Na_2S-Lsg. u. Tüpfeln auf Pb-Papier direkt titriert werden; zur Best. von S_3O_6'' muß dagegen entweder mit einem Na_2S-Überschuß einige Stdn. stehen gelassen oder kurz aufgekocht werden (vgl. auch C. **1932**. II. 1765). (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 817—25. 7/6. 1933. Essen-Stadtwald.) R. K. Mü.

B. Bruns, M. Maximowa und **E. Pos**, *Über den Mechanismus der Bildung von sauren Oxyden auf Kohlenoberflächen.* Zur Aufklärung des Entstehungsvorganges von Kohlenoxyden an Kohleoberflächen wird aktivierte u. nicht aktivierte Kohle bei verschiedenen Tempp. (zwischen 250 u. 550°) abgebrannt. Es zeigt sich dabei, daß die Unterschiede in den Verbrennungsgeschwindigkeiten aktivierter u. nicht aktivierter Kohlen mit zunehmender Oxydationstemp. geringer werden. Die Menge der bei der Verbrennung gebildeten sauren Oxyde, die sich aus der Alkaliadsorption — die nicht oxydierte Kohle adsorbiert kein Alkali — berechnen lassen, ist an nicht aktivierten Kohlen weit größer als an aktivierten. Dies führt zu dem Schluß, daß die Oxyde zum überwiegenden Teile aus den organ. Beimischungen der nicht aktivierten Kohlen entstehen. Ggw. von Platin setzt die Bldg. der Oberflächenoxyde stark herab, offenbar infolge ihres an der Platinoberfläche eintretenden katalyt. Zerfalls. — Die Beständigkeit der sauren Oberflächenoxyde ist groß; so werden sie durch Wasserstoff bei Anwesenheit von Platin in der Kälte nicht reduziert, auch wird beim Schütteln mit W. keine wasserlösliche Verb. abgespalten. — Schwach oxydierte Kohlen haben die Fähigkeit, gleichzeitig Kationen u. Anionen zu adsorbieren, u. zwar die Kationen durch die sauren Oxyde u. die Anionen durch oxydfreie Teile der Kohleoberfläche. (Kolloid-Z. **63**. 286—91. Juni 1933. Moskau, Karpoff-Inst. f. phys. Chem., Abt. f. Oberflächenerscheinungen.) Rogowski.

Horacio Damianovich, *Trägheit und chemische Aktivität der Edelgase.* Entspricht zum Teil der C. **1929**. II. 1388 ref. Arbeit. Das durch elektr. Entladung mit Pt-Elektrode in He-Atmosphäre erhaltene Prod. wird zu 85% in Königswasser gel. Über die vom Vf. angenommene Verb. von Pt u. He (Pt_xHe_y) hinaus scheint das Prod. einen Überschuß an ungebundenem Pt zu enthalten. Die aus Pt in He-, O_2-, N_2- u. H_2-Atmosphäre (vgl. folg. Reff.) erhaltenen Prodd. werden verglichen. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 30—44. 1930.) R. K. Müller.

Horacio Damianovich und **José Piazza**, *Dichte des durch Einwirkung von Helium auf Platin erhaltenen Produkts.* (Vgl. vorst. Ref.) Die D. des durch elektr. Entladung an Pt in He-Atmosphäre erhaltenen Prod. wird zu ca. 15 bestimmt, nach 3 Monaten Aufbewahrung in He-Atmosphäre zu ca. 16,8, nach 2-std. Erhitzen auf 380° zu ca. 20. Es ist also gegenüber reinem Pt (D. 21,4) eine wesentliche Verminderung der D. festzustellen, die Vff. in der Annahme bestärkt, daß chem. Bindung eingetreten ist. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 45—48. 1930.) R. K. Müller.

Horacio Damianovich und **José Piazza**, *Einwirkung des Sauerstoffes auf Platin unter dem Einflusse der elektrischen Entladungen bei niedrigem Druck.* (Vgl. vorst. Reff.) Nach der bei Einw. von He angewandten Methode untersuchen Vff. die Einw. von O_2 auf Pt bei Drucken von 2—0,08 mm u. einer Anfangsspannung von 380 V (Endspannung 1500 V). Es wird ein pulvriges, schwarzes Prod. (D. ca. 15,4) erhalten, das bei gewöhnlicher Temp. sehr beständig ist, bei stärkerem Erhitzen aber zers. wird. Gegenüber Luft zeigt es im Gegensatz zu den aus Pt u. He bzw. N_2 erhaltenen Prodd. kein Adsorptionsvermögen. In Königswasser werden 32,6% gel. Nach der Gew.-Abnahme der Ausgangsstoffe entspricht das Prod. der Formel Pt_2O_3. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 49—53. 1930.) R. K. Müller.

Horacio Damianovich und **Carlos Christen**, *Einwirkung des Wasserstoffes auf Platin unter dem Einflusse der elektrischen Entladungen bei niedrigem Druck.* (Vgl. vorst. Reff.) Bei H_2-Einw. unter Drucken von 0,1—4 mm unter dem Einfluß eines Wechselstromes von 500—550 V werden aus nicht vorgereinigtem Pt nur die He-, O- u. N-Pt-Prodd. erhalten. An gereinigtem Pt läßt sich nur eine langsame Absorption des H_2 feststellen unter gleichzeitiger Abscheidung eines Nd. in Form von fein verteiltem Pt an der Wandung. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 54—57. 1930.) R. K. Müller.

Horacio Damianovich und **Guillermo Berraz**, *Einwirkung des Stickstoffes auf Platin unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen bei niedrigem Druck.* (Vgl. vorst. Reff.) Das Prod. der Einw. von N_2 auf Pt unter dem Einfluß elektr. Entladungen bei niedrigem Druck stellt ein dunkelgraues metall. reflektierendes Pulver dar (D. 18,3), das zu 7,7% von verd. Königswasser gel. wird. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. 1. Nr. 3. 58—63. 1930.) R. K. MÜLLER.

Gregory Paul Baxter und **Joseph Smith Thomas**, *Eine Revision des Atomgewichts von Thallium; die Analyse von Thallochlorid.* Die modernen Bestst. gehen mit ASTONS Wert 204,39—204,41 gut zusammen. Da die Elektrolyse von TlCl mit Hg-Kathode Schwierigkeiten macht, wird TlCl wie üblich analysiert (Zusatz von der fast theoret. Ag-Menge, Endtitration mit $Ag^{\cdot}$ oder Cl' mittels Nephelometer nach sehr langem Stehen). Das TlCl wird im N_2-Strom geschmolzen, wobei das Quarzschiff konstantes Gewicht behält. Mit Ag = 107,880 u. Cl = 35,457 ergibt sich mit drei verschieden hergestellten Proben von TlCl das At.-Gew. zu 204,40. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2384 bis 2387. Juni 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., T. Jeff. Coolidge Mem. Lab.) W. A. ROTH.

H. M. Mapara und **A. M. Patel**, *Wirksamkeit des Glycins und Alanins auf die unlöslichen Salze von Silber und Blei.* Glycin u. Alanin wirken bei der Fällung der Halogenide u. Chromate von Silber u. Blei hemmend. Die hemmende Wrkg. bei den einzelnen unl. Salzen ist verschieden stark, sie nimmt bei Silbersalzen in der Reihenfolge $AgCl > AgJ > AgBr > Ag_2CrO_4$, bei Bleisalzen in der Reihenfolge $PbCl_2 > PbCrO_4 > PbBr_2 > PbJ_2$ ab, wobei Alanin stärker als Glycin wirkt. Die Menge des hemmenden Nichtelektrolyten ist unabhängig von der Menge des Fällungsmittels u. von der Verdünnung. Die klaren Lsgg. sind nicht kolloider Natur, andererseits entstehen auch keine einfachen chem. Verbb., wie aus dem Bestehen einer Veränderlichkeit des Verhältnisses der Konzz. von Metallsalz u. Nichtelektrolyt hervorgeht. So wird der Effekt wahrscheinlich auf Bldg. von Komplexverbb. beruhen. (Kolloid-Z. **63**. 291—95. Juni 1933. Bombay [Indien], Chem. Dpt., Wilson Coll.) ROGOWSKI.

Clyde R. Johnson und **George A. Hulett**, *Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser bei 0°.* Es wird eine genaue Unters. des AgCl durchgeführt zur Klärung einiger Anomalien desselben. Für die Reindarst. von Ag, NH_3, HCl, HNO_3 u. NaCl, NH_4-, K- u. Ag-Nitrat vgl. SCOTT u. JOHNSON (C. **1930**. I. 1281) u. JOHNSON (C. **1932**. I. 257). Die Herst. von AgCl nach 3 verschiedenen Methoden ist beschrieben. Es wird die Löslichkeit des AgCl untersucht, wobei die überstehende Fl. nach der nephelometr. Methode (JOHNSON, C. **1932**. II. 3070) analysiert wird. Die tabellierten analyt. Ergebnisse zeigen, daß beim Auswaschen des AgCl mit reinem W. nicht äquivalente Mengen von Ag u. Cl gel. werden, sondern Cl löst sich stärker u. Ag bleibt im Rückstand. Es löst sich beim Behandeln mit verd. oder konz. HNO_3. Es wird ein App. für die Messung der *Leitfähigkeit* im Vakuum beschrieben. Die für AgCl bei 0,00 u. 24 oder 25° gemessenen Werte sind tabelliert. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2258—62. Juni 1933. Princeton [N. J.], Univ., The Frick Chem. Lab.) GAEDE.

Clyde R. Johnson und **George W. Low jr.**, *Löslichkeit von Silberchlorid in Salpetersäure bei 0°.* Unter Berücksichtigung der früheren Beobachtungen (vgl. vorst. Ref.) werden Lsgg. von AgCl hergestellt, die äquivalente Mengen von Ag u. Cl enthalten u. bei 0° gesätt. sind. Die Löslichkeit wird sowohl nach der nephelometr. wie nach der potentiometr. Methode gemessen u. zwar für Lsgg., die 0,0010—15,2-mol. an HNO_3 sind. Die Übereinstimmung bei beiden Methoden ist gut. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2262—65. Juni 1933.) GAEDE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Harold L. Alling, *Die Lage der cotektischen Linie zwischen Kalifeldspat und Plagioklas und ihre Beziehungen.* Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über Silicatschmelzen schließt sich der Vf. der Ansicht von VOGT (vgl. Norsk. Videnskaps Akademi [1931]) über die Lage der cotekt. Linie in der Feldspatgruppe an. Die Ansicht von BOWEN („The Evolution of the Igneous Rocks", Princeton, 1928) u. TERZAGHI (J. Geology **37** [1929]. 712—16) ist nicht richtig. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] **25**. 471—76. Juni 1933.) ENSZLIN.

S. J. Shand, *Zusammensetzung und Genesis der Alkaligesteine Südafrikas.* Zur Erklärung der südafrikan. Alkaligesteinsvorkk. erweist sich die Kalksteinassimilationstheorie von DALY als brauchbar. Die Vorkk. von Pilansberg, Sekukuniland, Palabora

stellen verschiedene Stadien dieses Assimilationsvorganges dar. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **44**. 211—16. 1933.) ENSZLIN.

V. M. Goldschmidt und **Cl. Peters**, *Zur Kenntnis der Troilitknollen der Meteoriten, ein Beitrag zur Geochemie von Chrom, Nickel und Zinn.* Durch Röntgenspektrographie bzw. mittels des Bogenspektrums wurden in einer Reihe von Troiliten der Meteorite die Gehh. an Ni, Cr, Sn bestimmt; diese Daten sind noch durch einige Beststs. von Ge-Gehh. ergänzt worden. Die Analysenmethoden sind im Original genauer beschrieben. — Bei den Unterss. ergab sich zunächst, daß *Ni* u. *Co* in den Troilitknollen der Meteorite in sehr viel geringerer Menge vorhanden sind als nach den bisher veröffentlichten Angaben. Die durchschnittliche Menge beträgt höchstens 0,1% (Ni) u. 0,01% (Co). Es werden also Ni u. Co fast vollständig in das Nickeleisen sowie in den Schreibersit aufgenommen, u. nur ein geringer Rest bleibt in den Troilitknollen zurück. Dies ist in Übereinstimmung mit der Regel, daß siderophiles Verh. bei solchen Elementen auftritt, welche edler sind als Fe u. die gleichzeitig in geschmolzenem Fe ll. sind. Dementsprechend verhalten sich Ni u. Co sehr stark siderophil. Das *Ge* u. das *Sn* erwiesen sich ebenfalls als ausgesprochen siderophil; das Nickeleisen der Eisenmeteorite enthält im Durchschnitt etwa 0,01% Sn, die Troilitknollen etwa 0,0015% Sn. Zur Ergänzung wurde ferner der Durchschnittsgeh. einer Anzahl ird. Silicatgesteine an Sn ermittelt. In diesen Gesteinen ist nach den vorliegenden Ergebnissen das Sn etwa 10-mal häufiger als bisher angenommen (in Meteoriten etwas seltener als nach bisherigen Daten). — Es ist überraschend, daß *Cr* in Eisenmeteoriten ganz überwiegend in die Troilitknollen eintritt, also als ausgesprochen chalkophiles Element erscheint, während in ird. Gesteinen Sulfide des Cr bisher noch niemals beobachtet wurden. Im System Fe—Ni—Cr—S, mit einer S-Menge, die nicht zur Absättigung aller 3 Metalle ausreicht, wird ganz überwiegend das Cr an S gebunden, sowie ein Teil des Fe; die Metallphase wird an Ni angereichert, verarmt hingegen an Cr. Diese starke Affinität des Cr zu S tritt offenbar nur dann in Erscheinung, wenn O abwesend ist oder wenn seine Menge nicht zur Oxydation des Cr ausreicht. Im Chondriten von Holbrook, der wesentlich aus Silicaten besteht, geht nur eine ganz geringe Menge Cr in den Troilit ein. Nach den Ergebnissen der Vff. gehört das Cr in den Meteoriten zu den am stärksten chalkophilen Elementen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1933**. 278—87.) SKALIKS.

N. R. Dhar und **Atma Ram**, *Gegenwart von Formaldehyd im Tau.* Im Tau findet sich Formaldehyd in Mengen von etwa 0,0015 mg/l (bestimmt nach der Methode von SCHRYVER), also beträchtlich mehr als im Regenwasser (vgl. C. **1932**. II. 3694). Vff. nehmen an, daß der Formaldehyd von der Photooxydation organ. Verbb. herrührt, wobei sich energiereiches CO_2 bildet; dieses ist der photochem. Umsetzung mit W. leichter zugänglich als n. CO_2. (Nature, London **131**. 800. 3/6. 1933. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

E. T. Bell, Mineralogy. London: Baillière 1933. 8°. 11 s. 6 d. net.

D. Organische Chemie.

Otto Schmidt, *Die aktiven Stellen des typischen Hydrierungskatalysators.* (5. Mitt. *über Reaktionsmechanismus.*) (4. vgl. C. **1932**. I. 3400.) Vf. vertritt im Gegensatz zu TAYLOR (C. **1926**. I. 2529) die Auffassung, daß bei der *Hydrierungskatalyse* die absorbierten Gase reagieren, nicht die adsorbierten. Es wird gezeigt, daß die üblichen *Hydrierungskatalysatoren* zu den feinporösen Stoffen gehören, bei denen die Gasaufnahme im wesentlichen im Innern erfolgt. Wie bei feinporösen Stoffen die Sorptionsfähigkeit durch das Verhältnis Porendurchmesser zu Gasmoleküldurchmesser bedingt ist, so wird auch hier die Geschwindigkeit der Hydrierung der C=C-Doppelbindung durch die Sperrigkeit der Moleküle stark beeinflußt. Die im Innern der Elemente der Eisen- u. Platingruppe auftretende akt. Form des Wasserstoffs ist die der positiven Ionen, die an der Oberfläche nicht existieren können. Die Aktivierung des Wasserstoffs u. die Hydrierung ist bei diesen Katalysatoren eine Rk. in der festen Lsg.; die „akt. Stellen" liegen im Innern, nicht an der äußeren Oberfläche. (Z. physik. Chem. Abt. A. **165**. 133—46. Juni 1933. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlabor. der I. G. Farben.) DZIENGEL.

H. I. Waterman und **C. van Vlodrop**, *Hydrierung von Gemischen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ohne Zusatz eines Katalysators.* Durch Verss. von WATERMAN u. PERQUIN ist bekannt geworden, daß bei der destruktiven Hydrierung von Paraffin

bei 460° u. 100—110 Atm. Anfangs-H_2-Druck (Maximum > 200 Atm.) Prodd. entstehen, in denen sowohl die gasförmigen als auch die fl. Anteile nicht völlig gesätt. sind, obwohl das Paraffin bis zu 2 Gew.-% H aufnimmt. Man kann diesen Befund dadurch erklären, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit der beim Cracken des Paraffins entstehenden Prodd. verhältnismäßig gering ist, während andererseits beträchtliche Mengen ungesätt. Prodd. gebildet werden. Man kann das Auftreten von ungesätt. Prodd. durch Zusatz von Ni-Kieselgur unterdrücken; dies gelingt aber nur bei genügend hohem H_2-Druck. Nach Angaben von SSACHANEN u. TARASSOW (C. **1933**. I. 1053) lassen sich Gemische von ungesätt. KW-stoffen auch ohne Katalysator schon bei 300° vollständig hydrieren. Dieser Befund schien sich anfangs zu bestätigen; es gelang, n-Octen bei ca. 300° u. 135 Atm. H_2 vollständig in *Octan* (Kp.$_{777}$ 125—126,5°, n_D^{20} = 1,3979, D.$^{20}_4$ 0,7030) umzuwandeln. Bei genauerer Unters. zeigte sich aber, daß diese leichte Hydrierung auf Verunreinigung der Autoklavenwandung mit Katalysatorresten von früheren Verss. zurückzuführen ist. In einem neuen Autoklaven wurde bei 110—120 Atm. H_2 auch bei 360° noch keine Hydrierung, wohl aber Bldg. polymerer Prodd. beobachtet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 469—77. 15/5. 1933. Delft, Techn. Univ.) OSTERTAG.

Carlos C. Christen, *Einwirkung der elektrischen Entladungen auf Kohlenwasserstoffe bei niedrigem Druck.* (Vgl. C. **1931**. I. 2960.) Bei Einw. einer elektr. Entladung zwischen Ni-Elektroden mit 300—600 V wird *Heptan* unter H_2-Entw. teilweise kondensiert u. zwar um so rascher, je höher die Spannung ist. Die Temp. scheint keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Das Prod. stellt eine gelbbraune sehr konsistente M. von empyreumat. Geruch dar, die in organ. Lösungsmm. wie Ä. teilweise l. ist. Der in Ä.. l., in PAe. unl. Anteil wird von konz. H_2SO_4, HNO_3 u. Br_2 angegriffen. Aus der Luft absorbiert das Prod. langsam O_2. Bei gewöhnlicher Temp. zeigt es keinen Dampfdruck. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 71—81. 1930.) R. K. MÜLLER.

René Vanier de Saint-Aunay, *Polymerisation und Abbau von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß der elektrischen Entladung.* Die C. **1929**. I. 2628. II. 1520 referierten Verss. von MIGNONAC u. DE SAINT-AUNAY über die Polymerisation von *Acetylen* u. *Äthylen* unter dem Einfluß der dunklen elektr. Entladung werden ausführlich beschrieben u. auf weitere KW-stoffe ausgedehnt. Das aus Acetylen entstehende *Hexadien-(1,5)-in-(3)* (*Divinylacetylen*) gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Ameisensäure, bei der Ozonspaltung CH_2O u. HCO_2H; Dipropargyl liefert Bernsteinsäure. Aus Äthylen entstehen neben Buten u. Hexen noch C_2H_2, C_2H_6, Butan u. Hexan. *Äthan* liefert durch H-Abspaltung C_2H_4 u. C_2H_2 u. deren Polymerisationsprodd., durch Spaltung der C—C-Bindung CH_4. *Methan* gibt H, C_2H_6, C_2H_4 u. C_2H_2. Aus *Bzl.* erhält man durch Polymerisation ein Gemisch von Dihydrodiphenylen, das bei der Dest. in Diphenyl u. H zerfällt; Dehydrierung des Bzl. führt zu *Diphenyl*; ferner erfolgt Zerfall des Mol. unter Bldg. von C_2H_2, das weiterhin in C_2H_4 u. C_2H_6 umgewandelt wird. Bei Anwendung stärkerer Ströme zerfallen die Dihydrodiphenyle vollständig in Diphenyl u. H_2. In analoger Weise erhält man aus *Toluol* Dimethyldihydrodiphenyle, *Dibenzyl*, C_2H_2, CH_4, C_2H_4 u. C_2H_6. *Hexan* liefert *Hexen-(1)*, Propylen, Propan, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 u. KW-stoffe mit mehr als 9 C-Atomen. (Chim. et Ind. **29**. 1011—25. Mai 1933.) OG.

M. S. Kharasch und **Frank R. Mayo**, *Der Peroxydeffekt bei der Addition von Reagentien an ungesättigte Verbindungen.* I. *Die Addition von Bromwasserstoff an Allylbromid.* Bei den Additionsrkk. der Äthylenbindung bestehen Widersprüche zwischen den theoret. Voraussagen u. den experimentellen Befunden. Es erschien deshalb notwendig, zunächst die Addition von HBr an *Allylbromid* (I) erneut zu untersuchen. Bei dieser Rk. können *1,2-Dibrompropan* (II) u. *1,3-Dibrompropan* (III) auftreten; beide Prodd. sind schon von zahlreichen Autoren beobachtet worden. Es erscheint aber zwecklos, den Verlauf der Addition von HBr an I theoret. zu diskutieren, solange nicht eine befriedigende Methode zur Analyse des Rk.-Gemischs existiert. Nach Ausarbeitung einer solchen Methode konnte festgestellt werden, daß die Rk. durch bisher unbekannte Faktoren beeinflußt wird. Führt man die Addition unter Luftabschluß aus (Abkühlen mit fl. Luft, Evakuieren u. Zuschmelzen), so reagieren einzelne Präparate von I mit wechselnden Geschwindigkeiten unter Bldg. verschiedener Additionsprodd. Die meisten Präparate geben 65—85% II u. sind in 10 Tagen zu 88% umgesetzt; ein kleinerer Teil reagiert erheblich schneller unter Bldg. von III. Dieses Verh. ist auf Ggw. von O oder Peroxyden zurückzuführen; bei Luftzutritt reagieren alle Präparate ungefähr gleich schnell unter überwiegender Bldg. von III. Durch die Rhodanidprobe ließ sich zeigen, daß Allylbromidpräparate sehr verschiedenes Oxydationsvermögen

gegen Fe^{II} aufweisen, das den Ausbeuten an III bei der Einw. von HBr unter Luftabschluß ungefähr proportional ist. Die Annahme, daß das Oxydationsvermögen auf Peroxyde zurückzuführen ist, erscheint gerechtfertigt, da man bei Zusatz von 0,02 Mol Benzoylperoxyd dasselbe Prod. erhält wie bei Anwendung von sehr oxydationskräftigem I. I ist gegen O merklich empfindlich; nach 2-monatigem Aufbewahren im Dunkeln gibt es eine starke Peroxydprobe. Ein peroxydfreies Präparat, das bei Luftabschluß 80% II liefert, gibt > 70% III, wenn man vor dem Zusatz von HBr 10 Min. Luft durchleitet; hierbei nimmt zugleich das Oxydationsvermögen zu. Die Wrkg. ist mit Sicherheit dem O zuzuschreiben, da man bei Vorbehandlung von I mit N, H, NO oder NO_2 keine anderen Resultate erhält wie unter Luftabschluß. Der Einfluß der Peroxyde läßt sich durch Zusatz der bekannten Oxydationsverzögerer, wie $(C_6H_5)_2NH$, β-$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$, Hydrochinon, $C_6H_5 \cdot SH$, Thiokresol, Mercaptobenzthiazol, ausschalten; man erhält bei Zusatz dieser Verbb. stets II, unabhängig vom Peroxydgeh. des angewandten I-Präparats. Die Bldg. von II wird auch durch Eg., $FeCl_3$ u. $AlCl_3$ begünstigt. Es wird darauf hingewiesen, daß der Mechanismus der Wrkg. dieser Stoffe wahrscheinlich von Fall zu Fall verschieden ist. Durch besondere Verss. wurde ferner festgestellt, daß die Additionsprodd. II u. III, Trockenmittel, Spuren von W. in nicht besonders getrockneten Rk.-Gemischen, die Dauer des Trocknens, die HBr-Konz. u. zugesetzte Oberflächenkatalysatoren den Rk.-Verlauf nicht beeinflussen. Zwischen —75° u. +100° hat die durch Peroxyde katalysierte Bldg. von III einen 1,5—2 mal größeren Temp.-Koeff. als die Bldg. von II; bei geringem Peroxydgeh. können bei —75° selbst bei Luftzutritt große Mengen II entstehen, weil die Bldg. von III bei tiefer Temp. viel stärker verzögert wird; bei höheren Tempp. wiederum verläuft die Bldg. von III so schnell, daß die geringsten Peroxydspuren auch bei Luftausschluß die Rk. in dieser Richtung beeinflussen; klare Resultate sind daher bei höheren Tempp. nur bei Zusatz guter Oxydationsverzögerer zu erhalten. So ist es zu erklären, daß frühere Autoren bei höheren Tempp. mehr III, bei tiefen mehr II fanden; daß keine Temp.-Wrkg. vorliegt, ergibt sich aus den Verss. mit Oxydationsverzögerern, bei denen die Temp.-Änderung die Zus. des Rk.-Prod. kaum beeinflußte. — Unter peroxydfreien Bedingungen (Zusatz von Oxydationsverzögerern) hat keines der untersuchten Lösungsmm. einen Einfluß auf die Richtung der Rk.; man erhält stets 90% II. Die DE. des Lösungsm. beeinflußt nicht die Richtung, sondern nur die Geschwindigkeit der Rk., doch besteht keine einfache Beziehung. W. beschleunigt die Rk. zunächst; 85%ig. HBr reagiert schneller als 100%ig., während 40%ig. HBr fast gar nicht addiert wird. Die Brechungsindices der Lsgg. von I in Heptan, Eg., Chlf., 1,3-Dibrompropan u. CS_2 weichen von den aus der Mischungsregel berechneten ab u. deuten auf Assoziation oder Bldg. von Verbb. Lösungsm.-Wrkg. u. Temp.-Effekt sind voneinander unabhängig. — Licht beschleunigt die Addition von HBr; kurzwelliges Licht wirkt am stärksten u. beschleunigt die Bldg. von III viel stärker als die von II, so daß bis 90% III auftreten können; im ultravioletten Licht wird sogar die oxydationsverzögernde Wrkg. des Eg., die die Bldg. von II begünstigt, weitgehend aufgehoben. Die Vers.-Resultate zeigen an, daß alle Faktoren, die die Addition von HBr an I beeinflussen, nur auf dem Wege über eine Einw. auf die in I enthaltenen Peroxyd- oder O-Spuren wirksam werden. — Fe^{III}- u. Al-Halogenide beschleunigen die Addition außergewöhnlich stark, die Wrkg. ist der Salzkonz. proportional. Cu-Salze haben keinen Einfluß auf die Richtung der Rk., können aber schwach beschleunigend u. oxydationsverzögernd wirken. — Oberflächenkatalysatoren, wie Glaswolle u. SiO_2-Gel, beeinflussen weder Geschwindigkeit noch Richtung der Rk. Eine bei Asbest beobachtete Beschleunigung ließ sich auf Fe-Geh. zurückführen.

Zur Analyse der Rk.-Gemische wurde I mit Hilfe von Dimethylanilin entfernt; die Zus. des Rückstands wurde aus dem n_D berechnet. *1,2-Dibrompropan* (I), n_D^{20} = 1,5194. *1,3-Dibrompropan* (III), n_D^{20} = 1,5232; die Refraktion der Gemische ist eine lineare Funktion der Zus.; Fehlergrenze der Methode ca. 5%. Die Zus. läßt sich auch aus dem Kp. der Gemische einigermaßen bestimmen. Das verwendete *Allylbromid* (I) war teils ein Handelspräparat, teils wurde es aus Allylalkohol u. HBr-Gas in Ggw. von 1—2% CuBr erst bei 0°, dann bei gewöhnlicher Temp. dargestellt; man wäscht mit k. W., trocknet bei —75° mit Na_2SO_4 u. dest. durch eine 1,5 m lange Kolonne. $Kp._{752}$ 69,6°, n_D^{20} = 1,4693. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß I sich im Licht nicht verändert u. vor u. nach der Belichtung mit Br *1,2,3-Tribrompropan* liefert. Auch II, III u. *Propylenbromid* verändern sich nicht im Licht; es ist damit bewiesen, daß das aus I u. HBr neben II entstehende III seine Bldg. nicht

einer Umlagerung von I oder II verdankt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2468—96. Juni 1933.) Ostertag.

M. S. Kharasch, M. C. McNab und **Frank R. Mayo**, *Der Peroxydeffekt bei der Addition von Reagentien an ungesättigte Verbindungen.* II. *Die Addition von Bromwasserstoff an Vinylbromid.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vinylbromid kann mit HBr einerseits *1,1-Dibromäthan*, andererseits *1,2-Dibromäthan* liefern. Die früheren Unterss. (Literatur bei Wibaut, C. **1931**. I. 2857) sind ohne Berücksichtigung der Peroxydwrkgg. (vgl. vorst. Ref.) ausgeführt u. daher bedeutungslos. Man kann die Rk. so leiten, daß entweder 100% 1,1- oder 100% 1,2-Dibromäthan entstehen; die Bldg. von 1,1-Dibromäthan ist die „n." Rk. u. findet bei Abwesenheit von Peroxyden (bzw. in Ggw. von Oxydationsverzögerern) ausschließlich statt; die Bldg. von 1,2-Dibromäthan ist auf den Peroxydgeh. des Vinylbromids zurückzuführen. Die Wrkg. von Lösungsmm., Temp., Licht, Oberflächenkatalysatoren u. Salzen auf Geschwindigkeit u. Richtung der Rk. ist auch hier nur durch Einw. auf Peroxyde bzw. durch Aktivierung des bei der Zers. der Peroxyde freiwerdenden O zu erklären. — *Vinylbromid*, aus Äthylenbromid u. alkoh. KOH. Die Zus. der Rk.-Prodd. wurde aus n_D u. Kp. ermittelt. *1,1-Dibromäthan*, n_D^{20} = 1,5123. *1,2-Dibromäthan*, n_D^{20} = 1,5380. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2521—30. Juni 1933.) Ostertag.

M. S. Kharasch, M. C. McNab und **Frank R. Mayo**, *Der Peroxydeffekt bei der Addition von Reagentien an ungesättigte Verbindungen.* III. *Die Addition von Bromwasserstoff an Propylen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Propylen gibt mit HBr bei Luftzutritt oder -Ausschluß u. in Ggw. oder Abwesenheit von Oxydationsverzögerern reines *Isopropylbromid.* In Ggw. von Peroxyden, wie Benzoylperoxyd oder Ascaridol, kann man fast quantitativ *n-Propylbromid* erhalten. Propylen scheint mit O nicht leicht Peroxyde zu bilden. Wie bei anderen ungesätt. Verbb. wird die Peroxydwrkg. bei tiefen Tempp. scheinbar herabgesetzt; man erhält in Ggw. von Peroxyden bei —78° 30%, bei gewöhnlicher Temp. 87% n-C_3H_7Br. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2531—33. Juni 1933. Chicago [Ill.], Univ. of Chicago.) Ostertag.

Irving E. Muskat und **Loren B. Grimsley**, *Untersuchungen an konjugierten Systemen.* 12. Mitt. *Die Addition von Brom, Bromwasserstoff und unterbromiger Säure an 1-Brombutadien.* (11. vgl. C. **1932**. II. 366.) Im Gegensatz zu Ingold u. Smith (C. **1932**. I. 41), nach deren Ergebnissen *1-Brombutadien-1,3* (I) in 3,4-Stellung addiert, finden Vff., daß Br_2, HBr u. HOBr an I in 1,4-Stellung addiert werden. In Lg., Chlf. u. Eg. wurde von I bei Tempp. bis zu —50° herab 1 Mol Brom leicht absorbiert unter Bldg. von *1,1,4-Tribrombuten-2*, $C_4H_5Br_3$, Kp.$_8$ 94°, das bei Oxydation sowohl mit O_3 als mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. als Hauptprod. Bromessigsäure lieferte, neben der in einigen Verss. Oxalsäure isoliert u. qualitative Farbrkk. auf Glyoxylsäure erhalten wurden, u. das mit 1 Mol Brom ein schon von Willstätter u. Bruce (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 3994) erhaltenes Gemisch von Pentabrombutanen ergab. — Einleiten von 1 Mol trockenem HBr in I führte zu *1,1-Dibrombuten-2*, $C_4H_6Br_2$, Kp. 155 bis 157°, Kp.$_{21}$ 71—72°, das bei der Ozonisierung Essig- u. Oxalsäure lieferte u. mit 1 Mol Brom in Chlf. in *1,1,2,3-Tetrabrombutan*, $C_4H_6Br_4$, Kp.$_{25}$ 148—150°, überging. — Behandeln von I mit 1 Mol HOBr in 1—2%ig. wss. Lsg. lieferte *1,4-Dibrom-1-oxybuten-2*, $C_4H_6OBr_2$, dessen Ozonisierung zu Oxal- u. Bromessigsäure führte. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2140—45. Mai 1933. Chicago [Ill.], Univ.) Behrle.

Thomas H. Vaughn und **J. A. Nieuwland**, *Direkte Jodierung von monosubstituierten Acetylenen.* (Vgl. C. **1932**. I. 2303.) Alkyl- u. Arylacetylene können durch J in fl. NH_3 jodiert werden. Während aber Phenyl-, p-Tolyl- u. Vinylacetylen bei —34° relativ schnell vollständig jodiert werden, reagieren die Alkylacetylene bei dieser Temp. äußerst langsam (z. B. Amylacetylen zu nur 6% in 4 Tagen). Hier arbeitet man besser bei Raumtemp. im Autoklaven, aber auch dann betragen die Ausbeuten nur 15 bis 50%. Ursache dieser Erscheinung ist, daß J u. fl. NH_3 bei 25° quantitativ wie folgt reagieren: $3\,J_2 + 8\,NH_3 = 6\,NH_4J + N_2$. Amylacetylen wird auch in äth. NH_3-Lsg. jodiert, aber unter gleichzeitiger Bldg. von viel Additionsprodd., während in reinem NH_3 niemals J an die 3-fache Bindung addiert wird. Die Na-Salze der monosubstituierten Acetylene werden in NH_3 schnell jodiert. — Die Jodacetylene sind farblose Fll., welche sich beim Erhitzen u. am Licht gelb färben, dagegen im Dunkeln u. im Eisschrank haltbar sind. Die Alkyljodacetylene sind sehr flüchtig u. riechen äußerst stark.

Versuche. *Amyljodacetylen*, $C_7H_{11}J$. 1. Gemisch von fl. NH_3, J u. Amylacetylen im Autoklaven über Nacht stehen gelassen, vorsichtig W. zugegeben, Öl mit

W. u. 5%ig. HCl gewaschen, getrocknet u. fraktioniert. Ausbeute 30%. 2. Fl. NH_3 in äth. J-Lsg. gegossen, Amylacetylen zugegeben u. stehen gelassen, mit W. versetzt, äth. Schicht mit Thiosulfat, W. u. verd. HCl gewaschen usw. Ausbeute 21%. 3. Amylacetylen in Lsg. von Na in fl. NH_3 bis zur Entfärbung eingetragen, langsam J zugegeben usw. Ausbeute 68%. $Kp_{\cdot 1,5}$ 80,0°, $Kp._{21}$ 93,0°, F. —37 bis —35°, $D.^{20}$ 1,472, $n_D^{26,5}$ = 1,5105, M_D = 45,35 (ber. 45,29) (vgl. GRIGNARD u. PERRICHON, C. **1926**. I. 2912). — *Äthyljodacetylen*, $Kp._{156}$ 83—85°, $D.^{22}$ 1,739, $n_D^{23,7}$ = 1,5247, M_D = 31,76 (ber. 31,48). — *Butyljodacetylen*, C_6H_9J, $Kp._6$ 52,5°, $Kp._{30}$ 82,5°, $D.^{25}$ 1,5552, n_D^{25} = 1,51 500, M_D = 40,32 (ber. 40,68). Wurde auch aus $C_4H_9 \cdot C \equiv C \cdot MgBr$ u. J in Ä erhalten. — *Heptyljodacetylen*, $Kp._4$ 105—107°, $D.^{22}$ 1,355, $n_D^{26,5}$ = 1,5024, M_D = 54,66 (ber. 54,50). — *Phenyljodacetylen*, $D.^{25}$ 1,7508, n_D^{25} = 1,6591, M_D = 48,02 (ber. 47,31). — *p-Tolyljodacetylen*, $Kp._{16}$ 135—141°, $D.^{27}$ 1,810, n_D^{27} = 1,6870, M_D = 51,01 (ber. 52,02), nicht rein; starke Zers. bei der Dest. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2150—53. Mai 1933. Notre Dame [Indiana], Univ.) LINDENBAUM.

Camille Matignon, Henri Moureu und **Maurice Dodé**, *Über die Rolle der Temperatur bei der Isomerisierung der Butylene in Gegenwart von Tonerde.* (Vgl. C. **1933**. I. 3698.) Außer in der Tonerde enthaltenen sauren Substanzen beeinflussen noch andere Faktoren, besonders die Temp., das Mengenverhältnis der gebildeten Butene. Erhöhung der Temp. begünstigt die Bldg. des Butens-(2) (II) auf Kosten des Butens-(1) (I). Die Temp. verändert aber auch die katalyt. Eigg. der Tonerde, indem deren Vermögen, I zu II zu isomerisieren, durch einfaches Erhitzen erhöht wird. — Aus NH_4-Alaun mit NH_4OH gefällte, mit Leitungswasser gewaschene u. 2 Stdn. bei 380° getrocknete Tonerde liefert vorwiegend I. Dieselbe Tonerde, vor ihrer Benutzung 2 Stdn. auf 450° erhitzt, liefert mehr II u., auf 650° erhitzt, noch etwas mehr II. Eine für die Gewinnung von II bereitete, d. h. mit dest. W. bis zum Verschwinden der SO_4'' gewaschene Tonerde verhält sich ebenso. — Vorstehende Erscheinung ist nicht auf eine verschiedene Porosität der Tonerde zurückzuführen. Da ferner nach WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern (C. **1926**. I. 1375) alle Al-Hydroxyde von 270° ab in AlO(OH) übergehen, sollte man mit säurefreien u. auf dieselbe Temp. gebrachten Tonerdeproben ident. Butengemische erhalten, gleichgültig, wie der saure Katalysator entfernt worden ist. Dies ist aber nicht der Fall. Eine Tonerde, deren saure Verunreinigungen nur durch Erhitzen auf 650° zerstört worden sind, liefert viel mehr I als eine zuerst mit einer alkal. Lsg. [z. B. $Ca(HCO_3)_2$] neutralisierte u. dann auf 650° erhitzte Tonerde. Vermutlich bewirkt das Erhitzen eine Dissoziation des bas. Al-NH_4-Sulfats, welches das gefällte $Al(OH)_3$ immer begleitet, oder eines bas. NH_4-Alkalisulfats, welches beim Waschen mit alkal. Lsgg. entsteht. Solange die Dissoziation nicht vollständig ist, bilden sich saure Prodd., welche die isomerisierende Wrkg. erhöhen. — Die Bldg. von I u. II aus Butanol-(1) unter der Wrkg. von Tonerde hängt somit von wenigstens 4 Faktoren ab: 1. Isomerisierende Wrkg. von in der Tonerde anwesenden, die Bldg. von II begünstigenden sauren Substanzen; 2. Einfluß der Rk.-Temp. auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit I $\longrightarrow$ II; 3. Erhöhung der isomerisierenden Fähigkeit der Tonerde selbst durch Erhitzen; 4. teilweise Kompensierung des Temp.-Einflusses durch die Menge des Alkohols infolge veränderter Kontaktdauer. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1560—63. 22/5. 1933.) LB.

G. Komppa und **J. Sevón**, *Beitrag zur Kenntnis des anomalen Verhaltens des β,β-Dimethyltrimethylenglykols und dessen Dibromids.* Nach FRANKE (Mh. Chem. **34** [1913]. 1893) sind *β,β-Dimethyltrimethylenglykol* u. sein *Bromid* im Gegensatz zum Trimethylenglykol u. -bromid äußerst reaktionsträge. Vff. haben diese Beobachtungen bestätigt. Das Bromid konnte mit KCN, Na-Malonester, Na-Cyanessigester, Na-Phenolat u. Diphenylamin nicht umgesetzt werden. Nur mit Phthalimidkalium wurde bei längerem u. höherem Erhitzen das erwartete *Diphthalimid* recht glatt erhalten. Aus diesem wurde das *Diamin* dargestellt, dessen Überführung in das *cycl. Imin* nur mit sehr geringer Ausbeute gelang.

Versuche. *β,β-Dimethyltrimethylendibromid*, $C_5H_{10}Br_2$. 30 g *β,β*-Dimethyltrimethylenglykol (Prismen, F. 124°) im Druckrohr unter Eiskühlung mit 66 g PBr_3 versetzt, innerhalb 10 Stdn. auf 140° u. hierbei noch 12—14 Stdn. erhitzt, auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert, mit Dampf dest., in Ä. gel. usw. $Kp._{11}$ 64—69°, Kp. 185—190°. — *β,β-Dimethyltrimethylendiphthalimid*, $C_{21}H_{18}O_4N_2$. Voriges mit Phthalimidkalium langsam auf 250—300° erhitzt, bis die braune M. halbfest war, mit W. ausgekocht, getrocknet, in Chlf. gel., Filtrat eingeengt. Aus A. bräunliche Blättchen, F. 236—237°. — *β,β-Dimethyltrimethylendiaminhydrochlorid*, $C_5H_{16}N_2Cl_2$. Voriges mit 25%ig. wss. KOH 6 Stdn. erhitzt, bis zum beginnenden Schäumen abdest., Rück-

stand in W. gel. u. wieder dest., vereinigte Destillate mit HCl neutralisiert u. verdampft. Aus A. hygroskop. Schuppen, F. 280—281° (Zers.). *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_{14}N_8$, aus wss. Lsg. hellgelbe Nadeln, Zers. 240°. *Chlorplatinat*, $C_6H_{16}N_2Cl_6Pt$, goldgelbe Nadeln, Zers. 270°. — *β,β-Dimethyltrimethyleniminpikrat*, $C_{11}H_{14}O_7N_4$. Voriges Hydrochlorid ½ Stde. auf 280—290° erhitzt, mit Chlf. gekocht, Filtrat verdampft, Harz in W. aufgenommen, stark alkalisiert u. mit Dampf dest., pyridinähnlich riechendes Destillat mit Pikrinsäure im Vakuum bei niedriger Temp. verdampft, krystalldurchsetztes Öl abgepreßt. Nach Waschen mit CH_3OH goldgelbe Nadeln, F. 181—182°. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. **37**. Nr. 7. 1—8. 1933. Helsinki [Finnl.], Techn. Hochschule. [Orig.: dtsch.]) Lindenbaum.

C. Pauline Burt, D. R. Corcoran und **I. V. Koerber**, *Untersuchungen über cyclische Acetale.* II. *Bildung cyclischer Acetale des 4,5-Dioxyoctadiens-(2,6).* (I. vgl. C. **1930**. I. 2076.) *4,5-Dioxyoctadien-(2,6)* bildet recht glatt Acetale mit *Isobutyr-, Valer-* u. *Isovaleraldehyd*, ziemlich glatt mit *Diäthylketon*, dagegen nicht mit Methylhexylketon, Pinakolin u. Methylheptenon, ferner nicht mit solchen Aldehyden oder Ketonen, in denen das CO einer Doppelbindung oder einem Aryl unmittelbar benachbart ist. Dagegen bildet sich mit *Hydrozimtaldehyd* recht glatt das Acetal. Darst. der Acetale wie früher; alle erwiesen sich als monomolekular. — *Acetal des 4,5-Dioxyoctadiens-(2,6) mit: Acetaldehyd*, $D.^{20}_4$ 0,9352, n_D^{20} = 1,4564. *Propionaldehyd*, $D.^{20}_4$ 0,9304, n_D^{20} = 1,4558. *Butyraldehyd*, $D.^{20}_4$ 0,9304, n_D^{20} = 1,4555. *Isobutyraldehyd*, $C_{12}H_{20}O_2$, $Kp._{14}$ 101°, $D.^{20}_4$ 0,9409, n_D^{20} = 1,4538; Ausbeute 86%. *Valeraldehyd*, $C_{13}H_{22}O_2$, $Kp._5$ 110—111°, $D.^{20}_4$ 0,9228, n_D^{20} = 1,4570; Ausbeute 65%. *Isovaleraldehyd*, $C_{13}H_{22}O_2$, $Kp._4$ 106°, $D.^{20}_4$ 0,9218, n_D^{20} = 1,4529; Ausbeute 77%. *Önanthol*, $D.^{20}_4$ 0,9078, n_D^{20} = 1,4592. *Hydrozimtaldehyd*, $C_{17}H_{22}O_2$, $Kp._4$ 160—161°, $D.^{20}_4$ 0,9996, n_D^{20} = 1,5132; Ausbeute 79%. *Aceton*, $D.^{20}_4$ 0,9543, n_D^{20} = 1,4492. *Methyläthylketon*, $D.^{20}_4$ 0,9270, n_D^{20} = 1,4551. *Diäthylketon*, $C_{13}H_{22}O_2$, $Kp._5$ 100 bis 101°, $D.^{20}_4$ 0,9237, n_D^{20} = 1,4573; Ausbeute 57%. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2068 bis 2070. Mai 1933. Northampton [Mass.], Smith Coll.) Lindenbaum.

James B. Conant und **George W. Wheland**, *Die Struktur der durch Oxydation von Triisobutylen erhaltenen Säuren.* Butlerow (Ber. dtsch. chem. Ges. **12** [1879]. 1482) erhielt bei der Oxydation von Triisobutylen eine Säure $C_{11}H_{22}O_2$, die als Di-tert.-butylmethylessigsäure angesprochen wurde. Durch Unters. größerer Mengen der Säure wurde festgestellt, daß das nach Butlerows Vorschrift gewonnene Prod. (F. 66—70°) die Zus. $C_{12}H_{24}O_2$ besitzt u. sich durch fraktioniertes Ausschütteln der äth. Lsg. mit Na_2CO_3 oder auf Grund des Verh. der Chloride gegen NH_3 in annähernd gleiche Mengen zweier Säuren mit F. 88—89° u. 129—129,5° (*α-Säure* u. *β-Säure*) zerlegen läßt. Das Chlorid der α-Säure gibt mit NH_3 das Amid, das der β-Säure liefert die Säure zurück. Beide Säuren sind trisubstituierte Essigsäuren; sie lassen sich nicht nach Hell-Vol-

I $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_3\\(CH_3)_3C\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ II $[(CH_3)_3C]_2C(C_2H_5)\cdot CO_2H$

hard-Zelinsky bromieren u. werden nur äußerst langsam verestert. Durch 3%ig. methylalkoh. HCl wird die α-Säure bei 100° in 11 Tagen zur Hälfte, die β-Säure fast gar nicht verestert, während $C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ sich in 1 Tag fast vollständig umsetzt. Die Säurestärken der beiden Säuren in 50%ig. A. sind geringer als die der Essigsäure. — Abbauprodd. konnten bisher nicht erhalten werden. Nur die α-Säure gibt ein Amid; es liefert aber beim Hoffmannschen Abbau anscheinend einen Harnstoff $(C_{11}H_{23}NH)_2CO$, der bisher nicht hydrolysiert werden konnte. Mit CrO_3 wurden keine festen Prodd. gewonnen. Die β-Säure wird durch H_2SO_4 langsam zers.; hierbei entstehen ein hochsd. neutrales Öl, Dimethyläthylessigsäure u. geringe Mengen einer hochsd. Säure. Die bisher erhaltenen Resultate reichen für die sichere Konst.-Ermittlung nicht aus; unter starken Vorbehalten formulieren Vff. die α-Säure als I, die β-Säure als II. — *α-Säure*, $C_{12}H_{24}O_2$, F. 88—89°. *Chlorid*, $Kp._{40}$ 120—123°. *Methylester*, $C_{13}H_{26}O_2$, aus dem Chlorid. $Kp._{40}$ 117—120°, n_D^{25} = 1,4265, $D.^{25}_4$ 0,8582. *Amid*, $C_{12}H_{25}ON$, F. 140—141°. *p-Chloranilid*, $C_{18}H_{28}ONCl$, F. 187—187,5°. *Harnstoff* $C_{23}H_{48}ON_2$, aus dem Amid u. KOBr. F. 164—165° (aus A.). — *β-Säure*, $C_{12}H_{24}O_2$, F. 129°. *Chlorid*, $Kp._{50}$ 128—133°. *Methylester*, $C_{13}H_{26}O_2$, $Kp._{35}$ 115—120°, n_D^{25} = 1,4437, $D.^{25}_4$ 0,8925. *p-Chloranilid*, $C_{18}H_{28}ONCl$, F. 166,5—167°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2499—2504. Juni 1933. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Ostertag.

Kiichiro Kino, *Über die Polymerisierung der Methylester der höher ungesättigten Fettsäuren.* XII. *Über die Struktur des intramolekularen Reaktionsproduktes aus dem Methylester der Clupanodonsäure.* (XI. vgl. C. **1933**. I. 3184.) *Clupanodonsäuremethyl-*

ester von Kp.$_{3,5}$ 218—220°, JZ. 362,9 (ber. 368,65), VZ. 162,2 (ber. 162,97), Mol.-Gew. 344 (ber. 344,28) wurde im H-Strom 20 Min. auf 290—300° erhitzt, darauf fraktioniert u. die Fraktion Kp.$_{3,5}$ 214—221° isoliert. Dieses intramolekulare Rk.-Prod. zeigte JZ. 219,2 (ber. 221,2), VZ. 169,6 (ber. 162,97), Mol.-Gew. 342 (ber. 344,28). Es wurde in Chlf. ozonisiert, das Rk.-Prod., welches starke Aldehydrk. zeigte, mit $KMnO_4$ nachoxydiert u. wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden eine C_{11}-Säure, aus verd. A. oder Ä. Krystalle, F. 25,5—27°, NZ. 301,3, Mol.-Gew. 187, wahrscheinlich $C_{11}H_{18}O_2$ (F.-Depression mit der Säure n-$C_{11}H_{22}O_2$ von F. 27—28°); ferner *Bernsteinsäure.* — Über die für Clupanodonsäure vorgeschlagenen Strukturformeln vgl. Tsujimoto (C. **1929**. I. 988) u. Inoue u. Sahashi (C. **1933**. I. 1427). Wenn bei der Bldg. des obigen intramolekularen Rk.-Prod. keine Rk. an der Doppelbindung stattfände, so wäre bei der Oxydation dieses Prod., wie bei der der Clupanodonsäure, entweder Propionsäure (Tsujimoto) oder Buttersäure (Inoue u. Sahashi) zu erwarten. An Stelle dieser Säuren wurde jedoch eine C_{11}-Säure erhalten, was deutlich dafür spricht, daß die Rk. an der CH_3-Seite der Clupanodonsäure erfolgt ist. Da außerdem nur Bernsteinsäure erhalten wurde, die CO_2H-Seite der Clupanodonsäure aber 11 C-Atome enthält, muß eine Gruppe $=CH\cdot CH_2\cdot CH=$ vorhanden sein, welche zur Malonsäure oxydiert wird. Vf. erteilt, in Anlehnung an Formel I von Tsujimoto, obigem intramolekularen Rk.-Prod. die vorläufige Formel $(C_{10}H_{17})\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_2\cdot CO_2CH_3$, in welcher die Gruppe $C_{10}H_{17}$ gesätt. u. nicht geradkettig ist. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **21**. 63—68. Juni 1933.) Lindenbaum.

A. Proskouriakoff, *Einige Salze der Lävulinsäure.* Für die Calciumtherapie der Tuberkulose benötigte Vf. ein organ. Ca-Salz von hohem Ca-Geh., in W. ll. u. beständig, wenig giftig u. die Gewebe nicht reizend. Am geeignetsten erschien *Ca-Lävulinat*, $(C_5H_7O_3)_2Ca$, welches wie folgt dargestellt wurde: Rohrzucker nach Thomas u. Schuette (C. **1931**. II. 985) mit HCl hydrolysiert, filtriert, HCl unter at-Druck abdest., mit W. verd., Teer abfiltriert. Lsg. mit Kohle entfärbt, h. mit überschüssigem $CaCO_3$ versetzt, später filtriert, bis zur Krystallisation verdampft, Rest aus der Mutterlauge mit A. gefällt, bei 130° getrocknet. — Darst. der folgenden Salze aus sd. 10%ig. wss. Lävulinsäurelsg. u. dem betreffenden Carbonat. Nach Stehen filtriert, erst auf W.-Bad, dann im H_2SO_4-Vakuum verdampft u. zerrieben. — *Mg-Lävulinat*, $(C_5H_7O_3)_2Mg$. In sehr wenig absol. CH_3OH gel. u. in viel absol. Ä. eingerührt. Weißes Pulver, sehr hygroskop., ll. in W., CH_3OH, A., unl. in Ä. — *Cd-Lävulinat*, $(C_5H_7O_3)_2Cd$. Mehrfach mit Aceton verrieben u. im Vakuum getrocknet. Aus absol. A. + Ä. Krystalle, F. 145°, ll. in W. u. Alkoholen, sonst unl. — *Ni-Lävulinat*, $(C_5H_7O_3)_2Ni$, aus absol. A. + Ä. hellgrünes Pulver, beim Erhitzen Zers., l. wie die vorigen. — *Mn-Lävulinat*, $(C_5H_7O_3)_2Mn$, nach Verreiben mit Aceton u. Ä. farblose Prismen, F. 114°, l. wie die vorigen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2132—34. Mai 1933. Philadelphia, Jefferson Hosp.) Lb.

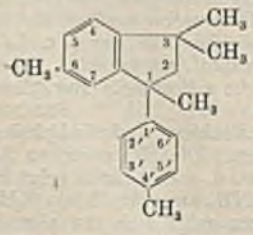
Paul Fleury und **Jacques Lange**, *Über die Wirkung der Überjodsäure auf die Polyolverbindungen.* II. *Wirkung der Überjodsäure auf die Alkoholsäuren.* III. *Wirkung der Überjodsäure auf die Zucker (Osen).* (I. vgl. C. **1933**. I. 3185.) Zusammenfassung u. Schlußfolgerungen dieser Arbeit sind ident. mit der C. **1933**. I. 1931 ref. Arbeit der Vff. (J. Pharmac. Chim. [8] **17** (125). 313—26. 409—27. 1/5. 1933. Paris, pharm. Fak.) Degner.

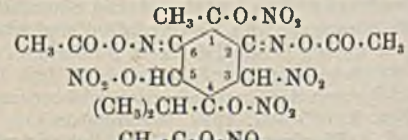
Horace S. Isbell, *Eine Untersuchung der durch Oxydation von Aldosen mit Brom-Wasser gebildeten δ-Lactone.* Kürzlich (C. **1932**. II. 1003) konnte Vf. wahrscheinlich machen, daß bei Oxydation von *Aldosen* mit Br-W. nicht die Aldehydform zur Säure, sondern die 1,5-Ringform direkt zum 1,5-Lacton oxydiert wird. Um den Verlauf der Oxydation quantitativ zu verfolgen, setzt Vf. der Zuckerlsg. zugleich mit dem Br-W. $BaCO_3$ zu u. bestimmt die von der gebildeten Zuckersäure neutralisierte Menge Carbonat. Bei mehreren Verss. ergab sich die Säuremenge des Oxydationsprod. zu 1—2%. Die Oxydationsprodd. der Br-Oxydation sind also in der Hauptsache neutrale Substanzen u. zwar wie am Beispiel der α- u. *β-Mannose*, der α- u. *β-l-Rhamnose*, der α- u. *β-Lactose*, der *β-Cellobiose* u. der *β-Maltose* aus dem Drehwertsverlauf gezeigt wird, δ-Lactone. Die β-Formen der Zucker werden leichter oxydiert als die α-Formen. (Bur. Standards J. Res. **8**. 615—24. 1932. Washington.) Dziengel.

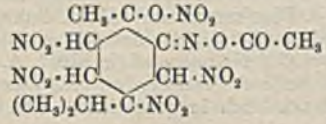
J. J. Blanksma und **H. H. Schreinemachers**, *Reaktionsgeschwindigkeiten von 1-Chlor-(Brom)-2,4-dinitrobenzol mit aliphatischen Aminen.* Die Rk. zwischen *1-Chlor-* u. *1-Brom-2,4-dinitrobenzol* (in absol. A. bei 25°) u. prim. u. sek. Aminen zeigt bimolekularen Verlauf. Von den *prim. Aminen* reagiert $CH_3\cdot NH_2$ am schnellsten, $C_2H_5\cdot NH_2$ reagiert erheblich langsamer, bei den höheren Gliedern zeigt sich ein allmählicher

Anstieg. Die Rk. wird durch eine α-ständige Seitenkette stark verzögert; weiter entfernte Seitenketten sind ohne Einfluß. *Sek. Amine* reagieren bedeutend langsamer als die prim. Amine; $(CH_3)_2NH$, das viel schneller reagiert als CH_3NH_2, bildet eine Ausnahme. Zwischen den Dissoziationskonstanten der Amine u. den Rk.-Geschwindigkeiten besteht keine Beziehung. NH_3 wirkt viel langsamer auf Halogendinitrobenzole ein als Amine. K beträgt für $(O_2N)_2C_6H_3Cl$ bei 25° 2,4 × 10^{-4}, bei 100° 0,0384, für $(O_2N)_2C_6H_3Br$ bei 100° 0,0319 in absol. A.; in wss. A. verläuft die Rk. noch etwas langsamer. — Bei den folgenden Aminen bedeutet die 1. Zahl K der Rk. mit $(O_2N)_2C_6H_3Cl$, die 2. K der Rk. mit $(O_2N)_2C_6H_3Br$, beides in absol. A. bei 25°. *Methylamin*, 0,188, 0,152. *Äthylamin*, 0,0518, 0,0496. *Propylamin*, 0,0535, 0,0530. *Butylamin*, 0,0571, 0,0553. *n-Amylamin*, 0,0583, 0,0567. *n-Heptylamin*, 0,0615, 0,0608. *Dimethylamin*, 2,09, 2,10. *Diäthylamin*, 0,0108, 0,0117. *Dipropylamin*, 0,0096, 0,010 65. *Isopropylamin*, 0,006 66, 0,006 37, *sek. Butylamin*, 0,005 48, 0,005 40. *Isoamylamin*, 0,0564, 0,0554. *Isohexylamin*, 0,0607, 0,0587. *Diisobutylamin*, 0,003 96, 0,004 15. *Diisoamylamin*, 0,0099, 0,0113. *Allylamin*, 0,0263, 0,0262. *Benzylamin*, 0,0271, 0,0278. *Piperidin*, 1,148, 1,163. *Hydrazin*, 0,358, 0,371. — *2,4-Dinitrodimethylanilin*, aus $(O_2N)_2C_6H_3Cl$ u. $(CH_3)_2NH$, existiert in 2 Formen (gelbe Krystalle) vom F. 87 u. 74°. Ebenso bildet *2,4-Dinitrodiäthylanilin* 2 Formen vom F. 80 u. 69°, die sich ineinander überführen lassen. — *2,4-Dinitro-sek.-butylanilin*, $C_{10}H_{13}O_4N_3$, aus Chlordinitrobenzol u. 2 Mol sek.-Butylamin (im Original „sek. Isobutylamin") in A. bei 100°. Gelbe Krystalle, F. 56°. — *2,4-Dinitroisohexylanilin*, $C_{12}H_{17}O_4N_3$, analog aus Isohexylamin. Gelbe Nadeln, F. 63°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 428—36. 15/5. 1933. Leiden, Univ.) Ostertag.

Niilo Puranen, *Über die Einwirkung von Stickstofftri- und -tetroxyd auf p-Cymol.* Vf. hat zuerst eine Lsg. von N_2O_3 in konz. H_2SO_4 auf p-Cymol einwirken lassen. Da die beiden Agenzien sofort nach $2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,HO_5NS + H_2O$ miteinander reagieren, so ist Nitrosylschwefelsäure das wirksame Agens. Über diesen Teil der Arbeit hat Vf. schon kurz berichtet (C. **1933**. I. 934). Der als Hauptrk.-Prod. gebildete KW-stoff $C_{20}H_{24}$ wird *Dicymen* genannt. Bei Verwendung von etwas über 1 Mol. N_2O_3 auf 1 Mol. p-Cymol u. bei —5 bis 0° beträgt die Ausbeute bis annähernd 90%. Verminderung der N_2O_3-Menge oder der H_2SO_4-Konz., ferner Erhöhung der Rk.-Temp. setzen die Ausbeute herab, evtl. bis auf 0. Ein Teil des Cymols wird in eine in W. l. Oxysulfonsäure umgewandelt, welche bei 35—50° zum Hauptrk.-Prod. wird. Auf Grund der verbrauchten Menge Nitrosylschwefelsäure u. der äußerst schnellen Bldg. des Dicymens aus Dimethyl-p-tolylcarbinol unter der Wrkg. von k. konz. H_2SO_4 kann man die Einw. des N_2O_3 auf p-Cymol wie folgt formulieren:
$2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 + 2\,O \rightarrow 2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow C_{20}H_{24} + 2\,H_2O$. — Bildungsweise u. Eigg. des Dicymens sind mit der Auffassung als *1,3,3,6-Tetramethyl-1-p-tolylindan* (I) in bestem Einklang. Die Bldg. erfolgt entweder durch direkte Kondensation von 2 Moll. Dimethyl-p-tolylcarbinol oder durch Dimerisierung von zuvor entstandenem α,α-Methyl-p-tolyläthylen. Dicymen ist ein äußerst beständiger KW-stoff von ausgesprochen aromat. Charakter (Nitrierung, Halogenierung, Sulfonierung), wird durch $KMnO_4$ kaum angegriffen, durch CrO_3 verbrannt, durch verd. HNO_3 zu einer Dicarbonsäure oxydiert, woraus folgt, daß 2 CH_3-Gruppen eine Sonderstellung einnehmen. Durch Decarboxylierung der Dicarbonsäure entsteht ein KW-stoff $C_{18}H_{20}$, der noch beständiger ist als Dicymen. Die Resistenz gegen Oxydation wird durch Formel I gut erklärt. Die CH_3-Gruppen in 1 u. 3 müssen paraffinartigen Charakter haben, ebenso das 2-ständige CH_2, welches zudem ster. gehindert ist. Nur die aromat. gebundenen Methyle in 6 u. 4′ werden durch HNO_3 oxydiert. Bzgl. der Stellung der NO_2-Gruppen im *Di-* u. *Tetranitrodicymen* darf man annehmen, daß das 1. NO_2, wie

I 

II 

III 

beim Indan selbst, nach 5 geht, das 2. nach 3′, das 3. u. 4. nach 7 u. 5′, da die Stellen 2′ u. 6′ ster. gehindert sind.

Vf. hat sodann N_2O_4 auf das in Acetanhydrid gel. Cymol bei 0° wirken lassen. Die Rk. verlief ganz entsprechend der Darst. der Nitrosate der Olefine oder Terpene. Das Rk.-Prod. war ein schweres Öl, offenbar ein Gemisch verschiedener Prodd., aus welchem eine krystallisierte Verb. von der Zus. $C_{14}H_{18}O_{15}N_6$ u. den Eigg. der Nitrosate isoliert werden konnte. Die Formel läßt sich formell in $C_{10}H_{12} \cdot 2\,C_2H_3O \cdot 3\,N_2O_4 \cdot O$ zerlegen. Vf. stellt sich die Bldg. dieser Verb. so vor, daß zuerst das Trinitrosat des Cymols entsteht, in welchem dann 2 NO-Gruppen in der Oximform acetyliert werden, während die 3. NO-Gruppe zu NO_2 oxydiert wird. Er gelangt so zur Konst.-Formel II, welche aber nur als wahrscheinlich, nicht als bewiesen anzusehen ist. Jedenfalls kann die Verb. keine NO-Gruppe enthalten, da sie farblos u., wenigstens in Trinitrotoluollsg., monomolekular ist. — Wurde dieselbe Rk. bei Raumtemp. vorgenommen, so konnte aus dem Rk.-Prod. eine andere krystallisierte Verb. von der Zus. $C_{12}H_{16}O_{13}N_6$ isoliert werden. Nimmt man an, daß auch diese ein Acetat ist, so kann sie nur 1 Acetyl enthalten, u. ersetzt man dieses durch H, so resultiert die Formel $C_{10}H_{14} \cdot 3\,N_2O_4$ eines Cymoltrinitrosats. Da die Verb. nicht weiter acetylierbar u. zudem farblos ist, dürfte sie keine NO-Gruppen enthalten. Nimmt man an, daß 1 Mol. N_2O_4 als Nitrosat angelagert u. das NO in der Oximform acetyliert wird, u. daß die beiden übrigen N_2O_4-Moll. in Form von NO_2-Gruppen addiert werden, so gelangt man etwa zur Formel III. — Verb. $C_{14}H_{18}O_{15}N_6$ ist als ein Zwischenprod. der Nitrierung des Cymols anzusehen. Denn wenn man sie bei Raumtemp. in rauch. HNO_3 einträgt u. nach 2 Stdn. in W. gießt, so erhält man fast quantitativ *2,5-Dinitrocymol* (aus A. Nadeln, F. 77—78°). Diese Nitrierung verläuft somit im Sinne der Thiele-Wielandschen Theorie, d. h. zuerst Anlagerung an eine Doppelbindung, dann Abspaltung unter Bldg. einer Nitroverb. Verb. $C_{12}H_{16}O_{13}N_6$ liefert bei gleicher Behandlung mit HNO_3 eine labile, sich bei ca. 120° zers. Substanz, oder sie wird verbrannt. — Toluol wird durch N_2O_4 unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Cymol verhält sich demnach gegen N_2O_4 mehr aliphat. als Toluol.

Die Addition der Stickstoffoxyde an Cymol kann auch bei dessen Nitrierung mit HNO_3 eine wichtige Rolle spielen. Cymol wurde in Eg. gel., eine Lsg. von 1—2 Moll. HNO_3 (D. 1,5) in Eg. zugegeben u. dann bei verschiedenen Tempp. (0—10°, 36—42°) Acetanhydrid eingetropft, später in W. gegossen, schweres Öl fraktioniert. Die Hauptfraktionen waren *p-Nitrotoluol, 2-Nitrocymol* u. *2,5-Dinitrocymol*; der Vers. bei 36 bis 42° ergab auch *p-Methylacetophenon*. 2-Nitrocymol ist ein n. Nitrierungsprod., u. p-Nitrotoluol kann auch als „n." angesehen werden. Dagegen ist 2,5-Dinitrocymol niemals unter den Nitrierungsprodd. des Cymols gefunden worden, u. seine Bldg. kann nicht durch sukzessive Nitrierung des Cymols erklärt werden. Bringt man Cymol u. HNO_3 in Eg. zusammen, so tritt keine Rk. ein; die Ggw. des Acetanhydrids ist für die Nitrierung notwendig. Nun wird Acetanhydrid durch HNO_3 zu $C(NO_2)_4$ oxydiert u. nitriert, u. man muß annehmen, daß die dabei gebildeten Stickstoffoxyde vom Cymol angelagert werden, da aus der Lsg. keine braunen Dämpfe entweichen. Diese Anlagerungsprodd. können nun, wie oben gezeigt, durch HNO_3 in 2,5-Dinitrocymol übergeführt werden. Die Ausbeute an letzterem ist anscheinend unabhängig von der Rk.-Temp., denn sie war bei 0 u. 50° fast gleich groß.

Versuche. *Dicymen*, $C_{20}H_{24}$ (I). 1. In turbiniertes Gemisch von 134 g Cymol u. 80 ccm konz. H_2SO_4 bei —5 bis 0° Lsg. von Nitrosylschwefelsäure (hergestellt durch Eintropfen von konz. H_2SO_4 in wss. Lsg. von 175 g $NaNO_2$ u. Absorption der Gase in 400 ccm konz. H_2SO_4) eingetropft, bis auf 30° erwärmt, Säureschicht im Scheidetrichter abgelassen, Öl mit W., Soda, W. gewaschen, über KOH getrocknet u. dest. Ausbeute 110 g. 2. 134 g Cymol mit 400 ccm konz. H_2SO_4 turbiniert u. bei —4 bis —2° die aus 175 g $NaNO_2$ freigemachten Stickstoffoxyde direkt eingeleitet; weiter wie vorst. Ausbeute 116 g. 3. Dimethyl-p-tolylcarbinol mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, Öl abgetrennt usw. $Kp._{759}$ (korr.) 329—330°, Nadeln, F. (korr.) 37,5—38,5°, $D.^{20}_4$ 0,9821, n_D^{20} = 1,559 41, M_D = 86,91 (ber. 85,16), $E\Sigma_D$ = +0,66, wl. in A., sonst ll. — *Oxysulfonsäure*. Wie vorst. unter 2, aber bei 35—50°; dann unter Kühlung $^1/_3$ Vol. W. eingetropft, wie üblich übergeführt in das *Ba-Salz*, $C_{20}H_{22}O_2(SO_3)_2Ba$, 4 H_2O, aus W. mikrokrystallin. Lieferte mit sd. verd. HNO_3 eine Verb. $C_8H_{10}O_6S$. — *Bromdicymen* oder *5-Brom-1,3,3,6-tetramethyl-1-p-tolylindan*, $C_{20}H_{23}Br$. I u. etwas J in Eg. gel., unter Kühlung mit 1 Mol. Br versetzt, 2 Stdn. gekocht, Eg. abdest. u. fraktioniert. Kp. ca. 400°, zähes Öl, auf Uhrglas nach langer Zeit erstarrend. Nadeln, F. 44—46°.

— *Dinitrodicymen* oder *5,3'-Dinitro-1,3,3,6-tetramethyl-1-p-tolylindan*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$. 1. Direkt aus Cymol neben anderen Prodd. (vgl. Original). 2. 66 g I in turbiniertes Gemisch von je 100 ccm HNO_3 von D. 1,51 u. D. 1,4 getropft (Temp. 35—40°), schließlich hellgelbliches Gemisch in W. gegossen. Aus Eg. Prismen, F. (korr.) 114—115°. — *Diaminodicymen-* oder *5,3'-Diamino-1,3,3,6-tetramethyl-1-p-tolylindandihydrochlorid*, $C_{20}H_{28}N_2Cl_2$. Voriges in Essigsäure erwärmt, Fe-Pulver eingetragen, starke HCl u. etwas W. zugesetzt. Aus W. mkr. Nadeln, beim Erhitzen Zers. Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure dunkelroten, Wolle ziegelrot färbenden Farbstoff. — *Tetranitrodicymen* oder *5,7,3',5'-Tetranitro-1,3,3,6-tetramethyl-1-p-tolylindan*, $C_{20}H_{20}O_8N_4$. 1. Direkt aus Cymol (vgl. Original). 2. 35 g Dinitrodicymen unter Kühlung mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,51) gemischt, 100 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt, auf Schnee gegossen. 3. Dimethyl-p-tolylcarbinol in gekühlte Nitriersäure (1 : 1) getropft, auf Eis gegossen, Nd. mit sd. A. extrahiert. Einfachste Reinigung durch Lösen in sd. rauch. HNO_3 u. Verd. mit W. Aus verd. Aceton Prismen, F. (korr.) 253,5—254°. Wird durch 25%ig. Oleum-HNO_3 bei 120° nicht weiter nitriert. — *Dicymendisulfonsaures* oder *1,3,3,6-tetramethyl-1-p-tolylindan-5,3'-disulfonsaures Calcium*, $C_{20}H_{22}(SO_3)_2Ca$, 2 H_2O. 67 g I mit 134 g 10%ig. Oleum bis zur Lsg. geschüttelt, unter Kühlung 1/3 Vol. W. eingetropft, Säureschicht abgelassen, Öl mit w. W. geschüttelt, abgetrennte Lsg. auf 1 l verd., erwärmt, mit $CaCO_3$ neutralisiert, Filtrat eingeengt. Mit verd. H_2SO_4 die *freie Sulfonsäure*, aus W. Nadeln, bei 98—100° erweichend. — *1,3,3-Trimethyl-1-phenylindan-6,4'-dicarbonsäure*, $C_{20}H_{20}O_4$. I mit HNO_3 (D. 1,2) mehrere Tage gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entwichen, Prod. aus NH_4OH + HCl umgefällt, voluminösen Nd. abgesaugt, auf W.-Bad, dann im Vakuum getrocknet. Zers. 280—290°. Gelbe Verunreinigungen können durch Kochen mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. zerstört werden. — *Diäthylester*, $C_{24}H_{28}O_4$. Vorige in $SOCl_2$ gel., Überschuß entfernt, in absol. A. 1/2 Stde. gekocht u. eingeengt. Aus A. Nädelchen, bei 79° sinternd, F. 91°. — *1,3,3-Trimethyl-1-phenylindan*, $C_{18}H_{20}$. Vorvorige mit Zn-Staub dest., Öl abgetrennt, 1/2 Stde. über Zn-Staub gekocht u. dest., über 300° sd. Teil mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, ungel. Teil in Ä. gel. usw. Kp.$_{760}$ 307—310°, D.$^{20}_4$ 1,0009, n_D^{20} = 1,568 09, M_D = 77,20 (ber. 75,92), $E\Sigma_D$ = +0,54, beständig gegen $KMnO_4$, Br, sd. HNO_3 (D. 1,2). — Verb. $C_{14}H_{18}O_{15}N_6$ (II?). N_2O_4, hergestellt durch Zusammenleiten von trockenem NO u. O, in eisgekühltes Gemisch von 30 g Cymol u. 80 g Acetanhydrid derart geleitet, daß immer eine rotgelbe Farbe bestehen blieb (O im Überschuß, sonst dunkelgrün). Nach Zunahme von 30 g Einleiten unterbrochen, über Nacht in Eiswasser, 3 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, auf Eis gegossen, schweres Öl mit W. gewaschen u. in Ä. gel., wonach sich Krystalle ausschieden. Aus A. 2,2 g farbloser Krystalle, F. 127—129° unter Entw. brauner Dämpfe (NO u. N); die Zers.-Prodd. enthielten auch $CH_3 \cdot CO_2H$. Konz. H_2SO_4 spaltet HNO_2 ab. — Verb. $C_{12}H_{16}O_{13}N_6$ (III?). Aus 50 g Cymol u. 50 g Acetanhydrid wie vorst., aber bei 15—20°. Ausbeute an Ä.-unl. Prod. 9,6 g. Aus Essigester Prismen, F. 120—123° (Zers.). (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. **37**. Nr. 10. 1—80. 1933. Helsinki [Finnl.]. [Orig.: deutsch.]) LINDENBAUM.

George Bacharach, Arthur H. Haut und **Leona Caroline**, *Der Einfluß des Mediums „Metallnitrat-Acetanhydrid" auf die Orientierung der Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen.* BACHARACH (C. **1927**. II. 810) hat gezeigt, daß Nitrate in Acetanhydrid Benzoesäure, Benzaldehyd usw., d. h. Verbb., die eine m-dirigierende Gruppe enthalten, nicht nitrieren. Dies wurde damals darauf zurückgeführt, daß die für diese Nitrierung nötige Rk.-Temp. beim Arbeiten unter gewöhnlichem Drucke nicht erreicht werden konnte. Bei neueren Verss. wurde gefunden, daß m-Nitrierungen sich in manchen Fällen auch mit Nitraten u. Acetanhydrid durchführen lassen u. gelegentlich zu abnormer Orientierung führen. *Chinolin* gibt mit HNO_3 oder HNO_3 + H_2SO_4 5- u. 8-Nitroderivv.; 6- u. 7-Nitrochinolin sind bisher nur durch SKRAUPsche Synthese zugänglich gewesen. In Acetanhydridlsg. wirken Schwermetallnitrate nicht ein; $Al(NO_3)_3$ gibt geringe Mengen einer Nitroverb.; ausgezeichnete Resultate erhält man mit $LiNO_3$ besonders in Ggw. von etwas $Cu(NO_3)_2$. Das Prod. ist 7-Nitrochinolin, das so zum ersten Male durch direkte Nitrierung erhalten wurde. Der Rk.-Verlauf läßt sich elektronentheoret. erklären, wenn intermediäre Bldg. einer Additionsverb. angenommen wird. — *Phenylessigsäure* gibt mit konz. HNO_3 14% m- u. 80% o- u. p-Nitroderiv. (YABROFF u. PORTER, C. **1932**. I. 2318). Der von YABROFF u. PORTER angenommene m-dirigierende Charakter der Gruppe $—CH_2 \cdot CO_2H$, der nach Ansicht dieser Autoren durch den negativen Charakter des Ions $C_6H_5 \cdot CH_2CO_2'$ zurückgedrängt

ist, ergibt sich aus dem Befund, daß man bei der Nitrierung in Acetanhydridlsg., in der eine Ionisation erschwert ist, ca. 50% m- u. 10% o-Nitrophenylessigsäure erhält. — *7-Nitrochinolin*, $C_9H_6O_2N_2$, aus Chinolin, $LiNO_3$ u. etwas $Cu(NO_3)_2$ in $(CH_3 \cdot CO)_2O$ auf dem Wasserbad (beim Einsetzen der heftigen Rk. Heizen unterbrechen); in geringer Menge auch bei Anwendung von $Al(NO_3)_3$ statt $LiNO_3$. F. 130°, ident. mit dem aus m-Nitroanilin nach SKRAUP erhaltenen. Durch Red. mit $SnCl_2$ u. HCl in verd. A. *7-Aminochinolin*, gelbe Krystalle aus A., F. 189°. — *m-Nitrophenylessigsäure*, $C_8H_7O_4N$, durch Zusatz einer Lsg. von Phenylessigsäure in Acetanhydrid zu einem Gemisch von $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ u. Acetanhydrid; die Säurelsg. darf erst zugesetzt werden, wenn die Krystalle des Nitrats zerfallen sind. F. 119°. Daneben *o-Nitrophenylessigsäure*, F. 135°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 413—19. 15/5. 1933. Brooklyn, Dept. of Chemistry of Brooklyn College). OSTERTAG.

Stanley Joseph Green, *Katalytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.* (Vgl. C. **1933**. I. 3070.) Die Red. von techn. *Nitroxylol* durch H in Ggw. von Ni wird außer durch Methyloleat u. Methylpalmitat auch durch ein Gemisch von hochsd. Paraffin-KW-stoffen (dest. medizin. Paraffin) beschleunigt. *Tetrahydronaphthalin* u. *Zimtsäuremethylester* wirken nicht oder nur schwach auf die Rk.-Geschwindigkeit ein; *Äthyloxalat* wirkt sogar etwas antikatalyt. Die beschleunigende Wrkg. ist also an die Anwesenheit langer C-Ketten gebunden u. beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung der Dispersität des Ni. Die auf die Verss. von HILDITCH u. VIDYARTHI (C. **1929**. I. 2162) gegründete Annahme einer intermediären Dehydrierung des Rk.-Beschleunigers ist durch die Unwirksamkeit des Tetrahydronaphthalins widerlegt. Zudem erfolgt beim Erhitzen von Nitroxylol u. Methylpalmitat mit Ni bei Abwesenheit von H keine Red. zu Xylidin. — Die frühere Angabe, daß Nitroverbb. durch H + Ni nur langsam reduziert werden, ist zu berichtigen; Vf. erhielt bei neueren, etwas modifizierten Darstst. bedeutend wirksamere Katalysatoren. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 172—73. 16/6. 1933. Manchester, Victoria Univ.) OSTERTAG.

F. F. Blicke und **L. D. Powers**, *Reaktion von Arsinen mit Halogenarsinen.* (Vgl. C. **1932**. II. 3083. **1933**. I. 1934.) Vff. bedauern, die der Abhandlung von STEINKOPF u. DUDEK (C. **1929**. II. 3002) angeschlossene Berichtigung früherer Angaben (C. **1926**. II. 1527) übersehen zu haben. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2165—66. Mai 1933. Ann Arbor [Michigan], Univ.) LINDENBAUM.

G. Schuster, *Beitrag zur Untersuchung einiger Arylarsinite des Thiophenols und ihrer Quecksilberkomplexverbindungen.* Aus den Chloriden der entsprechenden Arsine u. C_6H_5SH wurden die Verbb. des Typs $R \cdot As < (SC_6H_5)_2$ dargestellt, in denen R 4-Chlor-3-nitrophenyl (I), o- (II), m- (III), p-Nitrophenyl (IV), p-Chlorphenyl (V), p-Aminophenyl (VI), o-Toluyl (VII), p-Toluyl (VIII) u. Diphenyl (IX) ist. FF.: II 83°, IV 26 bis 27°, VI 127°, die übrigen fl. Alle werden durch J zu Arylarsinsäuren u. Dithiophenol oxydiert u. lassen sich so jodometr. bestimmen. — Ihre — in gleicher Weise jodometr. bestimmbaren — Verbb. mit 4 $HgCl_2$ wurden dargestellt. Von diesen zeigt nur die von IV abgeleitete einen F. (196°), die übrigen sublimieren. Beide Gruppen von Verbb. — die erste im Gegensatz zur Gruppe mit R = Pyridyl (vgl. C. **1933**. I. 1935 u. BINZ, RÄTH u. MAIER-BODE, C. **1930**. I. 1790) — sind somit zur Identifizierung von Arsinen mittels C_6H_5SH u. F. der Derivv. nicht geeignet. (J. Pharmac. Chim. [8] **17** (125). 331—34. 1/4. 1933. Paris, pharm. Fak.) DEGNER.

L. Chas. Raiford und **Glen R. Miller**, *Verhalten gemischt halogenierter Phenole bei dem Zinckeschen Nitrierungsverfahren.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. **1922**. III. 495) haben Vff. Phenole, welche zugleich Br u. Cl enthalten, dem ZINCKEschen Nitrierungsverf. (Einw. von HNO_2) unterworfen, um zu erfahren, ob Ersatz durch NO_2 nur in o u. p stattfindet, u. ob Cl überhaupt ersetzt werden kann. — *2-Brom-4-chlorphenol*: Ersatz des 6-ständigen H. *2-Chlor-4-bromphenol*: Ersatz teils des 6-ständigen H, teils des Br. *2-Brom-4,6-dichlor-* u. *2,6-Dichlor-4-bromphenol*: Ersatz des Br. *2,6-Dibrom-4-chlorphenol*: Ersatz eines Br. *2-Chlor-4,6-dibromphenol*: Ersatz teils des einen, teils des anderen Br. — *3,4,5-Tribrom-6-chlor-o-kresol* (OH in 1): Ersatz des 4-ständigen Br. *4-Chlor-3,5,6-tribrom-o-kresol*: Ersatz des 6-ständigen Br. Wenn die o- u. p-Stellen mit Cl u. die anderen mit Br besetzt sind, tritt keine Rk. ein. — *4-Chlor-6-brom-m-kresol*: Ersatz teils des 2-ständigen H, teils des 6-ständigen Br. *2,6-Dibrom-4-chlor-m-kresol*: Ersatz des 6-ständigen Br. — *2-Brom-6-chlor-p-kresol*: Ersatz des Br. *2,3-Dibrom-6-chlor-* u. *2,3,5-Tribrom-6-chlor-p-kresol*: Ersatz des 2-ständigen Br. *2,6-Dichlor-* u. *2,6-Dichlor-3,5-dibrom-p-kresol* werden nicht angegriffen. — Aus den Verss. folgt: 1. In o u. p zugleich bromierte Phenole oder Kresole können durch Ersatz

des einen oder anderen Br isomere Nitroverbb. liefern. 2. Wenn sich in der einen o-Stellung H, in der anderen oder in der p-Stellung Br befindet, so können beide durch NO_2 ersetzt werden. 3. Cl wird nicht durch NO_2 ersetzt. — Die Nitrophenole wurden zu den Aminophenolen reduziert. Es konnte von neuem bestätigt werden, daß die o-Aminophenole nur ein Acetylbenzoylderiv. bilden, gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Acyle eingeführt werden, u. daß das Benzoyl immer an den N gebunden ist (Acylwanderung).

Versuche. *2-Brom-4-chlorphenol*, C_6H_4OClBr. Aus p-Chlorphenol u. 1 Br_2 in CCl_4 bei Raumtemp. Kp.$_{10}$ 121—123°, F. 33—34°. *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_8O_2ClBr$, aus A. Nadeln, F. 99—100°. — *2-Chlor-4-bromphenol*, C_6H_4OClBr. Ebenso aus o-Chlorphenol. Kp. 233—234°, aus Lg. Nadeln, F. 48—49°. — *3,4,5-Tribrom-6-chlor-o-kresol*, F. 214 bis 216°. Wird durch rauchende HNO_3 bei 0° zu *3,5-Dibrom-6-chlortoluchinon*, F. 235°, oxydiert. Vgl. Kohn u. Rabinowitsch (C. **1927**. II. 1823). — *4-Chlor-3,5,6-tribrom-o-kresol*. Aus 4-Chlor-o-kresol u. überschüssigem Br (darin ca. 1% Al gel.) bei Raumtemp. (8 Stdn.). Aus Chlf. Nadeln, F. 194—195°. Wird durch HNO_3 zu *3,5,6-Tribromtoluchinon*, F. 238—240°, oxydiert. Vgl. l. c. — *2-Brom-6-chlor-p-kresol*, C_7H_6OClBr. Durch Einleiten von 1,1 Mol. Cl in eine CCl_4-Lsg. von 2-Brom-p-kresol bei 15—20°. Kp.$_5$ 127—128°, aus PAe. Nadeln, F. 30°. — *2,3-Dibrom-6-chlor-p-kresol*, $C_7H_5OClBr_2$. Voriges in Chlf. gel., Spur J u. etwas Fe-Pulver zugesetzt, überschüssiges Br eingetropft, nach 4 Tagen verdampft, aus alkal. Lsg. umgefällt. Aus Lg. hellbraune Nadeln, F. 80—81°. — *2,3,5-Tribrom-6-chlor-p-kresol*, $C_7H_4OClBr_3$. Aus vorvorigem mit überschüssigem Br (darin ca. 1% Al gel.). Aus Chlf. Nadeln, F. 197—198°. — *2-Chlor-4-brom-6-nitrophenol*, $C_6H_3O_3NClBr$, aus A. gelbe Prismen, F. 112°. — *3,5-Dibrom-4-nitro-6-chlor-o-kresol*, $C_7H_4O_3NClBr_2$, aus Chlf. hellgelbe Platten, F. 182—183°. — *3,5-Dibrom-4-chlor-6-nitro-o-kresol*, $C_7H_4O_3NClBr_2$, nach Reinigung über das Na-Salz aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 149—150°. *Benzoylderiv.*, $C_{14}H_8O_4NClBr_2$, aus A. Nadeln, F. 131—132°. — *4-Chlor-6-nitro-m-kresol*, $C_7H_6O_3NCl$, aus A. gelbe Platten, F. 133—134°. — *2-Nitro-4-chlor-6-brom-m-kresol*, $C_7H_5O_3NClBr$, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 103—104°. — *2-Brom-4-chlor-6-nitro-m-kresol*, $C_7H_5O_3NClBr$. Auch durch Bromieren des vorvorigen. Aus A. gelbe Prismen, F. 87°. — *2-Nitro-3-brom-6-chlor-p-kresol*, $C_7H_5O_3NClBr$, aus A. gelbe Nadeln, F. 109—110°. — *2-Nitro-3,5-dibrom-6-chlor-p-kresol*, $C_7H_4O_3NClBr_2$, nach Reinigung über das *Na-Salz*, $C_7H_3O_3NClBr_2Na$, aus Chlf. hellgelbe Nadeln, F. 157—158°.

4-Chlor-6-amino-o-kresol, C_7H_8ONCl. Durch Red. der Nitroverb.; Hydrochlorid mit $(NH_4)_2CO_3$ zers. Aus Bzl. graue Nadeln, F. 107°. *N,O-Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$, aus verd. Eg. rötliche Nadeln, F. 195—196°. *N-Acetylderiv.*, $C_9H_{10}O_2NCl$, aus 20%ig. A. bräunliche, haarförmige Nadeln, F. 110°. *N-Benzoyl-O-acetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_3NCl$, aus 80%ig. Essigsäure faserige M., F. 159°. *N-Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_2NCl$, aus A. bräunliche Nadeln, F. 203°. — *2-Amino-4-chlor-6-brom-m-kresol*, $C_7H_7ONClBr$, aus verd. A. bräunliche Nadeln, F. 131—132°. *N,O-Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{11}O_3NClBr$, aus A. Nadeln, F. 215°. *N-Acetylderiv.*, $C_9H_9O_2NClBr$, aus A. bräunliche Prismen, F. 184—185°. *N-Benzoyl-O-acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_3NClBr$, aus A. Nadeln, F. 166—167°. *N-Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_2NClBr$, aus A. Nadeln, F. 247°. — *2-Brom-4-chlor-6-amino-m-kresol*, $C_7H_7ONClBr$, hellbraune Nadeln, F. 111—112°. *N,O-Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{11}O_3NClBr$, aus A. Nadeln, F. 220°. *N-Acetylderiv.*, $C_9H_9O_2NClBr$, aus W. hellbraune Körnchen, F. 180° (Zers.). *N-Benzoyl-O-acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_3NClBr$, aus A. rötliche Nadeln, F. 189°. *N-Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_2NClBr$, aus A. bräunliche Nadeln, F. 192—193°. *N,O-Dibenzoylderiv.*, $C_{21}H_{15}O_3NClBr$, aus A. Nadeln, F. 191°. — *2-Amino-3-brom-6-chlor-p-kresol*, $C_7H_7ONClBr$, aus h. A. + W. bräunliche Platten, F. 146—147°. *N,O-Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{11}O_3NClBr$, aus absol. A. Nadeln, F. 194—195°. *N-Acetylderiv.*, $C_9H_9O_2NClBr$, aus absol. A. braune Krusten, F. 149—149,5°. *N-Benzoyl-O-acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_3NClBr$, aus A. Nadeln, F. 220—221°. *N-Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_2NClBr$, aus A. hellbraune Nadeln, F. 178°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2125—31. Mai 1933. Iowa City, Univ.) Lindenbaum.

Emil Klarmann, Vladimir A. Shternov und **Louis W. Gates**, *Die Alkylderivate der Halogenphenole und ihre baktericide Wirkung.* I. *Chlorphenole.* (Vgl. C. **1932**. II. 3231.) Neuere Arbeiten über die Desinfektionswrkg. von Phenolderivv. haben gezeigt, daß die Molekülgröße einen der wichtigsten Faktoren für die baktericide Wirksamkeit darstellt. Da die l. c. untersuchten Halogenoxydiphenylmethane auch als Benzylderivv. von Halogenphenolen aufgefaßt werden können, war bei einer Unters. substituierter Halogenphenole weitere Aufklärung über die Beziehungen zwischen

Konst. u. Desinfektionswrkg. zu erwarten. Vff. untersuchen daher eine vollständige Reihe von o-Alkyl-p-chlorphenolen u. p-Alkyl-o-chlorphenolen u. eine Anzahl Polyalkylchlorphenole auf ihre Wrkg. gegen grampositive u. -negative u. säurefeste Bakterien (Eberthella typhi u. paradysenteriae, Staphylococcus pyogenes aureus, Streptococcus haemolyticus u. Mycobacterium smegmatis) u. einen pathogenen Pilz (Trichophyton rosaceum). Wie bei früheren Unterss. ergaben sich eine Reihe funktioneller Beziehungen. Die Halogensubstitution verstärkt die Wrkg. des Phenols, p-Halogen ist hierbei wirksamer als o-Halogen. Alkylierung bewirkt eine weitere Verstärkung der Wrkg., die von der Größe des eingeführten Alkyls abhängig ist. In den meisten Fällen ist die Wrkg. einer unverzweigten aliphat. Kette größer als die einer gleich großen verzweigten Kette oder zweier oder mehrerer Ketten mit gleicher Gesamt-C-Zahl. Die o-Alkyl-p-chlorphenole sind wirksamer als die p-Alkyl-o-chlorphenole. Die Wrkg. der n-alkylierten p-Chlorphenole auf E. typhi erreicht ein Maximum beim Amylderiv. (Phenolkoeff. 156); das Maximum der Wrkg. auf E. paradysenteriae liegt beim Hexylderiv (Phenolkoeff. 333); bei weiterer Verlängerung der Kette nimmt die Wrkg. wieder ab. Die übrigen Organismen zeigen trotz großer genet. u. morpholog. Unterschiede eine bemerkenswerte Parallelität in ihrem Verh. gegen die untersuchten Substanzen. Die höchste Wirksamkeit gegen St. aureus besitzt das n-Octyl-p-chlorphenol; gegen die drei übrigen Organismen ist das Heptylderiv. am wirksamsten (Phenolkoeff. 2220 für Streptococcus, 1250 für Mycobacterium, 667 für Trichophyton). Die Wrkg. isomerer Verbb. mit gleicher C-Zahl ist geringer. Einzelheiten s. Original.

Chemischer Teil. o-n-Alkylderivv. des p-Chlorphenols wurden aus Fettsäure-p-chlorphenylestern durch Behandlung mit $AlCl_3$ u. Red. der entstandenen Ketone nach Clemmensen dargestellt. Beispiel: Önanthsäure-p-chlorphenylester, aus $C_6H_{13}\cdot COCl$ u. p-Chlorphenol; daraus 5-Chlor-2-oxyönanthophenon u. 4-Chlor-2-n-heptylphenol. Das Verf. wurde auch für einige Polyalkylderivv. angewandt. Die p-Alkyl-o-chlorphenole wurden aus den Fettsäurephenylestern durch Umlagerung, Red. u. Chlorierung mit SO_2Cl_2 in CCl_4 dargestellt. Beispiel: *n-Valeriansäurephenylester* (Kp.$_2$ 100—102°) ⟶ *4-Oxyvalerophenon* (Kp.$_3$ 182—183°) ⟶ *4-n-Amylphenol* (Kp.$_2$ 115—116°) ⟶ 2-Chlor-4-n-amylphenol. Verbb. mit verzweigten Ketten aus Chlorphenolen mit Alkylbromiden in Ggw. von $ZnCl_2$ (z. B. 6-sek.-Butyl-3-methyl-4-chlorphenol aus 4-Chlor-m-kresol u. sek.-C_4H_9Br) oder mit Alkoholen u. H_2SO_4 (z. B. 2-Isopropyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol aus Isopropylalkohol u. p-Chlor-symm.-m-xylenol). In manchen Fällen erhält man auch bei Anwendung von n. Alkoholen Phenole mit verzweigten Alkylresten. — *4-Chlor-2-methylphenol*, F. 45°, Kp. 220—225°. *4-Chlor-2-äthylphenol*, Kp.$_{25}$ 98—102°. *4-Chlor-2-propylphenol*, Kp.$_2$ 105°. *4-Chlor-2-butylphenol*, Kp.$_{18}$ 140°. *4-Chlor-2-n-amylphenol*, Kp.$_3$ 122°. *4-Chlor-2-sek.-amylphenol*, F. 61,5°, Kp.$_3$ 120—123°. *4-Chlor-2-n-hexylphenol*, Kp.$_3$ 132°. *4-Chlor-2-cyclohexylphenol*, F. 57,5°, Kp.$_4$ 152—156°. *4-Chlor-2-n-heptylphenol*, Kp.$_3$ 150—152°. *4-Chlor-2-n-octylphenol*, Kp.$_3$ 165°. *4-Chlor-2-sek.-octylphenol*, Kp.$_3$ 155—160°. — *2-Chlor-4-methylphenol*, Kp.$_{760}$ 195—196°. *2-Chlor-4-äthylphenol*, Kp.$_{760}$ 214—216°. *2-Chlor-4-propylphenol*, Kp.$_{760}$ 228—230°. *2-Chlor-4-butylphenol*, Kp.$_{760}$ 247—248°. *2-Chlor-4-n-amylphenol*, Kp.$_2$ 115—116°. *2-Chlor-4-tert.-amylphenol*, Kp.$_2$ 105—110°. *2-Chlor-4-n-hexylphenol*, Kp.$_6$ 139—142°. *2-Chlor-4-n-heptylphenol*, Kp.$_6$ 147°. — *6-Äthyl-3-methyl-4-chlorphenol*, F. 73,2°, Kp.$_3$ 102°. *6-Propyl-3-methyl-4-chlorphenol*, F. 49,5°, Kp.$_2$ 115°. *2-Äthyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, F. 97,5°. *6-sek.-Butyl-3-methyl-4-chlorphenol*, Kp.$_3$ 120—123°. *2-Isopropyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, Kp.$_3$ 125°. *4-Propyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, F. 81,7°, Kp.$_3$ 125—130°. *6-Diäthylmethyl-3-methyl-4-chlorphenol*, Kp.$_2$ 128°. *6-Isopropyl-2-äthyl-3-methyl-4-chlorphenol*, Kp.$_2$ 132°. *2-sek.-Butyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, Kp.$_2$ 131—133°. *2-Diäthylmethyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, Kp.$_3$ 141—142°. *2-sek.-Amyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, Kp.$_2$ 142—145°. *6-sek.-Octyl-3-methyl-4-chlorphenol*, Kp.$_2$ 155—159°. *2-sek.-Octyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol*, Kp.$_3$ 160 bis 163°. — *5-Chlor-2-oxyacetophenon*, F. 54°, Kp.$_2$ 97—99°. *5-Chlor-2-oxypropiophenon*, F. 59,7°. *5-Chlor-2-oxybutyrophenon*, F. 50,5°, Kp.$_3$ 108—112°. *5-Chlor-2-oxyvalerophenon*, Kp.$_2$ 120—125°. *5-Chlor-2-oxycaprophenon*, F. 56,5°. *5-Chlor-2-oxyönanthophenon*, F. 43,5° (aus Isopropylalkohol), Kp.$_3$ 140—144°. *5-Chlor-2-oxyphenyl-n-heptylketon*, F. 63°. *5-Chlor-4-methyl-2-oxyacetophenon*, F. 71°. *5-Chlor-4-methyl-2-oxypropiophenon*, F. 65,3°, Kp.$_3$ 110—115°. *5-Chlor-4,6-dimethyl-2-oxyacetophenon*, F. 89,7°. *5-Chlor-3-isopropyl-6-methyl-2-oxyacetophenon*, Kp.$_3$ 127—135°. — *4-Chlorphenylacetat*, Kp.$_{2,5}$ 90—92°. *4-Chlorphenylpropionat*, Kp.$_3$ 76—78°. *4-Chlorphenylbutyrat*, Kp.$_3$ 96—98°. *4-Chlorphenylvalerat*, Kp.$_2$ 113—118°. *4-Chlorphenylcapronat*,

Kp.$_2$ 125—130°. *4-Chlorphenylönanthat*, Kp.$_2$ 135°. *4-Chlorphenyleaprylat*, Kp.$_2$ 154 bis 156°. *4-Chlor-3-methylphenylacetat*, Kp.$_{2,5}$ 94—96°. *4-Chlor-3-methylphenylpropionat*, Kp.$_{2,5}$ 102—104°. *4-Chlor-3,5-dimethylphenylacetat*, F. 48,7°, Kp.$_{2,5}$ 102°. *4-Chlor-3-methyl-6-isopropylphenylacetat*, Kp.$_2$ 112—114°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2576—89. Juni 1933. Bloomfield [New Jersey], Labor. von Lehn & Fink Inc.) Ostertag.

R. C. Huston, A. Neeley, B. L. Fayerweather, H. M. D'Arcy, F. H. Maxfield, M. M. Ballard und **W. C. Lewis**, *Bromderivate von Benzylphenolen. I. Einige Mono-, Di- und Tribromderivate des o- und p-Benzylphenols.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. **1932**. I. 3055 u. früher) haben Vff. Bromderivv. des o- u. p-Benzylphenols u. des Benzylphenyläthers nach dem Claisen-Verf. (A) (C. **1925**. I. 2447) u. nach dem $AlCl_3$-Verf. (B) dargestellt. — Kondensationen mit Benzylchlorid. Aus 2,4-Dibromphenol nach A: 1. *2-Oxy-3,5-dibromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{10}OBr_2$, aus A.-W. Nadeln, F. 90—91°; wurde auch durch Bromieren von o-Benzylphenol in Chlf. erhalten. 2. [*2,4-Dibromphenyl*]-*benzyläther*, $C_{13}H_{10}OBr_2$, aus PAc. Nadeln, F. 67 bis 68°. — Aus 2,6-Dibromphenol nach B: Wenig *4-Oxy-3,5-dibromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{10}OBr_2$, aus PAc. Nadeln, F. 56—57°. — Aus o-Bromphenol nach B: 1. *4-Oxy-3-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, Kp.$_2$ 148—150°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus A. Platten, F. 63—64°; *Benzolsulfonylderiv.*, $C_{19}H_{15}O_3BrS$, aus A. Nadeln, F. 56—57°. 2. Wenig *2-Oxy-3-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, Kp.$_2$ 150—153°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus A. Platten, F. 89,5—90°; *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{17}O_3BrS$, aus A. Platten, F. 85—85,5°. Durch Bromieren wurden obige Dibromderivv. erhalten. — Aus p-Bromphenol nach A: 1. *2-Oxy-5-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus PAc. Nadeln, F. 55—56°; durch Bromieren obiges 3,5-Dibromderiv. 2. Etwas *Dibenzylderiv.* 3. [*4-Bromphenyl*]-*benzyläther*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus A. Nadeln, F. 60—61°. — Aus p-Bromphenol nach B dasselbe Diphenylmethanderiv., aber kein Äther.

Kondensationen mit den Brombenzylchloriden. Phenol wurde mit 2-, 3- u. 4-Brombenzylchlorid (I, II u. III) nach A u. B kondensiert. Die Konst. der gebildeten Prodd. wurde durch Bromieren in k. Chlf. festgestellt. Es traten 2 Br in den Phenolkern ein, u. die gleichen Tribrombenzylphenole wurden durch Kondensation von 2,4- bzw. 2,6-Dibromphenol mit I, II u. III erhalten. — Aus Phenol u. I nach A: 1. *2-Oxy-2'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus PAc. Platten, F. 47—48°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Blättchen, F. 39—40°. 2. [*2-Brombenzyl*]-*phenyläther*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus A. Blättchen, F. 34—36°. — Ebenso mit II: 1. *2-Oxy-3'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, Kp.$_3$ 167—169°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Blättchen, F. 69—70°. 2. [*3-Brombenzyl*]-*phenyläther*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus A. Schuppen, F. 36—37°. — Ebenso mit III: 1. *2-Oxy-4'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus PAc. Nadeln, F. 72—73°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Blättchen, F. 50—51°. 2. [*4-Brombenzyl*]-*phenyläther*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus A. Schuppen, F. 92,5—93,5°. — Aus 2,4-Dibromphenol u. I nach A: 1. *2-Oxy-3,5,2'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus Gasolin Nadeln, F. 41,5—42,5°. 2. [*2-Brombenzyl*]-[*2,4-dibromphenyl*]-*äther*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus A. Nadeln, F. 62—64°. — Ebenso mit II: 1. *2-Oxy-3,5,3'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus PAe. Nadeln, F. 76—77°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Br_3$, aus PAe. Nadeln, F. 90—91°. 2. [*3-Brombenzyl*]-[*2,4-dibromphenyl*]-*äther*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus A. Nadeln, F. 49—50°. — Ebenso mit III: 1. *2-Oxy-3,5,4'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus PAe. Nadeln, F. 80—81°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Br_3$, aus PAe. Nadeln, F. 115—116°. 2. [*4-Brombenzyl*]-[*2,4-dibromphenyl*]-*äther*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus A. Nadeln, F. 86—87°. — Aus Phenol u. I in PAe. nach B: 1. *4-Oxy-2'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus PAe. Nadeln, F. 71—73°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Nadeln, F. 64—65°. 2. *2-Oxy-2'-bromdiphenylmethan* (vgl. oben). 3. [*2-Brombenzyl*]-*phenyläther* (vgl. oben). — Ebenso mit II: 1. *4-Oxy-3'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, Kp.$_3$ 169 bis 171°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Nadeln, F. 97—98°. 2. [*3-Brombenzyl*]-*phenyläther* (vgl. oben). — Ebenso mit III: 1. *4-Oxy-4'-bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OBr$, aus PAe. Nadeln, F. 82—83°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Br$, aus PAe. Blättchen, F. 118 bis 120°. 2. [*4-Brombenzyl*]-*phenyläther* (vgl. oben). — Aus 2,6-Dibromphenol u. I nach B: *4-Oxy-3,5,2'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus PAe. Nadeln, F. 78—80°. — Ebenso mit II: *4-Oxy-3,5,3'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus PAe. Nadeln, F. 106—107°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Br_3$, aus PAe. Nadeln, F. 131,5—132,5°. — Ebenso mit III: *4-Oxy-3,5,4'-tribromdiphenylmethan*, $C_{13}H_9OBr_3$, aus PAe. Nadeln, F. 81—82°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Br_3$, aus PAe. Nadeln, F. 144—145°. — Die drei [Brombenzyl]-phenyläther wurden zum Vergleich aus Phenol u. I, II u. III in methylalkoh. CH_3ONa-Lsg. dargestellt. — [*2-Bromphenyl*]-*benzyläther*, $C_{13}H_{11}OBr$, Kp.$_2$ 142

bis 144°. — Näheres bzgl. der Ausbeuten vgl. Original. Br im Kern des Benzylchlorids begünstigt die Bldg. von Äther beim Verf. B u. vermindert die Ausbeute an benzyliertem Phenol beim Verf. A. Der verzögernde Einfluß nimmt in der Reihenfolge p, o, m zu. In gewissen Fällen wird die Ausbeute an benzyliertem Phenol bei A durch Zugabe des entsprechenden Benzylphenylathers zum Rk.-Gemisch wesentlich erhöht. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2146—49. Mai 1933. East Lansing [Michigan], State Coll.) LB.

J. Haraszti und **T. Széki**, *Beiträge zur Kenntnis der Struktur dimerer Modifikationen von Propenylphenoläthern. Eine neue Synthese des Diisoeugenolmethyläthers und des Diisoeugenols.* Man hat die dimeren Propenylphenoläther wegen ihres gesätt. Charakters u. ihrer Resistenz gegen milde Oxydationsmittel bis vor kurzem als Cyclobutanderivv. angesehen. Nun haben HAWORTH u. MAVIN (C. **1931**. II. 1410) durch oxydativen Abbau des *Diisoeugenolmethyläthers* ein Anthrachinonderiv. erhalten u. daher dem *Diisoeugenol* u. seinem Methyläther die Struktur von 9,10-Dihydroanthracenderivv. zugeschrieben. Vff. sehen sich indessen aus folgenden Gründen gezwungen, die Beweiskraft des oxydativen Abbaus zu bezweifeln: Sie haben durch Einw. von Cu auf Isoeugenolmethylatherdibromid, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, eine gesätt., nur ein Br enthaltende dimere Verb. u. aus dieser mit Zn-Staub den bekannten Diisoeugenolmethyläther erhalten. Die Bldg. der gesätt. Monobromverb. veranlaßt Vff., wieder an die Möglichkeit einer Cyclobutanstruktur zu denken. Sie nehmen an, daß unter Fortnahme der α-ständigen Br-Atome 2 Moll. verknüpft werden u. dann HBr abgespalten wird unter Bldg. von I; das Endprod. wurde II sein. Das Br des Zwischenprod. kann nicht im aromat. Kern gebunden sein, da mit KOH eine Br-freie, ungesätt. Verb. entsteht. Mit einer Anthracenstruktur sind die Ergebnisse schwer vereinbar; das Br-Zwischenprod. müßte ungesätt. sein. Die Erklärung für die Bldg. des l. c. erhaltenen Anthrachinonderiv. (0,3 g aus 5 g!) steht allerdings noch aus. — *Propenylmesitylen* ließ sich auf keine Weise dimerisieren, was wieder für die Anthracenstruktur sprechen würde, da hier die Anthracenringbldg. unmöglich ist. Es ist aber auch möglich, daß die Bldg. eines Cyclobutanderiv. ster. gehindert ist.

I $\begin{array}{l}(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH{-}CH \cdot CH_3 \\ (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH{-}CBr \cdot CH_3\end{array}$ II $\begin{array}{l}(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH{-}CH \cdot CH_3 \\ (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH{-}CH \cdot CH_3\end{array}$

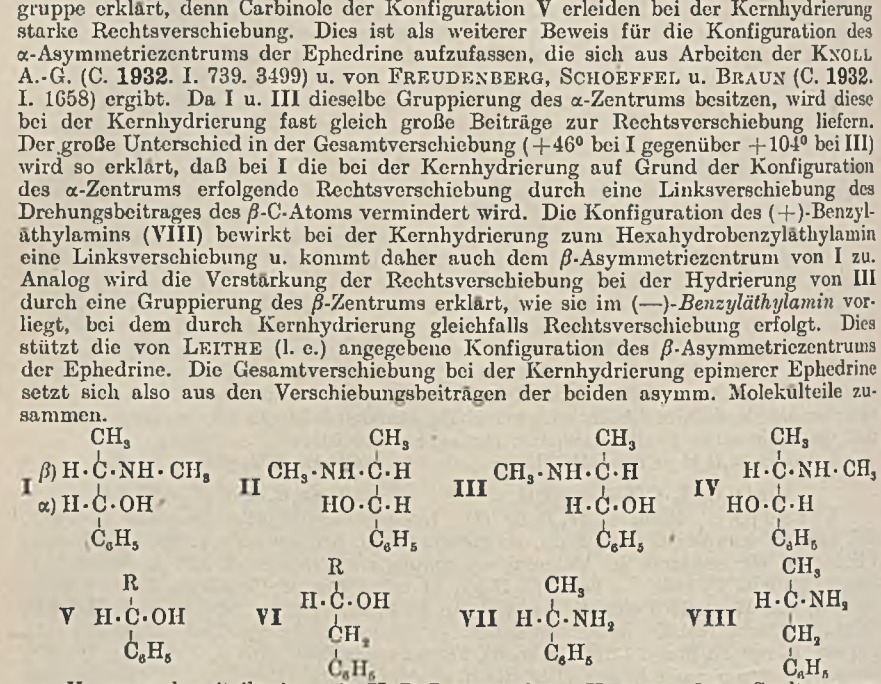
Versuche. Verb. $C_{22}H_{27}O_4Br$ (I). Isoeugenolmethylätherdibromid in absol. Bzl. mit Naturkupfer C je 24 Stdn. im Eisschrank u. bei Raumtemp. stehen gelassen, 1 Stde. auf 60° erwärmt, im Vakuum verdampft, erstarrtes Prod. mit Ä. gewaschen. Aus A. Nadeln, F. 153°. — Verb. $C_{22}H_{26}O_4$. I mit 6%ig. methylalkoh. KOH 1 Stde. gekocht, mit W. u. HCl gefällt. Aus CH_3OH Prismen, F. 122°. Addiert in Ä. Halogen energ., entfärbt $KMnO_4$ in Aceton sofort. — *Diisoeugenolmethyläther*, $C_{22}H_{28}O_4$ (II). I in wss. A. mit Zn-Staub 1 Stde. gekocht, Filtrat verdampft. Aus A. Krystalle, F. 106°, ident. mit einem nach SZÉKI (Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 2422) dargestellten Präparat. — Verb. $C_{20}H_{23}O_4Br$. Aus Isoeugenoldibromid analog I. Aus Bzn. Krystalle, F. 198° (Zers.). — *Diisoeugenol*, $C_{20}H_{24}O_4$. Aus vorigem wie oben. Aus A. Krystalle, F. 180,5—181°. (Liebigs Ann. Chem. **503**. 294—300. 9/6. 1933. Szeged [Ungarn], Univ.) LINDENBAUM.

A. Skita, **F. Keil** und **H. Meiner**, *Kernhydrierte optisch aktive Ephedrine.* Mehrere Kreisprozesse wurden ausgearbeitet, nach denen man mit einer einmaligen Menge (—)-*Ephedrin* (I) sämtliche opt.-akt. Stereomeren der Mandelsäure u. des Ephedrins aus den Racematen darstellen kann. Auf analogem Wege, wie ihn EMDE (C. **1929**. II. 729) für die Gewinnung des (+)-*Pseudoephedrins* (IV) aus I angegeben hat, wurden (—)-*Pseudoephedrin* (III) aus (+)-*Ephedrin* (II) u. *rac. Pseudoephedrin* aus *rac. Ephedrin* durch Umlagerung mit PCl_5 erhalten. Die 4 opt.-akt. *Hexahydroephedrine* bzw. *-pseudoephedrine* wurden sowohl durch Hydrierung der opt.-akt. Ephedrine u. Pseudoephedrine, als auch durch Spaltung der kernhydrierten Racemate mittels opt.-akt. Mandelsäure hergestellt. Die Messungen der molekularen Drehungen der Hydrochloride von:

(—)-Ephedrin (I)	—69°	(—)-Pseudoephedrin (III) . .	—123°
(—)-Hexahydroephedrin . . .	—23°	(—)-Hexahydropseudoephedrin	—19°
Gesamtverschiebung	+46°	Gesamtverschiebung	+104°

ergeben, daß I u. III bei der Kernhydrierung eine Rechtsverschiebung der opt. Drehung erleiden u. daß die Rechtsverschiebung bei III wesentlich größer ist als bei I. Nach LEVENE u. MARKER (C. **1932**. II. 3227) tritt bei der Kernhydrierung der (—)-α-*Phenylcarbinole* (V) Rechtsverschiebung u. der (+)-*Benzylcarbinole* (VI) Linksverschiebung ein.

Nach Leithe (C. **1932**. I. 3055 u. II. 714) ist bei der Kernhydrierung des (—)-*Phenyläthylamins* (VII) ebenfalls Rechts- u. des (+)-*Benzyläthylamins* (VIII) Linksverschiebung festzustellen. Da im Ephedrinmolekül die Kombination der α-Phenylcarbinol- mit der Benzyläthylamingruppierung vorliegt, fassen Vff. die obigen Verschiebungsregelmäßigkeiten zu einer gemeinsamen Bewertung für beide asymm. Molekülteile zusammen. I, III u. ihre entsprechenden Hexahydroderivv. unterscheiden sich nur durch die antiloge Konfiguration des β-Asymmetriezentrums. Die Rechtsverschiebung bei der Kernhydrierung von I u. III wird durch die Schwächung des Linkseinflusses der Phenylgruppe erklärt, denn Carbinole der Konfiguration V erleiden bei der Kernhydrierung starke Rechtsverschiebung. Dies ist als weiterer Beweis für die Konfiguration des α-Asymmetriezentrums der Ephedrine aufzufassen, die sich aus Arbeiten der Knoll A.-G. (C. **1932**. I. 739. 3499) u. von Freudenberg, Schoeffel u. Braun (C. **1932**. I. 1658) ergibt. Da I u. III dieselbe Gruppierung des α-Zentrums besitzen, wird diese bei der Kernhydrierung fast gleich große Beiträge zur Rechtsverschiebung liefern. Der große Unterschied in der Gesamtverschiebung (+46° bei I gegenüber +104° bei III) wird so erklärt, daß bei I die bei der Kernhydrierung auf Grund der Konfiguration des α-Zentrums erfolgende Rechtsverschiebung durch eine Linksverschiebung des Drehungsbeitrages des β-C-Atoms vermindert wird. Die Konfiguration des (+)-Benzyläthylamins (VIII) bewirkt bei der Kernhydrierung zum Hexahydrobenzyläthylamin eine Linksverschiebung u. kommt daher auch dem β-Asymmetriezentrum von I zu. Analog wird die Verstärkung der Rechtsverschiebung bei der Hydrierung von III durch eine Gruppierung des β-Zentrums erklärt, wie sie im (—)-*Benzyläthylamin* vorliegt, bei dem durch Kernhydrierung gleichfalls Rechtsverschiebung erfolgt. Dies stützt die von Leithe (l. c.) angegebene Konfiguration des β-Asymmetriezentrums der Ephedrine. Die Gesamtverschiebung bei der Kernhydrierung epimerer Ephedrine setzt sich also aus den Verschiebungsbeiträgen der beiden asymm. Molekülteile zusammen.



Versuche (teilweise mit **K. P. Lawrowsky**). Kreisprozeß 1: Spaltung von rac. Mandelsäure mit I analog Manske u. Johnson (C. **1929**. II. 873) liefert (—)-*mandelsaures* (—)-*Ephedrin*. Aus Isopropylalkohol, F. 168—169°. (—)-*Mandelsäure*. Aus Bzl., F. 132,5—133,5°; $[\alpha]_D^{19}$ = —155,3°. (—)-*Ephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (I). Aus Lg. F. 40°. (—)-*Ephedrinhydrochlorid*, F. 216—217°; $[\alpha]_D^{19}$ = —33,9° in 10%ig. wss. Lsg. Aus der Mutterlauge der Spaltung rohe (+)-Mandelsäure, die entweder zur Spaltung von rac. Ephedrin in Kreisprozeß 3 benutzt oder mit dem aus Kreisprozeß 2 anfallenden rohen (+)-Ephedrin zu (+)-mandelsaurem (+)-Ephedrin vereinigt wird. — *Rac. Ephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (IX), aus Acetylbenzoyl u. Methylamin nach Skita u. Keil (C. **1929**. I. 3094) durch Hydrierung mit 10%ig. Pt-SiO_2-Katalysator in äth. Lsg., Kp.$_{18}$ 143—145°. Aus Lg., F. 75—76°. *Hydrochlorid*, F. 187—188°. — Kreisprozeß 2: Spaltung von rac. Ephedrin mit (—)-Mandelsäure liefert (—)-mandelsaures (—)-Ephedrin. Aus der Mutterlauge rohes (+)-Ephedrin. — Kreisprozeß 3: Spaltung von rac. Ephedrin mit (+)-Mandelsäure liefert (+)-mandelsaures (+)-Ephedrin. Aus der Mutterlauge rohes (—)-Ephedrin, das mit roher (—)-Mandelsäure aus Kreisprozeß 4 vereinigt wird. — Kreisprozeß 4: Spaltung von rac. Mandelsäure mit (+)-Ephedrin liefert (+)-*mandelsaures* (+)-*Ephedrin*. Aus Isopropylalkohol oder Essigester, F. 167—168°. (+)-*Mandelsäure*. Aus Chlf., F. 133—133,5°; $[\alpha]_D^{20}$ = +156,2°. (+)-*Ephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (II). Aus Lg., F. 40—41°. (+)-*Ephedrinhydrochlorid*, F. 217—218°; $[\alpha]_D^{22}$ = +33,99° (in W. c = 10,2). — (—)-*Hexahydroephedrin*, $C_{10}H_{21}ON$ (X), aus I durch Hydrierung, die wie alle folgenden Hydrierungen mit wss. kolloidaler Pt-Lsg. unter Zusatz von Eg. u. konz. HCl bei 50—60° u. 3 at Überdruck durchgeführt wurde. Aus Lg., F. 61—62°. *Hydrochlorid*. Aus Isopropylalkohol, F. 202°; $[\alpha]_D^{19,5}$ = —11,26° in 10%ig. wss. Lsg.

Rac. Hexahydroephedrin, $C_{10}H_{21}ON$ (XI), aus IX durch Hydrierung. Aus Lg., F. 64 bis 65°. *Hydrochlorid.* Aus Isopropylalkohol, F. 168—169°. (+)-*Mandelsaures* (—)-*Hexahydroephedrin*, aus XI u. (+)-Mandelsäure. Aus Isopropylalkohol, F. 151—152°. Daraus ebenfalls X. (+)-*Hexahydroephedrin*, $C_{10}H_{21}ON$ (XII), aus II durch Hydrierung. Aus Lg., F. 61—62°. *Hydrochlorid.* Aus Isopropylalkohol, F. 202—203°; $[\alpha]_D^{18} = +11{,}94°$ in 9,2%ig. wss. Lsg. (—)-*Mandelsaures* (+)-*Hexahydroephedrin*, aus XI u. (—)-Mandelsäure. Aus Isopropylalkohol, F. 152—153°. Daraus ebenfalls XII. (—)-*Mandelsaures* (—)-*Hexahydroephedrin*, aus den Komponenten, F. 117—118°. (+)-*Pseudoephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (IV), aus I mit PCl_5 nach Emde (l. c.), F. 117,5—118,5°. *Hydrochlorid*, F. 182—183°; $[\alpha]_D^{17,5} = +61{,}11°$ in 10,1%ig. wss. Lsg. (+)-*Hexahydropseudoephedrin*, $C_{10}H_{21}ON$ (XIII), aus IV durch Hydrierung. Aus Lg., F. 86—87°. *Hydrochlorid.* Aus Isopropylalkohol, F. 152—153°; $[\alpha]_D^{23} = +8{,}84°$ in 8,4%ig. wss. Lsg. *Rac. Pseudoephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (XIV), aus IX mit PCl_5, F. 118—119°. *Hydrochlorid*, F. 164—165°. Läßt sich mit (—)-Mandelsäure nicht spalten. (—)-*Mandelsaures rac. Pseudoephedrin*, aus den Komponenten, F. 115—117°. (—)-*Mandelsaures* (+)-*Pseudoephedrin*, aus den Komponenten, F. 107—109°. (—)-*Mandelsaures* (—)-*Pseudoephedrin*, aus den Komponenten, F. 112—114°. *Rac. Hexahydropseudoephedrin*, $C_{10}H_{21}ON$ (XV), aus XIV durch Hydrierung. Aus Lg., F. 63—64°. *Hydrochlorid.* Nadeln aus Isopropylalkohol, F. 142 bis 143°. *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_8N_4$. Aus 50%ig. A. F. 138—139°. (—)-*Mandelsaures* (+)-*Hexahydropseudoephedrin*, aus XV u. (—)-Mandelsäure. Aus Isopropylalkohol, F. 110,5—111,5°. Daraus ebenfalls XIII. (—)-*Pseudoephedrin*, $C_{10}H_{15}ON$ (III), aus II mit PCl_5, F. 116—117°. *Hydrochlorid.* Nadeln aus Isopropylalkohol, F. 182—183°; $[\alpha]_D^{18} = -61{,}3°$ in 10%ig. wss. Lsg. (—)-*Hexahydropseudoephedrin*, $C_{10}H_{21}ON$ (XVI), aus III durch Hydrierung. Aus Lg., F. 87—88°. *Hydrochlorid.* Aus Isopropylalkohol, F. 152—153°; $[\alpha]_D^{20} = -9{,}05°$ in 10%ig. wss. Lsg. (+)-*Mandelsaures* (—)-*Hexahydropseudoephedrin*, aus XV u. (+)-Mandelsäure. Aus Bzl., F. 111—112°. Daraus ebenfalls XVI. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 974—84. 5/7. 1933. Hannover, Techn. Hochschule.) Heitmann.

G. Komppa, *Über die Darstellung der Hexahydroisophthalsäure.* Kurzes Ref. nach Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] vgl. C. **1933**. I. 3443. Nachzutragen ist: *Isophthalsäuredimethylester.* 100 g Isophthalsäure, 500 ccm CH_3OH u. 15 ccm konz. H_2SO_4 25 Stdn. gekocht, mit Soda neutralisiert, mit W. gefällt. $Kp._{10}$ 156°, zur Hydrierung 1-mal aus A. umgel. — *Hexahydroisophthalsäure.* 38,8 g Ester, 60 ccm Eg., 4 g Pt als H_2PtCl_6, mit W. auf 100 ccm verd., 5 g Gelatine in 100 ccm W., 0,5 g Pt auf 0,5 g Gelatine in 50 ccm W. Nach beendeter Hydrierung bis zum Ausflocken des Pt mit Dampf dest., Rückstand filtriert u. eingeengt. — *Diäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$. Durch Kochen mit absol. A. u. konz. H_2SO_4. $Kp._{765}$ 277—278°, $Kp._{11,5}$ 149—150°, $D.^{20}_4$ 1,0485, $n_D^{20} = 1{,}45194$, $M_D = 58{,}71$ (ber. 58,72). — *Dimethylester*, $C_{10}H_{16}O_4$. Analog. $Kp._{761}$ 262 bis 263°, $D.^{20}_4$ 1,1077, $n_D^{20} = 1{,}45824$, $M_D = 49{,}31$ (ber. 49,25). — *Anhydrid.* Rohe Säure mit Acetanhydrid 10 Min. gekocht, dann dest. $Kp._{745}$ 304°, aus Bzl.-Lg. umgel. — *Anilsäure*, $C_{14}H_{17}O_3N$. Aus vorigem u. Anilin in w. Bzl. Aus A. Nadeln, F. 210—211°. — *Anil*, $C_{14}H_{15}O_2N$. Anhydrid mit überschüssigem Anilin kurz gekocht, in h. A. gel., von etwas Dianilid filtriert. Nadeln, F. 177—178°. — *Dianilid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, aus viel A. Blättchen, F. 298—299°. — *p-Tolilsäure*, $C_{15}H_{19}O_3N$. Analog. Aus Bzl.-A. Nadeln, F. 218—219°. — *p-Tolil*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus A. Nadeln, F. 196—196,5°. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. **37**. Nr. 6. 1—10. 1933. Helsinki [Finnl.], Techn. Hochsch. [Orig.: dtsch.]) Lindenbaum.

F. D. Chattaway und **D. R. Ashworth**, *Die Einwirkung von Brom auf Nitrophenylazoacetessigester und verwandte Verbindungen.* (Vgl. C. **1932**. II. 3385. **1933**. I. 1610.) In *Nitrophenylazoacetessigestern* (I), die leicht durch Kupplung von Nitrophenyldiazoniumsalzen u. Acetessigsäureäthylester entstehen, wird durch Halogen die Acetylgruppe substituiert oder diese u. selbst die Carbäthoxygruppe durch Halogen verdrängt, aber nur beim o-Nitroderiv. tritt Brom in den Kern u. selbst da schwierig. Die im Kern bromierten Derivv. entstehen aber leicht durch Kupplung von bromierten Nitrophenyldiazoniumsalzen mit Acetessigestern. In k. v e r d. Essigsäure entsteht aus I mit Brom das *Nitrophenylhydrazon des α-Bromglyoxylsäureäthylesters* (II). Andrerseits gibt Brom in k o c h e n d e m E g. der Reihe nach III, IV u. schließlich unter Verdrängung von $CO_2C_2H_5$ V. Die Konst. von III wurde durch Synthese aus Nitrophenyldiazoniumsalz mit γ-Bromacetessigester bewiesen. — *o-, m-* u. *p-Nitrophenylhydrazon* des *α-Ketopropionaldehyds*, dargestellt nach:

$$NO_2C_6H_4 \cdot N_2Cl + CH_2(COCH_3) \cdot CO_2H \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COCH_3 + CO_2 + HCl,$$

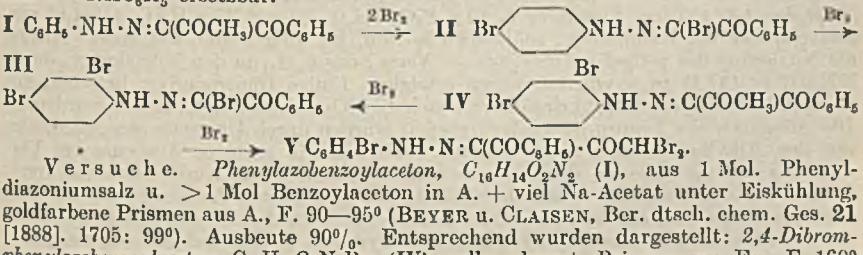
werden durch Brom über 2 Zwischenprodd. schließlich ebenfalls in V übergeführt; nur das o-Nitroderiv. wird außerdem durch Brom parasubstituiert. Einw. von alkoh. K-Acetat auf III u. IV führt unter HBr-Abspaltung zu *4-Oxy-* u. zu *5-Brom-4-oxypyrazol* (VI).

$$\begin{array}{l} \text{I } NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(COCH_3)\cdot CO_2R \longrightarrow \text{II } NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CBr\cdot CO_2R \\ \downarrow \qquad\qquad (R = \text{Alkyl}) \\ \text{III } NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(COCH_2Br)\cdot CO_2R \longrightarrow \text{IV } NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(COCHBr_2)\cdot CO_2R \\ \longrightarrow \text{V } NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CBr\cdot CO\cdot CHBr_2 \quad \text{VI } NO_2\cdot C_6H_4\cdot N\left\langle \begin{array}{l} N{=}C\cdot CO_2R \\ CBr{=}COH \end{array}\right. \end{array}$$

Versuche. *p-Nitrophenylazoacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_5N_3$ (I), aus diazotiertem p-Nitranilin u. Acetessigester in A. + W. + viel Na-Acetat in der Kälte. Gelbe Nadeln aus A., F. 127°. Auch die folgenden Verbb. sind, soweit nicht anders bemerkt, gelb. — *2-Brom-4-nitrophenylazoacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_5N_3Br$, Prismen aus A., F. 130°. — *2,6-Dibrom-4-nitrophenylazoacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_5N_3Br_2$, Nadeln aus A., F. 135°. — *o-Nitrophenylazoacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_5N_3$, Blättchen aus PAe., F. 93°. — Das *m-Nitroderiv.* bildet Prismen aus A., F. 128°. — *α-Ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_9O_3N_3$, aus diazotiertem p-Nitranilin (1 Mol) u. Acetessigsäure in konz. wss. Na-Acetatlsg. bei 0°. Nadeln aus A., F. 217°. Analog; das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_8O_3N_3Br$, bildet zuerst aus Eg. labile Nadeln, dann vierseitige Prismen. F. 187°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazon*, domat. Prismen aus Bzl., F. 151°, das *o-Nitrophenylhydrazon*, $C_9H_9O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 128°, *m-Nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., F. 152°, das *4-Brom-2-nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus Eg., F. 176°. — *α-Bromglyoxylsäureäthylester-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{10}O_4N_3Br$ (II), aus Brom (1 Mol) in Eg. u. 1 Mol I in Eg. + Na-Acetat (> 1 Mol); aus Eg. kommt zuerst eine labile Form (Nadeln), dann rhomb. Tafeln, F. 203°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., F. 126°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 144°, das *o-Nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 137° u. *m-Nitrophenylhydrazon*, Tafeln aus A., F. 149°. — *α-Aminoglyoxylsäureäthylester-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_4N_4$, aus dem α-Bromderiv. mit A.-NH_3, Prismen aus A., F. 181°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 124,5°; das entsprechende *2,6-Dibromderivat* $C_{10}H_{10}O_4N_4Br_2$, Prismen aus A., F. 191°, u. das *o-Nitrophenylhydrazon*, rote Prismen aus A., F. 123°. — *p-Nitrophenylazo-γ-bromacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_5N_3Br$ (III), 1. aus diazotiertem p-Nitranilin (1 Mol.) u. γ-Bromacetessigester (> 1 Mol) in Eg. + W. + Na-Acetat. 2. Aus Brom in Eg. (1 Mol) u. I (1 Mol) in Eg., Prismen aus A., F. 163°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylazoderiv.*, Nadeln aus A., F. 138°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylazoderiv.*, Prismen aus A., F. 118°, das *o-Nitrophenylazoderiv.*, Prismen aus Bzl.-PAe., F. 145° u. das *m-Nitrophenylazoderiv.*, Nadeln aus A., F. 122°. — *p-Nitrophenylazo-γ,γ-dibromacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_5N_3Br_2$ (IV), durch Einw. von 2 Mol Brom in Eg. auf kochende Lsg. von I (1 Mol) in Eg., Prismen aus A., F. 134°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylazoderiv.*, Prismen aus A., F. 167°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylazoderiv.*, rhomb. Tafeln aus A., F. 153°, das *o-Nitrophenylazoderiv.*, Tafeln aus PAe., F. 116°, u. das *m-Nitrophenylazoderiv.*, Prismen aus A., F. 117°. — *β,β,ω-Tribrom-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_6O_3N_3Br_3$ (V). 1. Aus Brom im Überschuß in Eg. u. I in Eg. durch 12-std. Erhitzen auf dem Wasserbad. 2. Aus Brom in Eg. (3 Mol) u. α-Ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (1 Mol) in sd. Eg., Prismen aus Eg., F. 194°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus Eg., F. 186°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus Eg., F. 128°; das *m-Nitrophenylhydrazon*, Prismen aus Eg., F. 158°, das *o-Nitrophenylhydrazon*, Prismen aus Eg., F. 145,5°; das *4-Brom-2-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus Eg., F. 160°. — *ω-Brom-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_8O_3N_3Br$, aus Brom (1 Mol) in Eg. u. α-Ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (1 Mol) in Eg. + Na-Acetat (> 1 Mol); danach Zugabe von H_2O. Prismen aus Eg., F. 233°. — Entsprechend dargestellt: das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., F. 162°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 156°, das *o-Nitrophenylhydrazon*, Prismen aus Eg., F. 185° u. das *m-Nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., F. 214°. — *β,ω-Dibrom-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_7O_3N_3Br_2$, aus 2 Mol Brom in Eg. u. α-Ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (1 Mol) in Eg. bei 90°, Nadeln aus Eg., F. 228°. Analog: das *2-Brom-4-nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 177°, das *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., F. 136°, das *o-Nitrophenylhydrazon*,

$C_9H_7O_3N_3Br_2$, Prismen aus A., F. 175°. — Aus dem *ω-Brom-p-nitrophenylhydrazon* kann mit gesätt. alkoh. NH_3 das *ω-Amino-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_9H_{10}O_3N_4$, Prismen aus A., F. (Zers.) 240°, erhalten werden; entsprechend das *o-Nitrophenylhydrazon*, Prismen aus A., F. 174°. — Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von ω-Brom-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon mit Anilin kann das *ω-Anilido-α-ketopropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_3N_4$, Prismen aus A., F. 167°, erhalten werden; das entsprechende *o-Nitrophenylhydrazon* bildet rotgelbe Prismen aus A., F. 140°. — *4-Oxy-3-carbäthoxy-1-(4'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$: K-Acetat (1 Mol) wurde in kleinen Portionen zu 1 Mol III inkochendem Eg. gegeben; danach Kühlen u. W.-Zugabe, farblose Nadeln aus A., F. 220° (*Acetylderivat* $C_{14}H_{13}O_6N_3$, farblose Prismen aus A., F. 167°). Entsprechend erhalten: *4-Oxy-3-carbäthoxy-1-(2'-brom-4'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{10}O_5N_3Br$, farblose Prismen aus A., F. 189° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6N_3Br$, farblose Prismen aus A., F. 138,5°); das entsprechende *(2',6'-Dibrom-4'-nitrophenyl)-Deriv.*, $C_{12}H_9O_5N_3Br_2$, farblose Tafeln aus A., F. 170° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_6N_3Br$, farblose Tafeln aus A., F. 148°; *Benzoylderiv.*, $C_{19}H_{13}O_6N_3Br_2$, farblose Prismen aus A., F. 143°); das *4-Oxy-3-carbäthoxy-1-(2'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$, farblose 6-seitige Prismen aus Bzl., F. 153° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6N_3Br$, 6-seitige Prismen aus A., F. 115°); das entsprechende *(3'-Nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$, farblose Prismen aus A., F. 199° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6N_3Br$, Prismen aus A., F. 140,5°). — *5-Brom-4-oxy-3-carbäthoxy-1-(4'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{10}O_5N_3Br$ (VI). 1. Aus Brom (1 Mol) in Eg. zu kochender Lsg. von 4-Oxy-3-carbäthoxy-1-(4'-nitrophenyl)-pyrazol in Eg. oder 2. aus IV in kochendem Eg. durch Zugabe von K-Acetat (1 Mol). Farblose Prismen aus Eg., F. 163° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6N_3Br$, farblose Tafeln aus A., F. 126°). — Nach diesen beiden Methoden wurden auch erhalten: *5-Brom-4-oxy-3-carbäthoxy-1-(2'-brom-4'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_9O_5N_3Br_2$, farblose Prismen aus A., F. 218° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{11}O_6N_3Br_2$, farblose Prismen aus A., F. 108°); das entsprechende *(2',6'-Dibrom-4'-nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_8O_5N_3Br_3$, farblose domat. Prismen aus A., F. 209,5° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{10}O_6N_3Br_3$, farblose rhomb. Tafeln aus A., F. 126°); das entsprechende *(2'-Nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{10}O_5N_3Br$, vierseitige farblose Prismen aus A., F. 161° (*Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6N_3Br$, farblose Prismen aus A., F. 111°); das entsprechende *(3'-Nitrophenyl)-pyrazol*, $C_{12}H_{10}O_5N_3Br$, farblose domat. Prismen aus A., F. 167°. (J. chem. Soc. London **1933**. 475—79. Mai. Oxford, The Queen's College Lab.) F. Kröhnke.

F. D. Chattaway und **R. J. Lye**, *Die Einwirkung von Brom auf Arylazobenzoylacetone.* Brom wirkt auf Arylazobenzoylacetone, durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit Benzoylaceton erhalten, entsprechend wie auf Arylazoacetessigester (vgl. vorst. Ref.). Aus I entsteht mit 2 Mol Brom bei gewöhnlicher Temp. in Eg. bei Ggw. von etwas W. oder Na-Acetat Verb. II, mit mehr Brom bei höherer Temp. tritt Kernsubstitution zu III ein, ident. mit dem Stoff aus IV mit 1 Mol Brom; dem letzteren Weg analog ist auch die Darst. des 2,4,6-Tribrom-ω-bromderiv. — Bei Bromierung in reinem Eg. ohne W. oder Na-Acetat wird successive die Acetylgruppe substituiert neben der Kernsubstitution (V). K-Acetat oder NH_3 bewirken in diesen Verbb. unter HBr-Abspaltung Ringschluß zu 4-Oxypyrazolen (vgl. vorst. Ref.), die z. T. weiter bromierbar sind. — Bei der Chlorierung wurde nur Ersatz der ganzen Acetylgruppe durch Cl, nicht Substitution in ihr beobachtet. — Das Brom in den ω-Bromphenylglyoxal-arylhydrazonen (II u. III usw.) ist sehr reaktiv u. z. B. durch —NHC_6H_5 ersetzbar.



Versuche. *Phenylazobenzoylaceton*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (I), aus 1 Mol. Phenyldiazoniumsalz u. >1 Mol Benzoylaceton in A. + viel Na-Acetat unter Eiskühlung, goldfarbene Prismen aus A., F. 90—95° (Beyer u. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** [1888]. 1705: 99°). Ausbeute 90%. Entsprechend wurden dargestellt: *2,4-Dibromphenylazobenzoylaceton*, $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2$ (IV), gelbe, domat. Prismen aus Eg., F. 160° (*Acetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_3N_2Br_2$, farblose 4-seitige Prismen aus A., F. 171°). *2,4,6-Tribromphenylazobenzoylaceton*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Br_3$, dunkelgelbe, rhomb. Tafeln aus Eg., F. 112°; (*Acetylderiv.*, $C_{18}H_{13}O_3N_2Br_3$, farblose Prismen aus A., F. 159°). — *ω-Bromphenyl-*

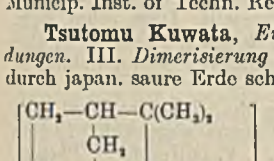
glyoxal-p-bromphenylhydrazon, $C_{14}H_{10}ON_2Br_2$ (II), aus 2 Mol Brom zu einer Lsg. von 1 Mol I u. 2 Mol Na-Acetat in Eg.; auf Wasserzugabe fällt II, schwachgelbe Nadeln aus Eg., F. 197°. Ausbeute 60%. — *ω-Anilidoderiv.* aus II in kochendem A. mit Anilinüberschuß: $C_{20}H_{16}ON_3Br$, gelbe Prismen aus A., F. 165°; wird am Licht rot. — *ω-Bromphenylglyoxal-2,4-dibromphenylhydrazon*, $C_{14}H_9ON_2Br$ (III), aus II (1 Mol.) mit 1 Mol. Brom in kochendem Eg. Farblose Prismen aus A., am Licht gelb werdend, F. 122°; das *ω-Anilidoderiv.*, $C_{20}H_{15}ON_3Br$, bildet aus A. blaßgelbe Prismen, F. 137°. — *ω-Bromphenylglyoxal-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $C_{14}H_8ON_2Br_4$, aus 2,4,6-Tribromphenylazobenzoylaceton in Eg.-Na-Acetat mit 1 Mol Brom in der Kälte, farblose Nadeln aus Eg., F. 132°. — Das *ω-Chlorphenylglyoxalderiv.*, $C_{14}H_8ON_2ClBr_3$ wurde ähnlich erhalten, farblose Nadeln aus Eg., F. 142°. — Aus beiden vorhergehenden Stoffen wird durch Kochen mit Anilin in A. das *ω-Anilinophenylglyoxal-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $C_{20}H_{14}ON_3Br_3$, blaßgelbe Prismen aus A., F. 118°, erhalten. — *4,4-Dibrom-1,2,3-triketo-1-phenylbutan-2-p-bromphenylhydrazon*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Br_3$ (V), aus 3 Mol Brom in Eg. u. 1 Mol I in Eg. bei 40°, gelbe Nadeln aus A.-$CHCl_3$, F. (zers.) 177°. — *4-Brom-1,2,3-triketo-1-phenylbutan-2-(2',4'-dibromphenylhydrazon)*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Br_3$, aus IV u. 1 Mol Brom in kochendem Eg., gelbe Prismen aus Bzl., F. 170° (Zers.). — Das entsprechende *4,4-Dibromderiv.*, analog bereitet, bildet aus Bzl. dunkelgelbe Prismen, F. 187° (Zers.). — *4-Brom-1,2,3-triketo-1-phenylbutan-2-(2',4',6'-tribromphenylhydrazon)*, $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_4$, gelbe Prismen aus $CHCl_3$, F. 158° (zers.); das entsprechende *4,4-Dibromderiv.*, dunkelgelbe Prismen aus Bzl., F. 156° (zers.). — *4-Oxy-3-benzoyl-1-(2',4'-dibromphenyl)-pyrazol*, $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_2$, aus 4-Brom-1,2,3-triketo-1-phenylbutan-2-(2',4'-dibromphenylhydrazon) mit Überschuß von K-Acetat in kochendem A., blaßgelbe Prismen aus Eg., F. 171°. — *5-Brom-4-oxy-3-benzoyl-1-(2',4'-dibromphenyl)-pyrazol*, $C_{16}H_9O_2N_2Br_3$, entsprechend aus dem 4,4-Dibrombutan; farblose Prismen aus Eg., F. 127°; auch aus dem vorerwähnten Pyrazol mit 1 Mol Brom in kochender Eg.-Lsg. — *4-Oxy-3-benzoyl-1-(2',4',6'-tribromphenyl)-pyrazol*, $C_{16}H_9O_2N_2Br_3$, aus 4-Brom-1,2,3-triketo-1-phenylbutan-2-(2',4',6'-tribromphenylhydrazon) mit alkoh. K-Acetat, farblose Prismen, F. 206°; *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{11}O_3N_2Br_3$, bildet aus A. farblose Prismen, F. 140°. — *5-Brom-4-oxy-3-benzoyl-1-(2',4',6'-tribromphenyl)-pyrazol*, $C_{16}H_8O_2N_2Br_4$, farblose Prismen aus Eg., F. 178°; *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{10}O_3N_2Br_4$, farblose Prismen aus A., F. 117°. (J. chem. Soc. London **1933**. 480—82. Mai. Oxford, The Queen's College Lab.) Kröhnke.

J. F. Bartlett und **C. E. Garland**, *Einige Nitrocyclohexylphenole und ihre Derivate.* Darst. von *o-* u. *p-Cyclohexylphenol* durch Versetzen eines gekühlten Gemisches von je 1 Mol. Cyclohexanol u. Phenol mit P_2O_5 (Schrauth u. Görig, C. **1923**. III. 1314), H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Dann 2—3 Tage auf W.-Bad gerührt, auf Eis gegossen, Zn mit NH_4OH gefällt, in den anderen Fällen mit Soda neutralisiert, mit Ä. geschüttelt u. filtriert, Ä.-Rückstand bis 250° dest., Rückstand mit PAe. ausgezogen. Aus der PAe.-Lsg. die o-Verb., Kp. 283—288°, $Kp._4$ 124—126°, dann fest. In PAe. unl. Teil ist die p-Verb. Ausbeute mit H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ 60, mit P_2O_5 70%. — *Dinitroderivv.*: 10%ig. Lsg. von 1 Teil der vorigen in Essigester mit 1/2 Teil P_2O_5 versetzt, 5 Moll. HNO_3 (D. 1,5) bei 0—5° eingetragen, 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, auf Eis gegossen, schwere Öle aus A. umgel. Hellgelb, krystallin. Alkalisalze tief gefärbt, wl. in W. — *Mononitroderivv.*: Wie vorst. mit 1,5 Mol. HNO_3 bei —20°; dann 10 Stdn. bei —15°, 6 Stdn. bei 0°. Auf Eis gegossen, ausgeäthert, Prodd. unter 1—2 mm dest. Rote Öle. Alkalisalze wie vorst. — *Mononitro-p-cyclohexylphenetol*: Gemisch von 22 g *p-Cyclohexylphenetol*, 150 ccm Essigester u. 15 g P_2O_5 bei 0—5° mit 35 g HNO_3 (D. 1,5) versetzt; später bei Raumtemp., schließlich 6 Stdn. bei 75°; weiter wie vorst. Analog die Nitrierung des *p-Cyclohexylanisols*. — Verss., das C_6H_{11} in den Nitroderivv. durch $KMnO_4$ zu CO_2H zu oxydieren, waren erfolglos. Einige Dinitroderivv. lieferten, mit rauchender HNO_3 erhitzt, Pikrinsäure, wonach die NO_2-Gruppen in 2,6 stehen würden. — Die *Alkyläther des Dinitro-p-cyclohexylphenols* wurden durch Umsetzen der Alkalisalze mit den Alkylhalogeniden nicht erhalten, wohl aber in geringer Ausbeute bei Verwendung der Ag-Salze (in dem entsprechenden Alkohol). Es wurde stets viel freies Phenol zurückgewonnen. Wahrscheinlich bilden sich zuerst Acinitroäther, die sich dann umlagern. — Red. der Nitroderivv.: In Acetanhydrid gel., nach Zusatz von PtO_2 unter Druck bis zur beendeten H-Aufnahme hydriert, Filtrat auf Eis gegossen, Nd. des Acetylderiv. aus verd. A. umgel. Die völlige Red. gelang nur in einigen Fällen. Die freien Aminophenole sind äußerst oxydabel. — *Dinitro-p-cyclohexylphenol*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, F. 84—85°. — *Dinitro-o-cyclohexylphenol*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, F. 106,5—107,5°. — *Dinitro-p-cyclohexylphenetol*, $C_{14}H_{18}O_5N_2$, aus A., F. 83—84°. — *Dinitro-p-cyclohexyl-*

anisol, $C_{13}H_{16}O_5N_2$, Kp.$_7$ 204—208°, D.$^{25}_{25}$ 1,2735, n_D^{25} = 1,5710. — *Nitro-o-cyclohexylphenol*, $C_{12}H_{15}O_3N$, Kp.$_{3-4}$ 144—146°, D.$^{25}_{25}$ 1,1640, n_D^{25} = 1,5703. — *Nitro-p-cyclohexylphenol*, $C_{12}H_{15}O_3N$, Kp.$_2$ 140—144°, D.$^{25}_{25}$ 1,1693, n_D^{25} = 1,5726. — *Nitro-p-cyclohexylanisol*, $C_{13}H_{17}O_3N$, Kp.$_4$ 148—152°, D.$^{25}_{25}$ 1,1273, n_D^{25} = 1,5494. — *Nitro-p-cyclohexylphenetol*, $C_{14}H_{19}O_3N$, Kp.$_4$ 146—150°, D.$^{25}_{25}$ 1,1045, n_D^{25} = 1,5390. — *Triacetyldiamino-p-cyclohexylphenol*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 212—213°. — *Triacetyldiamino-o-cyclohexylphenol*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 200—202°. — *Diacetylamino-p-cyclohexylphenol*, $C_{16}H_{21}O_3N$, F. 173—174°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2064—68. Mai 1933. Morgantown [West Virg.], Univ.) Lindenbaum.

Akira Nakatsuchi, *Schwefelverbindungen von Terpenen.* V. *Einwirkung von Schwefel auf verschiedene Typen von Monoterpenkohlenwasserstoffen.* (II.—IV. vgl. C. **1932**. II. 2454.) 1. *Δ^3-p-Menthen* mit S auf 150° erhitzt, Prod. fraktioniert. Erhalten *d,l-Δ^3-p-Menthen* u. Verb. $C_{10}H_{18}S$, D.$^{30,3}_4$ 0,9095, $n_D^{30,3}$ = 1,48186. Aus letzterer mit $AuCl_3$ eine Verb. von der empir. Formel $C_{10}H_{18}SAu$ oder $C_{10}H_{17}SAu$, weiße Krystalle, F. 92—96°, meist l., der Au-Verb. des Thiomenthons sehr ähnlich. — 2. *$\Delta^{8(9)}$-p-Menthen* liefert ebenso *d,l-$\Delta^{8(9)}$-p-Menthen* u. Verb. $C_{10}H_{18}S$, D.$^{30}_4$ 0,9116, n_D^{30} = 1,48409. Daraus Verb. $C_{10}H_{18}SAu$ oder $C_{10}H_{17}SAu$, F. 170° (Zers.), schwerer l. als obige Verb. — 3. *α-Phellandren* reagiert mit S unter Wärmeentw. u. liefert *p-Cymol* u. eine *Mono-S-Verb.*, welche nach ihrem Verh. gegen $AuCl_3$ der S-Verb. aus Linalylacetat ähnlich ist. — 4. *Terpinolen* reagiert mit S wie vorst. Die S-Verb. scheint etwas *Thiocineol* zu enthalten, denn sie liefert mit $AuCl_3$ etwas $C_{10}H_{18}S,AuCl_3$. — 5. *Linaloolen* reagiert mit S wie Linalylacetat. — Sodann wurden d-Limonen, α-Phellandren, Δ^3- u. $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen u. p-Menthan mit S je 7 u. je 14 Stdn. auf 130° erhitzt. Bei den 7 Stdn.-Verss. erwiesen sich d-Limonen u. α-Phellandren mit 2 Doppelbindungen als reaktionsfähiger; bei den 14 Stdn.-Verss. verhielten sich die 4 Terpene fast gleich; p-Menthan reagiert mit S wenig. (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**. 254 B—55 B. Mai 1933. Osaka, Municip. Inst. of Techn. Res. [Orig.: engl.]) Lindenbaum.

Tsutomu Kuwata, *Einwirkung von japanischer saurer Erde auf Terpenverbindungen.* III. *Dimerisierung des Camphens.* (II. vgl. C. **1931**. I. 2606.) Camphen wird durch japan. saure Erde schon bei Raumtemp. leicht zu einem *Dicamphen* dimerisiert, welchem Vf. nebenst. Konst.-Formel zuschreibt. Der Vorgang wird mittels der Theorie der Partialvalenzen erklärt. — *Dicamphen*, $C_{20}H_{32}$. 100 g Camphen in 50 ccm Bzl. mit 50 g japan. saurer Erde (bei 150—160° getrocknet) bei ca. 20° 5 Stdn. gerührt, filtriert u. fraktioniert. Kp.$_{15}$ 176—178°, Kp.$_{760}$ 318—321°, D.$^{20}_4$ 0,9486, n_D^{20} = 1,5090, M_D = 85,67 (ber. 85,29), JZ. (Wijs) 78,69 (ber. 93,29), opt.-inakt. — *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{33}Cl$. In Eg.-Suspension mit HCl-Gas. Aus absol. A. Krystalle, F. 68,5—69°. Liefert mit Ag-Acetat in Eg. Dicamphen zurück. — Oxydation des Dicamphens ergab kein definiertes Prod. (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**. 256 B—58 B. Mai 1933. Tokio, Univ. [Orig.: engl.]) Lindenbaum.



A. Gandini, *Chlorierte Derivate des Cineols.* Vf. untersucht die Chlorierung des *Cineols*. *Cineol* wird in CCl_4 in W. u. $CaCO_3$ im Sonnenlicht allmählich mit einer gesätt. Lsg. von Chlor in CCl_4 versetzt. Die sehr lebhaft verlaufende Rk. muß durch Kühlung gemäßigt werden. Die Rk. erfolgt auch, aber langsamer, im Licht einer 500-kerzigen Osramlampe oder unter der Einw. ultravioletter Strahlen. Das ölige Rohprod. liefert bei der Dest. 3 Fraktionen, von denen die erste vom Kp.$_3$ unter 60° fast ganz aus unverändertem *Cineol* besteht. Die zweite Fraktion vom Kp.$_3$ 78—80° enthält monochloriertes Prod. Diese *Verb.* $C_{10}H_{17}OCl$ ist ein Öl von campherartigem Geruch. Kp.$_3$ 78—80°; Kp.$_{50}$ 125—126°; Kp. oberhalb 200° (Zers.). Wird bei der Red. in alkal. Lsg. (mittels Na in feuchtem Ä.) zum Teil in eine Verb. mit krautartigem, an Terpineol erinnernden Geruch umgewandelt. Diese anscheinend ungesätt. Verb. wird durch $KMnO_4$ schon in der Kälte schnell zu *Cineolsäure* oxydiert, während das monochlorierte Prod. dabei unverändert bleibt. Die Stellung des Chloratoms im monochlorierten Prod. ergibt sich bei der Oxydation mit 6%ig. $KMnO_4$ durch Erwärmen. Unter den Rk.-Prodd. werden identifiziert: *Terebinsäure*, F. 175°, *Teraconsäure*, F. 162—163° u. *Terpenylsäure*, F. 57°, u. *Homoterpenylsäure*, F. 102°. Hieraus wird geschlossen, daß das Chloratom in 2-Stellung im Cineol haftet. Die dritte Fraktion vom Kp.$_3$ um 110° besteht aus einem dichlorierten Prod. $C_{10}H_{16}OCl_2$, das noch nicht näher untersucht wurde. (Gazz. chim. ital. **63**. 151—59. März 1933. Genua, Univ.) Fied.

A. Angeletti, *Untersuchungen in der Ditolylreihe.* V. Mitt. *Spaltung des d,l-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyls in die optischen Antipoden.* (IV. vgl. C. **1932**. II. 1918.) Durch Red. von *2-Jod-2'-nitro-6,6'-ditolyl* (vgl. C. **1932**. I. 1369) mit $SnCl_2$ in Eg. + konz. HCl wird *d,l-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyl*, $C_{14}H_{14}NJ$, F. 46—47° hergestellt; *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{15}NClJ$, F. 203—204°, bräunt sich bei 190°. Mit d-Weinsäure gelingt die opt. Spaltung nicht. Erfolgreich war die Spaltung mit dem *Ag-Salz der d-Bromcamphersulfonsäure* in wss. Lsg. — *d-Bromcamphersulfonat des d-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyls*, $C_{24}H_{29}O_4NBrJS$, F. 167—168° (Zers.). Beginnt bei 160° zu sintern. $[\alpha]_D^{20} = +48,0°$ (in A.). — *Hydrochlorid des d-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyls*, $C_{14}H_{15}NClJ$, F. 202—203°. $[\alpha]_D^{20} = +2,33°$ (in A.). Die Base wurde nicht krystallin erhalten. — *d-Bromcamphersulfonat des l-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyls*, $C_{24}H_{29}O_4NBrJS$, hat keinen scharfen F., die Zers. beginnt bei 125°. $[\alpha]_D^{20} = +39,33°$ (in A.). *Hydrochlorid des l-2-Jod-2'-amino-6,6'-ditolyls*, $C_{14}H_{15}NClJ$, F. 202—203°, beginnt bei 190° zu sintern. $[\alpha]_D^{20} = -2°$ (in A.). Die akt. Hydrochloride haben keine Tendenz, sich zu racemisieren. — *2,2'-Dijod-6,6'-ditolyl*, $C_{14}H_{12}J_2$, aus 2,2'-Diamino-6,6'-ditolyl durch Diazotieren u. nachfolgendes Behandeln mit KJ. F. 92—93°. Nebenbei entstanden geringe Mengen eines Prod., das wahrscheinlich *Ditolylenjodoniumjodid* ist. — 2,2'-Dijod-6,6'-ditolyl entsteht auch durch Diazotieren von *d,l-2-Jod-2'-amino-6,6'*-ditolyl u. nachfolgende Behandlung mit KJ. (Gazz. chim. ital. **63**. 145—51. März 1933. Turin, Univ.) Fiedler.

W. E. Bachmann, *Relative Stabilität von Pentaaryläthanen.* I. *Darstellung von Pentaaryläthanen.* Gomberg u. Cone (Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 1466) haben *Pentaphenyläthan* durch Einw. von Mg auf ein Gemisch von Triphenylchlormethan u. Diphenylbrommethan dargestellt. Vf. hat das Verf. wesentlich verbessert, indem er zuerst $(C_6H_5)_3CMgBr$ darstellt u. dieses mit Diphenylbrommethan umsetzt: $(C_6H_5)_3CMgBr + BrCH(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2 + MgBr_2$. Die Bldg. von Hexa- u. Tetraphenyläthan wird dadurch vermieden. Durch Verwendung verschiedener Diarylhalogenmethane wurden 8 neue *Pentaaryläthane* dargestellt. Diese schm. bzw. zers. sich (zu orangeroten Fll.) in Luft bei tieferen Tempp. als in N, zweifellos infolge Oxydation. — Vf. hat eine Unters. über die relative Stabilität der Äthanbindung in den Polyaryläthanen begonnen.

Versuche. Darst. der Diarylbrommethane: 0,1 g-Mol. Diarylcarbinol mit 75 ccm 30%ig. HBr-Eg. 1 Stde. auf Dampfbad erhitzt, etwas abgekühlt, 15 ccm Acetylbromid zugegeben u. noch 1 Stde. erhitzt, Lösungsm. i. V. entfernt. — *Phenyl-p-tolylbrommethan.* Darst. des Carbinols nach C. **1933**. I. 2402 unten. Kp.$_{15}$ 190—200°. — *Di-p-tolylbrommethan*, $C_{15}H_{15}Br$, aus Lg. Platten, F. 48,5—49,0°. — *Phenyl-p-diphenylylbrommethan*, $C_{19}H_{15}Br$. Auch durch Bromieren von Phenyl-p-diphenylylmethan bei 185°. Aus Bzl.-Lg. Nadeln, F. 104°. — *Di-p-diphenylylbrommethan.* Darst. in Bzl. F. 145°. — *Phenyl-α-naphthylcarbinol.* α-Bromnaphthalin mit Mg in Ä.-Bzl. (1 : 1) umgesetzt u. Benzaldehyd eingetropft. — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-carbinol.* Durch Eintropfen von Anisaldehyd in gekühlte C_6H_5MgBr-Lsg.; 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen, Krystalle des BrMg-Salzes abfiltriert u. mit verd. Essigsäure zers. — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-chlormethan*, $C_{14}H_{13}OCl$. Aus vorigem mit HCl-Gas in Bzl. in Ggw. von $CaCl_2$ bei 0°. Aus Lg. Nadeln, F. 64°. Das Bromid konnte nicht erhalten werden. — *Triphenylbrommethan.* 180 g $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ u. 110 ccm $CH_3 \cdot COBr$ 15 Stdn. auf Dampfbad erhitzt, Prod. mit PAe. gewaschen. Aus h. Bzl. + PAe., F. 151—152°. — *Pentaphenyläthan.* 32,3 g des vorigen, 2,5 g Mg, 50 ccm Ä. u. 100 ccm Bzl. in N-at 16 Stdn. gekocht, abdekantiert, unter Kühlung 27,8 g Diphenylbrommethan zugegeben, 2 Stdn. erwärmt, nach Stehen mit essigsaurem W. zers. usw. Aus Chlf.-A. Platten, F. 166 bis 178° (in Luft) bzw. 182—185° (in N) bei Einführung in Bad von 150°. — Darst. der folgenden Verbb. analog; bei 80° i. V. 15 Stdn. getrocknet. — *1,1,1-Triphenyl-2-diphenylenäthan*, $C_{32}H_{24}$, aus Chlf.-A. Nadeln, aus Bzl. Prismen mit Krystall-Bzl., F. 234—245° bzw. 248—256°. — *1,1,1,2-Tetraphenyl-2-p-tolyläthan*, $C_{33}H_{28}$, aus Bzl.-A. Platten, F. 176—181° bzw. 183—185°. — *1,1,1-Triphenyl-2,2-di-p-tolyläthan*, $C_{34}H_{30}$, aus Bzl.-A. Nadelbüschel, F. 163—172° bzw. 170—180°. — *1,1,1,2-Tetraphenyl-2-[p-methoxyphenyl]-äthan*, $C_{33}H_{28}O$, aus Bzl.-A. Nadelbüschel, F. 162—168° bzw. 172 bis 176°. — *1,1,1-Triphenyl-2,2-di-[p-methoxyphenyl]-äthan*, $C_{34}H_{30}O_2$. Mit Di-[p-methoxyphenyl]-chlormethan. Aus Bzl.-A. Platten, F. 163—173° bzw. 168—176°. — *1,1,1,2-Tetraphenyl-2-p-diphenylyläthan*, $C_{38}H_{30}$, aus Bzl.-A. Nadeln, F. 161—171° bzw. 166—175°. — *1,1,1-Triphenyl-2,2-di-p-diphenylyläthan*, $C_{44}H_{34}$, aus Bzl.-A. Nadeln, aus Bzl. Prismen, F. 171—180° bzw. 180—190°. — *1,1,1,2-Tetraphenyl-2-*

α-naphthyläthan, $C_{36}H_{28}$, aus Bzl.-Lg. Prismen, F. 184—194° bzw. 194—196°. — Aus $(C_6H_5)_3CMgBr$ u. Phenyldiphenylenbrommethan (in Bzl.) wurden nicht das unsymm. Äthan, sondern die beiden symm. Äthane erhalten:

$$(C_6H_5)_3CMgBr + BrC(C_6H_4)_2C_6H_5 = (C_6H_5)_3C + C_6H_5(C_6H_4)_2C + MgBr_2.$$

Das *Diphenyldibiphenylenäthan* (vgl. unten) krystallisierte vollständig aus, während das *Hexaphenyläthan* gel. blieb. — Vf. hat die Umsetzung von Phenyldiphenylenchlormethan mit C_6H_5MgBr, welche früher (C. **1930.** II. 1982) nur 9,9-Diphenylfluoren ergeben hatte, wiederholt (in N-at 3 Stdn. gekocht) u. jetzt fast gleiche Mengen Diphenylfluoren u. *1,2-Diphenyl-1,2-dibiphenylenäthan*, F. 205—230° bzw. 254°, erhalten. (J. Amer. chem. Soc. **55.** 2135—39. Mai 1933. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Lb.

Chiomatsu Hamada, *Über die Kondensation von Phenolen mit Benzotrichlorid in Gegenwart von Ätznatron.* Vf. hat festgestellt, daß die Kondensation von Phenol mit Benzotrichlorid am besten verläuft, wenn 2 Moll. des ersteren u. 1 Mol. des letzteren verwendet werden. Ausbeute an *o-Oxybenzophenon* 14,5%. Mit o- u. p-Kresol wurden 22 u. 33% der entsprechenden *Oxymethylbenzophenone* u. mit m-Kresol 2 Isomere mit 7 u. 6% Ausbeute erhalten.

Versuche. 20 g Phenol, 20 g NaOH u. 30 ccm W. auf W.-Bad erhitzt, 20 g Benzotrichlorid eingerührt, noch 4 Stdn. erhitzt, mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, harziges Prod. wiederholt mit W. geschüttelt u. mit überhitztem Dampf dest. Destillat in Ä. aufgenommen, diese Lsg. mit verd. NaOH ausgezogen. Aus der äth. Lsg. *Benzoesäurephenylester*, aus A., F. 69°. Aus der alkal. Lsg. mit Säure u. Ä. *o-Oxybenzophenon*, Kp.$_{15}$ 177°; *Oxim*, $C_{13}H_{11}O_2N$, F. 137—138°. — Der analoge Ansatz mit p-Kresol ergab *Benzoesäure-p-tolylester*, aus A. gelbe Krystalle, F. 70°, u. *2-Oxy-5-methylbenzophenon*, $C_{14}H_{12}O_2$, aus A. gelbliche Krystalle, F. 84°; mit $FeCl_3$ grün. — Der Ansatz mit o-Kresol lieferte kein Dampfdestillat. Aus dem Rückstand fielen Krystalle u. Harz aus. Erstere wurden in 3%ig. NaOH gel. u. mit CO_2 gefällt, letzteres durch Sublimation gereinigt. Beide Prodd. waren *4-Oxy-3-methylbenzophenon*, $C_{14}H_{12}O_2$, aus Bzl. gelbliche Krystalle, F. 172—173°; keine Färbung mit $FeCl_3$. — Der Ansatz mit m-Kresol lieferte ein Dampfdestillat u. einen Rückstand. Aus ersterem durch Umfällen aus verd. NaOH + H_2SO_4 *2-Oxy-4-methylbenzophenon*, $C_{14}H_{12}O_2$, aus A. gelbliche Krystalle, F. 60°; mit $FeCl_3$ blutrot. Aus dem Rückstand durch Umfällen aus 2%ig. NaOH + CO_2 *4-Oxy-2-methylbenzophenon*, aus Bzl.-PAe. farblose Krystalle, F. 128°; keine Färbung mit $FeCl_3$. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22.** 55—60. März 1933. [Orig.: engl.]) Lindenbaum.

Masataro Yamashita, *Synthese einiger Derivate des 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenons. Notiz über eine verbesserte Methode für die Synthese des 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenons.* (Vgl. C. **1930.** I. 2410 oben.) Die Darst. des *4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenons* wurde wie folgt verbessert: 2 g Nitroverb. in 30 ccm h. A. gel., h. konz. NaSH-Lsg. zugegeben, A. abdest., Prod. mit W. gewaschen, mit verd. HCl ausgezogen, daraus mit NH_4OH gefällt, aus A. umgel. — *4'-Cyan-2,4,6-trimethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{15}O_4N$. Voriges in verd. HCl diazotiert, in h. $K_3Cu(CN)_4$-Lsg. eingerührt, Klumpen gewaschen, getrocknet u. mit h. Bzl. extrahiert, Lsg. mit verd. NaOH gewaschen u. verdampft, Prod. wiederholt aus A., schließlich mit Kohle, umgel. F. 171—172°. Reagiert nach dem Hoesch-Verf. nicht mit Phenolen. — *2,4,6-Trimethoxybenzophenon-4'-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_6$. Aus vorigem mit sd. konz. alkoh.-wss. KOH. Aus A. (Kohle) gelbe Krystalle, F. 233—235°. — *4'-Mercapto-2,4,6-trimethoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_4S$. 4'-Aminoverb. in verd. H_2SO_4 diazotiert, Lsg. in 40° w. K-Xanthogenatlsg. eingerührt, ausgeäthert, Extrakt mit verd. NaOH u. W. gewaschen usw. Ä.-Rückstand mit konz. alkoh. KOH 8 Stdn. gekocht, mit viel W. verd., mit Ä. gewaschen u. mit verd. H_2SO_4 gefällt. Reinigung durch Lösen in CS_2, dann wiederholtes Umlösen aus A. Farblose Krystalle, F. 161—163°. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22.** 156—62. März 1933. [Orig.: engl.]) Lindenbaum.

Masataro Yamashita, *Einwirkung von Zinkchlorid auf 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenon.* Wird *4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenon* (vorst. Ref.) mit $ZnCl_2$ u. wenig W. auf 134—138° erhitzt, so liefert es *Phloroglucintrimethyläther* (F. 50—51°), *p-Aminobenzoesäure* (F. 185°) u. *Anilin*. Bei 210—230° entsteht mehr Anilin, aber fast keine p-Aminobenzoesäure. Der in W. l. Anteil gab rote Färbung mit $FeCl_3$ u. enthielt offenbar ein entmethyliertes Prod., welches jedoch wegen zu geringer Menge nicht identifiziert werden konnte. Ohne Zusatz von W. verläuft die Spaltung ebenso, aber man findet keine p-Aminobenzoesäure. 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenon

wird somit durch $ZnCl_2$ anders gespalten als p-Aminobenzophenon, welches nach DINGLINGER (Liebigs Ann. Chem. **311** [1900]. 153) Benzanilid u. Benzoesäure liefert. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 163—66. März 1933. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Masataro Yamashita, *Sterische Hinderung bei der Hoesch-Reaktion.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 2410.) Vf. hat weiter die 3 *Cyanbenzonitrile* auf ihr Verh. bei der HOESCH-Rk. untersucht u. gefunden, daß die m- u. p-Verb. mit Resorcin u. Phloroglucin reagieren, dagegen die o-Verb. nicht (ster. Hinderung). Das Keton aus der m-Verb. u. Resorcin konnte allerdings aus dem harzigen Rk.-Gemisch nicht isoliert werden. Alle 3 *Cyanbenzylcyanide* reagieren mit Resorcin u. Phloroglucin; allerdings konnte das Rk.-Prod. aus der p-Verb. u. Resorcin nicht isoliert werden. Obwohl stets 2 Moll. Phenol auf 1 Mol. Dinitril zur Einw. gebracht wurden, trat nur e i n e CN-Gruppe in Rk., mit Ausnahme des p-Cyanbenzonitrils, welches mit Phloroglucin ein Mono- u. ein Diketon lieferte.

V e r s u c h e. *2,4,6-Trioxybenzophenon-3'-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_6$. 2 g m-Cyanbenzonitril, 4 g Phloroglucin u. 1,5 g $ZnCl_2$ in absol. Ä. mit HCl gesätt., nach Stehen Lsg. abdekantiert, Nd. mit W. gekocht. Aus W. gelbe Nadeln, F. 269—270,5°. In A. mit $FeCl_3$ rötlichviolett. — *2,4-Dioxybenzophenon-4'-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_5$. p-Cyanbenzonitril, Resorcin u. $ZnCl_2$ in Bzl.-Ä. auf W.-Bad mit HCl gesätt., nach Stehen abdekantiert, Öl in Soda gel., Filtrat mit HCl angesäuert u. erwärmt. Aus A. gelbe Krystalle, F. 293°. In A. mit $FeCl_3$ rötlichbraun. — p-Cyanbenzonitril u. Phloroglucin wie vorst. kondensiert, Prod. in Soda gel., Filtrat mit HCl angesäuert: Nd. *A*, Filtrat *B*. *A* mit W. u. etwas HCl gekocht; erst Lsg., dann Nd.; Filtrat mit *B* vereinigt. Nd. war *2,4,6,2',4',6'-Hexaoxy-p-dibenzoylbenzol*, $C_{20}H_{14}O_6$, aus A.-wenig W. nach Einengen gelbe Nadeln, F. >360°; in A. mit $FeCl_3$ rötlich. Aus *B* nach Einengen *2,4,6-Trioxybenzophenon-4'-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_6$, aus W. Krystalle, F. 240,5—242°; in A. mit $FeCl_3$ rot. — [*2'-Cyanbenzyl*]-[*2,4-dioxyphenyl*]-*keton*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Aus o-Cyanbenzylcyanid u. Resorcin in Ä. wie oben; Prod. mit W. gekocht. Aus A. Nadeln, F. 173,5 bis 174°. In A. mit $FeCl_3$ braun. — [*2'-Cyanbenzyl*]-[*2,4,6-trioxyphenyl*]-*keton*, $C_{15}H_{11}O_4N$. Wie vorst. mit Phloroglucin; Prod. wiederholt mit W. gekocht, Nd. aus verd. A. umgel. Bräunliche Krystalle, Zers. 240,5°. In A. mit $FeCl_3$ bräunlichpurpurn. Hydrolyse mit sd. KOH ergab *Homophthalsäure*, $C_9H_8O_4$, aus W. (Kohle) Krystalle, F. 175—177°. — Verb. $C_{15}H_{10}O_5$. Aus dem wss. Filtrat des vorigen in geringer Menge. Aus W. gelbliche Krystalle, F. 255,5°. In A. bzw. W. mit $FeCl_3$ dunkel bzw. braun. — [*3'-Cyanbenzyl*]-[*2,4-dioxyphenyl*]-*keton*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Aus m-Cyanbenzylcyanid u. Resorcin. Aus A. (Kohle) Krystalle, F. 170—170,5°. In A. mit $FeCl_3$ blutrot. — [*3'-Carboxybenzyl*]-[*2,4,6-trioxyphenyl*]-*keton*, $C_{15}H_{12}O_6$. Mit Phloroglucin. Aus W. gelb, amorph, F. 273°. — [*4'-Cyanbenzyl*]-[*2,4,6-trioxyphenyl*]-*keton*, $C_{15}H_{11}O_4N$. Aus p-Cyanbenzylcyanid u. Phloroglucin. Aus verd. A. (Kohle) hellgelbe Nadeln, F. 248,5—249°. In A. mit $FeCl_3$ rötlichbraun. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 167—75. März 1933. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

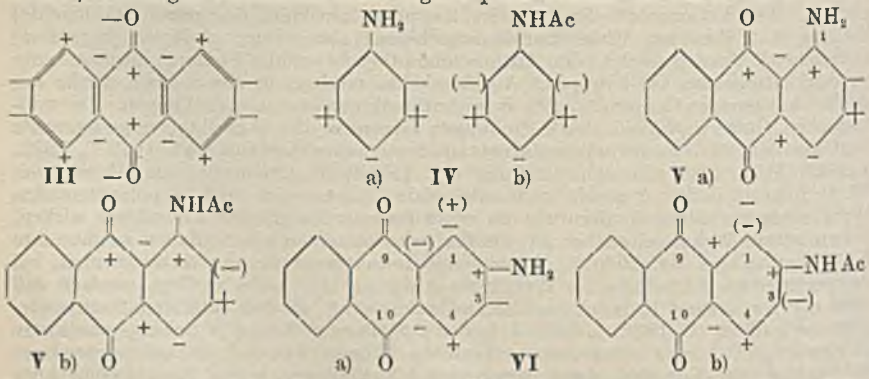
A. R. Anderson und **W. F. Short**, *Darstellung von* [*Chlormethyl*]-*naphthalinen und 1,5-Dimethylnaphthalin.* Nach BLANC (C. **1923**. III. 836) erhielten Vff. nur ca. 11% *1-*[*Chlormethyl*]-*naphthalin* (I). Folgende Änderung des Verf. ergab 42% Ausbeute: 300 g $C_{10}H_8$, 40 g $(CH_2O)_3$, 9 g $ZnCl_2$ u. 250 g PAc. (Kp. ca. 100°) bei 55—65° unter Einleiten von HCl 10—12 Stdn. rühren, schnell mit W. waschen, trocknen, KW-stoffe unter 30—40 mm entfernen. $Kp._4$ 130—132°, F. 32°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 84°. — *Na-Naphthyl-(1)-methansulfonat.* 30 g I, 42 g Na_2SO_3, 4 g NaOH u. 42 g W. 3 Stdn. kochen. Aus A. Schuppen. Gibt durch Dest. mit NaOH sehr wenig 1-Methylnaphthalin. — *1-Methylnaphthalin.* I in A. unter Einleiten von HCl bei 0° rühren u. Zn-Nadeln eintragen. $Kp._{10}$ 100—105°. *Pikrat*, F. 141°. — [*Naphthyl-(1)-methyl*]-*anilin.* Aus I u. Anilin bei 100°. $Kp._3$ 210—215°, F. 67°. *Nitrosoderiv.*, aus Lg. Platten, F. 57°. Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° gibt sehr wenig *α-Menaphthylidenanilin*, F. 69°. — *α-Naphthaldehyd.* I mit Hexamin in A. 4,5 Stdn. kochen. $Kp._{13}$ 149 bis 152°. *Semicarbazon*, F. 224°. — *Di-*[*chlormethyl*]-*naphthaline*, $C_{12}H_{10}Cl_2$. Aus I wie dieses selbst. Aus A., F. 130—145° (Gemisch). Enthält die *1,5-Verb.*, da durch Oxydation mit alkal. $K_3Fe(CN)_6$ Naphthalin-1,5-dicarbonsäure (Methylester, F. 113°) erhalten wurde. — *1,5-Dimethylnaphthalin.* Voriges (roh) mit Zn u. alkoh. HCl reduzieren, erhaltenes Gemisch ($Kp._{15}$ 133—136°; Pikrat, orangerote Nadeln, F. 139—140°) auf —15° abkühlen, festen Anteil aus 50%ig. Aceton, dann 85%ig. A. umlösen. F. 80 bis 80,5°. *Pikrat*, F. 138—139°. Vgl. VESELÝ u. ŠTURSA (C. **1931**. II. 3473). (J. chem. Soc. London **1933**. 485. Mai. Neu-Seeland, Auckland-Univ.) LINDENBAUM.

Ryosai Sudzuki, *Reaktion zwischen Malonsäure und Naphtholen in Gegenwart von Zinkchlorid.* Da sich α-Naphthol mit Essigsäure in Ggw. von $ZnCl_2$ zu 2-Aceto-1-naphthol kondensiert, wäre mit Malonsäure, wenn die Rk. ebenso verläuft, *1-Oxy-2-naphthoylessigsäure*, $C_{10}H_6(OH)(CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$, zu erwarten. Vf. hat jedoch eine um H_2O ärmere Verb. erhalten, welche sich als das *Lacton* genannter Säure erwiesen hat. Denn aus der ammoniakal. Lsg. der Verb. wurde ein Ag-Salz erhalten, dessen Zus. dem Salz der Oxysäure entspricht, u. durch Kochen des Lactons mit 10%ig. KOH entstand infolge Ketonspaltung *2-Aceto-1-naphthol* (F. 97—98°). — Mit β-Naphthol, welches mit $CH_3 \cdot CO_2H$ u. $ZnCl_2$ nicht reagiert, entsteht wie oben das *Lacton der 2-Oxy-1-naphthoylessigsäure*, welches durch Ketonspaltung *1-Aceto-2-naphthol* (F. 64°) liefert.

Versuche. *1-Oxy-2-naphthoylessigsäurelacton*, $C_{13}H_8O_3$. 1 Mol. α-Naphthol, 1 Mol. Malonsäure u. 3 Moll. $ZnCl_2$ 1 Stde. auf 160—170° erhitzt, mit h. $NaHCO_3$-Lsg. ausgezogen, mit verd. HCl gefällt. Aus A. gelbe Nadeln, F. 275° (Zers.). Der in $NaHCO_3$ unl. Teil lieferte durch Ausziehen mit verd. NaOH usw. 2-Aceto-1-naphthol. — *Ag-Salz der 1-Oxy-2-naphthoylessigsäure*, $C_{13}H_9O_4Ag$. Voriges in überschüssigem NH_4OH gel., NH_3 durch Erwärmen entfernt, mit $AgNO_3$ gefällt. Käsiger Nd. Gibt bei 200—250° ein Sublimat von 2-Aceto-1-naphthol. — *2-Oxy-1-naphthoylessigsäurelacton*, $C_{13}H_8O_3$, gelbliche Nadeln, F. 275° (Zers.). — *Ag-Salz der 2-Oxy-1-naphthoylessigsäure*, $C_{13}H_9O_4Ag$. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 176—81. März 1933. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

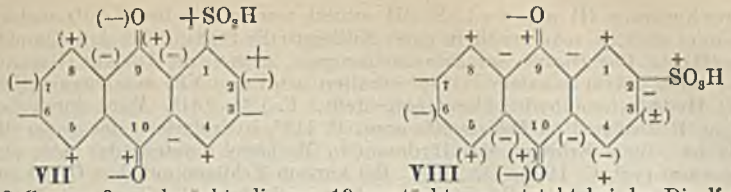
Karl Lauer, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* VII. *Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon.* (VI. vgl. C. **1933**. I. 2686.) Die Eigg. des Anthrachinons u. seiner einfachen Derivv. lassen sich durch Elektronenformeln der Oktettheorie erklären (vgl. Original), nicht aber die Substitutionsrkk. Auch die VORLÄNDERsche Theorie der elektr. Gegensätze u. die Theorie der induzierten, alternierenden Polarität (LAPWORTH, KERMACK u. ROBINSON) erklären diese nicht. Auf Grund der bisherigen Unterss. stellt Vf. fest: 1. Anthrachinon ist ein aromat. Körper, 2. alle α-Stellungen sind grundsätzlich von den β-Stellungen verschieden, 3. Substitutions- u. Austauschrkk. verlaufen im allgemeinen ebenso schnell u. nach denselben Regeln wie in anderen aromat. Verbb., 4. entgegen anderen aromat. Verbb. erfolgt Nitrierung an anderer Stelle als Sulfurierung. Vf. schlägt Formel III vor. Negatives Vorzeichen bezeichnet für n. Substitutionen aktivierte Stellungen, ohne dabei über die wahre Polarität etwas auszusagen. Für III spricht, daß Sulfurierung u. Bromierung in β-Stellung, also wie bei aromat. Verbb. an negativ polaren C-Atomen, erfolgen. Dagegen findet Nitrierung fast nur in α-Stellung statt. Wie später gezeigt werden soll, ist dies auf den besonderen Charakter der HNO_3 zurückzuführen, so daß die Nitrierung in α-Stellung deren positive Polarität bestätigt (vgl. J. OBERMILLER, J. prakt. Chem. [2] **89** [1914]. 70; Z. anorg. allg. Chem. **27** [1914]. 37). Für III spricht ferner die α-Sulfurierung in Ggw. von Hg, bei der in aromat. Verbb. ganz allgemein die Sulfogruppe an positiv polare C-Atome tritt (vgl. O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 2032). Oxydation aromat. Verbb. findet fast stets in o-Stellung zu bereits vorhandenen kationoiden Substituenten (NO_2, SO_3H etc., anionoide OH, NH_2) statt (z. B. Nitrobzl. + Alkali ⟶ o-Nitrophenol). Die kationoide o-Stellung ist besonders aktiviert [kationoide (anionoide) Stellung hat Tendenz, Elektronen aufzunehmen (abzugeben), positives (negatives) Vorzeichen]. Analog erfolgt beim Anthrachinon Oxydation in α-Stellung, also o-ständig zu den kationoiden CO-Gruppen. Austauschrkk. erfolgen in der aromat. Reihe am stärkst kationoiden C-Atom, analog beim Anthrachinon in den α-Stellungen. Die vollkommene Gleichwertigkeit der α-Stellungen einerseits, der β-Stellungen andererseits folgt aus den Rk.-Geschwindigkeitskonstanten einfacher Austauschrkk. (vgl. C. **1933**. I. 1127. 1128. 2686; Zusammenstellung vgl. Tabelle im Original). Aus III ist nach Vf. zu folgern, daß 1. 2 gleiche o-ständige Substituenten sich in ihrer polarisierenden Wrkg. nicht aufheben, sondern wie ein neuer Substituent gleichen Charakters wirken, dessen polare Wrkg. schwächer ist, als die jedes einzelnen allein; daher geschwächte Rk.-Fähigkeit des Moleküls; 2. alternierende Induktionswrkg. der Substituenten, bei der gegenseitige Aufhebung der Wrkgg. zu erwarten wäre, nicht vorliegt, sondern daß nach der Auffassung E. HÜCKELs die Induktionswrkg. an den einzelnen Stellen verschieden groß ist (C. **1932**. I. 333); 3. in den β-Stellungen 2 negativ polare, quantitativ gleichwertige C-Atome nebeneinander bestehen können, was sich, infolge gegenseitiger Schwächung der Polarität, durch verringerte Rk.-Fähigkeit beider Stellen bemerkbar macht. Eintritt eines anionoiden Restes bewirkt Aktivierung des Bzl.-Kerns, an dem er haftet; Weitersubstitution erfolgt ausschließlich im selben Kern u. wird durch die

Direktionskraft u. -richtung des Substituenten bestimmt. So geben α-Halogenanthrachinone 1,4- u. 1,2-Halogennitro- u. 1,4-Dihalogenverbb. Es zeigt sich also die o-p-dirigierende Wrkg. des anionoiden Substituenten u. das Zurücktreten der Wrkg. der CO-Gruppen. Trotzdem handelt es sich um ein Wirkungsgleichgewicht der 3 Substituenten, wie man aus der Nitrierung u. Bromierung der Monoaminoanthrachinone, das zu einem Gemisch der beiden Isomeren führt, ersehen kann. Wird der anionoide Charakter des Amin-N durch Acylreste geschwächt, so verschiebt sich die Direktionskraft der NH_2-Gruppe parallel K. der zur Acylierung verwendeten Säure. Die Wrkg. der acylierten NH_2-Gruppe im α-Aminoanthrachinon ist aus Va u. Vb zu erkennen. Im β-Aminoanthrachinon dirigiert die freie NH_2-Gruppe nach 1 u. 3; die Wrkg. nach 3 überwiegt, da die CO-Gruppe 9 Stellung 1 positiv induziert, die Wrkg. der NH_2-Gruppe also teilweise aufhebt (VIa). Acylierung verstärkt die p-dirigierende Wrkg., wodurch die Wrkg. der CO-Gruppe 10 so stark wird, daß sie die Polarität am Haft-C-Atom der CO-Gruppe 9 umkehrt u. die von 1 verstärkt (VIb); daher fast nur Substitution in 1, die quantitativ parallel geht mit K. des N-Substituenten (vgl. V. C. **1933**. I. 2685). Daß Nitrierung von Anilin in starker HNO_3 oder H_2SO_4 stets beträchtliche Mengen m-Nitranilin gibt (vgl. A. F. Holleman, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 704) hat seine Ursache in der Veränderung des polaren Charakters des Amin-N von positiv zu negativ, z. B. durch Übergang in Anilinsulfat (IVa u. b). N-substituierte Aniline geben wenig m-Deriv.; durch die Acylierung wird die Direktionswrkg. verschoben, so daß bei Nitrierung die Menge des p-Isomeren auf Kosten des o-Deriv. parallel K. zunimmt (die Angaben von Tingle u. Blanck, J. Amer. chem. Soc. **30** [1908]. 1587 beruhen auf einem Irrtum). Kationoide Substituenten inaktivieren den substituierten Kern. Die Rk.-Geschwindigkeit wird soweit herabgesetzt, daß direkte Weitersubstitution fast ausschließlich im anderen Bzl.-Kern erfolgt. Weitersubstitution kationoid disubstituierter Anthrachinone ist nicht möglich, es erfolgt Austausch der Substituenten, Oxydation oder Zerstörung des Moleküls (vgl. IV. C. **1933**. I. 1619). So gibt Nitrierung der Disulfosäuren Oxysulfosäuren (nicht näher untersucht), Sulfurierung der Dinitroanthrachinone Oxydationsprodd., die bei gelinder Einw. N, bei stärkerer auch S enthalten, aber stets in einem Verhältnis, das Eintritt von mehr als 2 kationoiden Gruppen ausschließt. In Derivv. mit kationoiden α-Substituenten (VI) sind die benachbarte β- u. die p-Stellung positiv polar, also für n. kationoide Substitution geschwächt, für anionoide Oxydation aktiviert. So führt Weitersulfurierung zu Oxydation in 2 u. 4, wobei SO_3 mit einem O-Atom als anionoider Substituent reagiert. Bei β-Derivv. (VIII) ist die benachbarte α-Stellung stark positiv polar, etwas schwächer die zum Substituenten m-ständige 4. Oxydation erfolgt in 1, 4, 5 u. 8. Wirken in VII der Substituent u. die CO-Gruppen zusammen u. erzeugen so besonders stark kationoide Polarität in 4, so ist in VIII gegenseitige Abschwächung bei 3 u. 4, Aktivierung bei 1 zu beobachten; so entstehen aus α-Derivv. (β-Derivv.) zunächst 1,4-(1,2)-, dann 1,2,4-(1,2,4)-Derivv. Ein kationoider Substituent bewirkt, daß die beiden CO-Gruppen zu ungleichwertig polaren Substituenten werden, u. wirkt so auf den anderen Bzl.-Kern, dessen β-Stellungen verschieden stark negativ polar werden. In VII ist die Polarität



(−) od. (+) abgeschwächte Polarität

⁻₊ Stellungen werden von 2 verschiedenen Substituenten induziert.



VII VIII

der CO-Gruppe 9 geschwächt, die von 10 verstärkt; so entsteht bei der Disulfurierung u. Dinitrierung mehr 1,5- als 1,8-Deriv., als Nebenprod. mehr 1,6- als 1,7-Deriv. In VIII ist die Polarität der CO-Gruppe 9 verstärkt, die von 10 geschwächt; Hauptprod. ist daher 2,7-Disulfosäure. Auch bei der Sulfurierung der Mononitroanthrachinone u. bei der Nitrierung der Monosulfosäuren entstehen die Isomeren im richtigen Verhältnis. In disubstituierten Bzll. mit gleichen o- oder p-Substituenten heben sich deren Wrkgg. nicht auf, sondern für jede Stelle gelten besondere polare Verhältnisse. Die Austauschgeschwindigkeit eines Substituenten in disubstituierten Anthrachinonen hängt vom Charakter des Haft-C-Atoms ab, der durch den anderen Substituenten deutlich beeinflußt wird. So wird in den Isomerenpaaren 1,5- u. 1,8- oder 2,6- u. 2,7-Disulfosäure die erste Sulfogruppe stets in der 1. Säure schneller abgespalten. Ersetzt man die 1. Sulfogruppe durch das anionoide Cl, so liegen die Verhältnisse umgekehrt (vgl. C. **1933**. I. 1127 u. 2686).

Versuche. Nitrierung der Anilide u. des Anilins. Das Auflösen der Anilide in den Säuren muß langsam u. unter starker Kühlung vorgenommen werden, da sonst Verseifung eintritt. — 1. In Eisessig mit 80%ig. HNO_3. Dauer 24 Stdn., Temp. —20°. *Anilin* gab 64% p-Deriv. (38% o-Deriv.); *Acetylderiv.* 70 (30)%; *Benzoylderiv.* 72 (28)%; *Formylderiv.* 74 (26)%; *Chloracetylderiv.* 75 (25)%; *Phenyloxamid* 79 (21)%; *Toluolsulfanilid* 84 (16)%. — 2. In konz. H_2SO_4 bei —20° mit HNO_3 48°. *Anilin* gab 50% p-, 1% o- u. 49% m-Deriv.; *Acetylderiv.* gab 92% p-Verb. (8% o-Verb.); *Benzoylderiv.* 93 (7)%; *Formylderiv.* 94 (6)%; *Chloracetylderiv.* 96 (4)%; *Phenyloxamid* 98 (2)%; *Toluolsulfanilid* 98 (2)%. — 3. In HNO_3 bei —20°. *Anilinnitrat* gab 56% p-, 4% o- u. 40% m-Verb.; *Acetylderiv.* gab 58% p-Verb. (42% o-Verb.); *Benzoylderiv.* 60 (40)%; *Formylderiv.* 65 (35)%; *Chloracetylderiv.* 73 (27)%; *Phenyloxamid* 85 (15)%; *Toluolsulfanilid* 88 (12)%. — Sulfurierung der *α-Anthrachinonsulfosäure* ohne Hg 68%, 1,6-, 32% 1,7-Verb. — Sulfurierung der *β-Anthrachinonsulfosäure* gab in Ggw. von Hg 41% 1,6-, 59% 1,7-Verb. — Nitrierung von *α-Sulfosäure* gab 59% 1,5-, 41% 1,8-Verb. — Nitrierung (Sulfurierung mit Oleum in Ggw. von Hg bei 130°) von *α-Nitroanthrachinon* gab 43 (52)% 1,5-Verb., 39 (29)% 1,8-Verb., 12 (12)% 1,6-Verb., 5 (7)% 1,7-Verb. — Nitrierung von *β-Nitroanthrachinon* gab 41% 1,6-, 59% 1,7-Verb. (J. prakt. Chem. [N. F.] **137**. 161—78. 2/6. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) Corte.

Al. Mironescu, G. Ioanid und **I. Nicolescu**, *Über einige Derivate des Furfurols.* Die folgenden Verbb. wurden nach dem Verf. von Fischer-Minovici synthetisiert. — *β-Phenyl-μ-furyl-(2)-oxazol*, $C_{13}H_9O_2N$. Lsg. von Benzaldehydcyanhydrin u. Furfurol in Chlf. bei ca. —5° mit HCl gesätt., nach 24 Stdn. ausgefallenes Hydrochlorid in absol. A. gekocht. Sublimiert bei 212°. — *β-[p-Methoxyphenyl]-μ-furyl-(2)-oxazol*, $C_{14}H_{11}O_3N$. Mit Anisaldehydcyanhydrin. F. 220°. — *Furfurolcyanhydrin.* 15 g Furfurol in absol. Ä. gel., 13 g KCN-Pulver zugegeben, unter starker Kühlung konz. HCl eingetropft, stehen gelassen u. verdampft. Öl krystallisiert aus A. — *β-Furyl-(2)-μ-phenyloxazol*, $C_{13}H_9O_2N$. Aus vorigem u. Benzaldehyd wie oben, aber in absol. Ä. Aus absol. A., F. 216°. — α- oder *β-Phenyl-μ-furyl-(2)-imidazol*, $C_{13}H_{10}ON_2$. Aus α-Aminobenzylcyanid u. Furfurol wie vorst. F. 132°. (Bul. Soc. Chim. Romania **14**. 183—86. 1932.) Lindenbaum.

Al. Mironescu, G. Ioanid und **I. Nicolescu**, *Difurylbutadien und Difurylhexadien; Darstellung mittels der Organomagnesiumverbindungen.* Durch Eintragen von Furil in CH_3MgJ-Lsg., 3-std. Kochen, Zers. mit angesäuertem W. usw. erhält man *Difurylbutadien*, $CH_2:C(C_4H_3O)\cdot C(C_4H_3O):CH_2$, aus A., F. 145°. Mit C_2H_5MgJ entsteht analog *Difurylhexadien*, $C_{14}H_{14}O_2$, F. 128°. Diese Verbb. sind recht beständig. (Bul. Soc. Chim. Romania **14**. 187. 1932. Bukarest, Univ.) Lindenbaum.

G. Ponzio und **F. Biglietti**, *Untersuchungen über Dioxime.* 99. Mitt. (98. vgl. C. **1933**. I. 2410.) Durch Erhitzen mit verd. NaOH isomerisieren sich die Dioxime einiger 1,4-Dicarbonylverbb. zu den Dioximen von 1,2-Dicarbonylverbb., d. h. in Glyoxime, die auf andere Weise nicht gewonnen werden können. — Wenn die Dioxime

der Diaroylfurazane (I) mit verd. NaOH erhitzt werden, so findet intramolekulare Umwandlung statt, u. man erhält in guter Ausbeute die Dioxime der Aroylformylaryl-furazane (II). — Das *Dioxim des Dibenzoylfurazans*, zuerst von Angeli (Gazz. chim. ital **23.** I [1893]. 424) mit dem F. 176° erhalten, wird von Vff. aus *Dibenzoylfurazan* in A. mit Hydroxylaminhydrochlorid hergestellt. F. 180—181°. Wird durch Kochen mit 20%ig. HCl schnell zu *Dibenzoylfurazan*, F. 118°, hydrolysiert, das gegen Säuren beständig ist. Beim Erhitzen mit Hydrazin in Methanol entsteht das *Azin des Dibenzoylfurazans* (vgl. C. **1931.** II. 2454). Bei kurzem Erhitzen auf dem Ölbad auf die Schmelztemp. isomerisiert sich die Verb. ebenso wie beim Erhitzen mit NaOH zu *Benzoylformylphenylfurazan* (s. u.). *Diacetylverb.* $C_{20}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot C(:NOCOCH_3) \cdot (C_2N_2O)C(:NOCOCH_3)C_6H_5$, F. 95°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{30}H_{20}O_5N_4$, F. 148—149°, erweicht etwas früher. Das *Peroxyd*, $C_{16}H_{10}O_3N_4$ (III), gelbe Nadeln, F. 171 bis 172° (Zers.), bildet sich weder durch Einw. von Na-Hypochlorit, noch von HNO_3

I $ArC(:NOH)(C_2N_2O)C(:NOH)Ar \longrightarrow$ II $ArC(:NOH)C(:NOH)(C_2N_2O)Ar$

III $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C}-(C_2N_2O)-\underset{\underset{N}{\|}}{C} \cdot C_6H_5$ (III: N—O—O—N) IV $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C}-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-O-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-\underset{\underset{N}{\|}}{C} \cdot C_6H_5$ (IV: N—O—C—C—N)

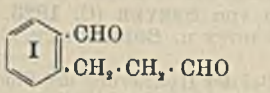
(D. 1,40) auf das Dioxim des Dibenzoylfurazans, sondern nur durch Einw. von N_2O_4 in äth. Lsg. (vgl. C. **1928.** I. 494). Es wird durch $SnCl_2$ in Eg. + HCl (D. 1,19) in das *Dioxim des Dibenzoylfurazans* übergeführt. — Das *Dioxim des Benzoylformylphenylfurazans* wird durch Erhitzen des Dioxims des Dibenzoylfurazans mit 20%ig. NaOH auf dem W.-Bad erhalten. Es existiert in 2 Modifikationen, einer α- u. einer β-Form. Zunächst wird ein Gemisch beider Formen neben *Diphenyldifurazan*, $C_6H_5(C_2N_2O)(C_2N_2O)C_6H_5$, das beim Verdünnen mit W. ungel. bleibt u. abgetrennt werden kann, erhalten. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in 20%ig. NaOH lassen sich die Na-Salze der beiden Formen der Dioxime trennen. — *α-Form des Dioxims des Benzoylformylphenylfurazans*, $C_{16}H_{12}O_3N_4$, F. 203—204° (Zers.). Liefert in schwach ammoniakal. Lsg. ein *Ni-Salz* u. ein grünliches *Cu-Salz*. Isomerisiert sich bei kurzem Erhitzen auf dem Ölbade auf die Temp. des F. zum Teil in die *β-Form* u. spaltet gleichzeitig zum Teil W. ab unter Bldg. des *Diphenyldifurazans* (F. 135—136°). Durch Einw. von Na-Hypochlorit, N_2O_4 oder HNO_3 (D. 1,40) wird das Dioxim leicht dehydrogeniert unter Bldg. des *Peroxydfurazans*, $C_{16}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5(C_2N_2O_2)(C_2N_2O) \cdot C_6H_5$, F. 135—136°, das vielleicht ein Gemisch zweier isomerer Peroxyde ist. Durch Einw. von $SnCl_2$ in Eg. + etwas HCl entsteht *Diphenyldifurazan*, $C_{16}H_{10}O_2N_4$ vom F. 136—137°. — *Diacetylderiv. des Dioxims des Benzoylformylphenylfurazans*, $C_{20}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot C(:NOCOCH_3)C(:NOCOCH_3)(C_2N_2O)C_6H_5$, F. 102—103°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{30}H_{20}O_5N_4$, F. 119—120°. — *β-Form des Dioxims des Benzoylformylphenylfurazans*, $C_{16}H_{12}O_3N_4$, F. 189—190° (Zers.). Isomerisiert sich bei längerem Erhitzen auf dem W.-Bad mit 20%ig. NaOH in die α-Form. Durch Einw. von N_2O_4 oder Na-Hypochlorit oder HNO_3 wird es ebenfalls dehydriert zu einem *Peroxydfurazan*, $C_{16}H_{10}O_3N_4$, F. 131—132°, das bei der Desoxygenierung das *Diphenyldifurazan* vom F. 136—137° liefert. *Ni-Salz*, $Ni(C_{16}H_{11}O_3N_4)_2$, F. 262—263° (Zers.). — *Diacetylderiv. der β-Form des Dioxims des Benzoylformylphenylfurazans*, $C_{20}H_{16}O_5N_4$, F. 113 bis 114°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{30}H_{20}O_5N_4$, F. 118—119°. Durch Einw. von $POCl_3$ auf das β-Dioxim des Benzoylformylphenylfurazans entsteht das *Azoximfurazan*, $C_{16}H_{10}O_2N_4$ (IV), F. 100—101°. — Beim Erhitzen des *Dioxims des Di-p-toluylfurazans* mit 20%ig. NaOH auf dem W.-Bad entstehen die analogen Verbb.: *α-Form des Dioxims des p-Toluylformyl-p-tolylfurazans*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$, F. 218—219° (Zers.). Bei kurzem Erhitzen auf dem Ölbad auf die Temp. des F. isomerisiert es sich in die *β-Form* u. liefert gleichzeitig *Di-p-tolyldifurazan*. Das *β-Dioxim des p-Toluylformyl-p-tolylfurazans*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$, schmilzt bei 199—200° (Zers.). *Ni-Salz*, $NiC_{36}H_{30}O_6N_8$, blutrot. — *Di-p-tolyldifurazan*, $C_{18}H_{14}O_2N_4$, F. 147—148°. (Gazz. chim. ital. **63.** 159—71. März 1933. Turin, Univ.) Fiedler.

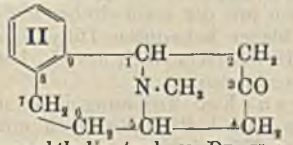
Harvey C. Brill und **Theodore A. Bulow**, *Alkaminester aliphatischer Säuren: Novocainanaloge.* IV. (III. vgl. C. **1933.** I. 1947.) Die folgenden Esterhydrochloride wurden durch ca. 1-std. Erhitzen von 1 Mol. β-[Diäthylamino]-äthanol mit etwas über 1 Mol. Säurechlorid in trockenem Bzl. dargestellt. — *Hydrochlorid des β-[Diäthylamino]-äthylbutyrats*, $C_{10}H_{22}O_2NCl$, F. 115°, $p_H = 3,3$. *-valerats*, $C_{11}H_{24}O_2NCl$, F. 118°, $p_H = 3,6$. *-isovalerats*, $C_{11}H_{24}O_2NCl$, F. 92°, $p_H = 4,4$. *-capronats*, $C_{12}H_{26}O_2NCl$, F. 127°, $p_H = 3,7$. *-önanthats*, $C_{13}H_{28}O_2NCl$, F. 123°, $p_H = 3,2$. *-pelargonats*, $C_{15}H_{32}O_2NCl$, F. 131°, $p_H = 3,9$. *-laurats*, $C_{18}H_{38}O_2NCl$, F. 107°, $p_H = 5,2$. *-myristats*, $C_{20}H_{42}O_2NCl$,

F. 110°, p_H = 5,1. *-palmitats*, $C_{22}H_{46}O_2NCl$, F. 111°, p_H = 5,8. *-stearats*, $C_{24}H_{50}O_2NCl$, F. 133°, p_H = 6,5. — Die narkot. Eigg. wurden wie früher an Goldfischen festgestellt. Das Butyrat ist prakt. ohne anästhesierende Wrkg., aber diese nimmt bis zum Pelargonat zu, dessen Giftigkeit so erhöht ist, daß die Fische sich nicht wieder erholen. Das Isovalerat ist weniger wirksam als das Valerat. Diese Resultate harmonieren mit den von Cano u. Ranedo (C. **1921**. III. 796) an Fröschen gefundenen, wonach die anästhesierende Wrkg. mit dem Mol.-Gew. der Säure zunimmt; das Maximum lag beim Undecylsäurecester. Für die Lokalanästhesie ist es nicht notwendig, daß die Säure ungesätt. ist, wie Gilman u. Mitarbeiter (C. **1928**. I. 1847) angenommen zu haben scheinen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2059—61. Mai 1933.) Lindenbaum.

Harvey C. Brill und **Clifford F. Cook**, *Einige Alkaminester der Zimtsäure und ihrer Derivate: Novocaintanaloge.* V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben einen Vergleich des *Apothesins* oder *γ-[Diäthylamino]-propylcinnamats* mit einigen neuen Estern von etwas veränderter Struktur durchgeführt, um den Einfluß solcher Strukturänderungen auf die narkot. Eigg. kennen zu lernen. — Darst. der 3 folgenden Verbb. aus *β-[Diäthylamino]-äthanol* u. Säurechlorid in Bzl. *Hydrochlorid des β-[Diäthylamino]-äthylcinnamats* (I), $C_{15}H_{22}O_2NCl$, F. 135°, p_H = 5,7. *-hydrocinnamats* (II), $C_{15}H_{24}O_2NCl$, F. 111°, p_H = 7,6. *-phenylpropiolats* (III), $C_{15}H_{20}O_2NCl$, F. 163°, p_H = 5,3. — *Hydrochlorid des γ-[Diäthylamino]-propyl-α,β-dibromhydrocinnamats* (IV), $C_{16}H_{24}O_2NClBr_2$. Aus Apothesin u. Br in Chlf. F. 148°, p_H = 4,6. — Die Prüfung mit Goldfischen hat ergeben: I ist narkot. weniger wirksam als Apothesin. II ist unwirksam; die Absättigung der Doppelbindung verursacht hier ein Verschwinden des Anästhesierungsvermögens. III ist anscheinend ebenfalls unwirksam, dagegen stark giftig; der ungesätt. Charakter allein ist somit nicht entscheidend für das Anästhesierungsvermögen. IV ist noch giftiger als III. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2062—64. Mai 1933. Oxford [Ohio], Univ.) Lb.

B. K. Blount, *Aromatische Tropanderivate.* I. *Derivate des 8,9-Benzo-Δ^8,9^-homogranatens.* Vf. hat nach einem verbesserten Verf. ein Gemisch von *cis-* u. *trans-Tetrahydronaphthalindiol-(1,2)* dargestellt u. nach dem Verf. von Criegee (C. **1931**. I. 2188) in den Dialdehyd I übergeführt. Durch Anwendung der Robinsonschen Tropinonsynthese auf I wurde II erhalten. II wurde zum entsprechenden Alkohol reduziert, welcher zweifellos dem Pseudotropin entspricht. Dessen Benzoylderiv., welches dem Tropacocain analog ist, bildet ein Hydrobromid, welches auf der Zunge anästhesierend wirkt. — Der aus Hydrindendiol erhältliche *Homophthalaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1(CH_2\cdot CHO)^2$, (vgl. nachst. Ref.) ist für eine analoge Synthese nicht brauchbar, da er sich mit $CH_3\cdot NH_2$ hauptsächlich zu *2-Methylisochinoliniumhydroxyd* (*Pikrat*, aus Aceton gelbe Platten, F. 164—165°) kondensiert.

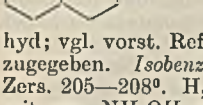




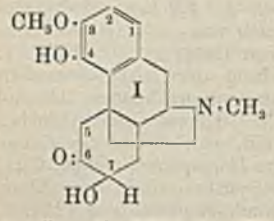
Versuche. *1,2-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (vgl. v. Braun, C. **1920**. II. 241). 135 ccm Tetralin auf 80° erwärmt, 120 ccm Br so schnell wie möglich unter die Oberfläche eingeführt (Temp. 95—100°), PAe. zugegeben u. bei 0° stehen gelassen. Aus PAe., F. 71—72°. — *Tetrahydronaphthalindiol-(1,2)*. Voriges mit K-Acetat u. Eg. 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, 12 Stdn. gekocht, in W. gegossen, mit Ä. isoliertes Öl mit 50%ig. wss. KOH 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, ausgeäthert u. im Hochvakuum dest. Auf Zusatz von h. Bzl. Krystalle. — *β-[o-Formylphenyl]-propionaldehyd* (I). Voriges in sd. Bzl. gel., etwas Bzl. abdest. (Entfernung von W.), bei 50° mit Pb-Tetraacetat versetzt, gekocht, nach Abkühlen filtriert u. im Vakuum verdampft. Öl, nicht unzers. destillierbar. *Dioxim*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, aus 25%ig. A. Nadelrosetten, F. 116°. — *8,9-Benzo-Δ^8,9^-homogranatenon-(3)*, $C_{14}H_{17}ON$ (II). I in A. gel., mit $CaCO_3$ neutralisierte Lsg. von Acetondicarbonsäure u. 33%ig. wss. $CH_3\cdot NH_2$-Lsg. zugegeben, nach 15 Stdn. mit konz. HCl angesäuert u. bis zur beendeten CO_2-Entw. gekocht. KOH u. NH_4-Oxalat zugefügt, filtriert, Nd. mit A. u. Ä. gewaschen, Fl. ausgeäthert, Base mit 3-n. HCl ausgezogen, aus A., dann W. umgel. Rest aus den Mutterlaugen als Pikrat. Platten, F. 125°. *Pikrat*, $C_{20}H_{20}O_8N_4$, aus Äthoxyessigester gelbe Nadeln, F. 204° (Zers.). *Hydrobromid*, $C_{14}H_{18}ONBr$, aus A. Prismen, F. 235° (Zers.). — *Pseudo-8,9-benzo-Δ^8,9^-homogranatenol-(3)*, $C_{14}H_{19}ON$, H_2O. Aus II mit Na in sd. Butylalkohol. Aus feuchtem Bzl. Prismen, F. 105—110°. — *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{23}O_2N$. Mit Benzoesäureanhydrid

u. W. 2 Stdn. erhitzt, mit verd. HCl u. Ä. geschüttelt, mit NH_4OH gefällt. Aus verd. A. Rhomben, F. 98°. *Hydrobromid*, $C_{21}H_{24}O_2NBr$, aus W. Krystalle, F. 257°, wl. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{24}O_2NCl$, aus A. Krystallchen, F. 258° (Zers.). (J. chem. Soc. London **1933**. 553—55. Mai.) Lindenbaum.

B. K. Blount und **Robert Robinson**, *Isobenzopyryliumchloroferrat.* Diese Verb. (nebenst.) wurde wie folgt dargestellt: trans-Hydrindendiol-(1,2) in Bzl. suspendiert, etwas Bzl. abdest., h. Gemisch mit Pb-Tetraacetat versetzt, einige Sekunden gekocht, nach Abkühlen filtriert u. im Vakuum verdampft. Öl (roher Homophthalaldehyd; vgl. vorst. Ref.) in Eg. gel., unter Kühlung mit HCl-gesätt. Lsg. von $FeCl_3$ in Eg. zugegeben. *Isobenzopyryliumchloroferrat*, $C_9H_7OCl_4Fe$, $^1/_2$ H_2O, bildet gelbe Nadeln, Zers. 205—208°. H_2SO_4-Lsg. farblos, intensiv violett fluoreszierend. Durch Erwärmen mit wss. NH_4OH entsteht Isochinolin. (J. chem. Soc. London **1933**. 555—56. Mai. Oxford, Univ.) Lindenbaum.



Kakuji Goto und **Yoshihiro Shibasaki**, *Über ein neues Dioxythebainon.* XXXVI. Mitt. *über Sinomenin.* (XXXV. vgl. C. **1933**. I. 3199.) [Es muß im Titel wohl „Dihydrooxythebainon" heißen; d. Ref.] Durch katalyt. Hydrierung des Sinomeninons als Methylalkoholat sind früher (C. **1930**. I. 1312) 2 Dihydroderivv., α- u. *β-Dihydrosinomeninon*, erhalten worden, u. es war vermutet worden, daß beide Formel I besitzen, d. h. sich durch die ster. Anordnung von H u. OH am C_7 unterscheiden. Auch durch partielle Entmethylierung des Dihydrosinomenins (OCH_3 statt OH am C_7) mit HBr entsteht ein Gemisch obiger α- u. β-Verbb., woraus folgt, daß eine Form in die andere übergehen kann. Tatsächlich wird die α-Verb. durch sd. 25%ig. HBr oder sd. 5%ig. NaOH oder auch schon beim Schmelzen teilweise zur β-Verb. isomerisiert. Da die umgekehrte Rk. bisher nicht gelungen ist, darf man annehmen, daß zuerst die α-Verb. entsteht u. die β-Verb. ein sekundäres Prod. ist. Danach müßte der α-Verb. Formel I zukommen. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß die α-Verb. mit 1, 2 u. 3 Br_2 *1-Bromsinomeninon, 1-Brom-* u. *1,7-Dibromsinomenilsäure* liefert (vgl. C. **1932**. II. 382). Für die Konst. der β-Verb. existiert kein solcher Beweis; doch läßt der leichte Übergang von α in β auf Epimerisierung am C_7 schließen. — Durch katalyt. Hydrierung von 1-Bromsinomeninon entsteht vorwiegend obige α-Verb. Das gleiche gilt für das (—)-1-Bromsinomeninon von Schöpf (C. **1932**. I. 1376); nur dreht die aus diesem erhaltene α-Verb. nach links u. läßt sich mit der rechtsdrehenden Verb. racemisieren. — Die α-Verb. ist von dem einzigen bisher bekannten Dihydrooxythebainon von Speyer (C. **1923**. I. 1186), dessen OH wahrscheinlich am C_{14} haftet (vgl. Schöpf u. Borkowsky, C. **1927**. I. 2743), verschieden.

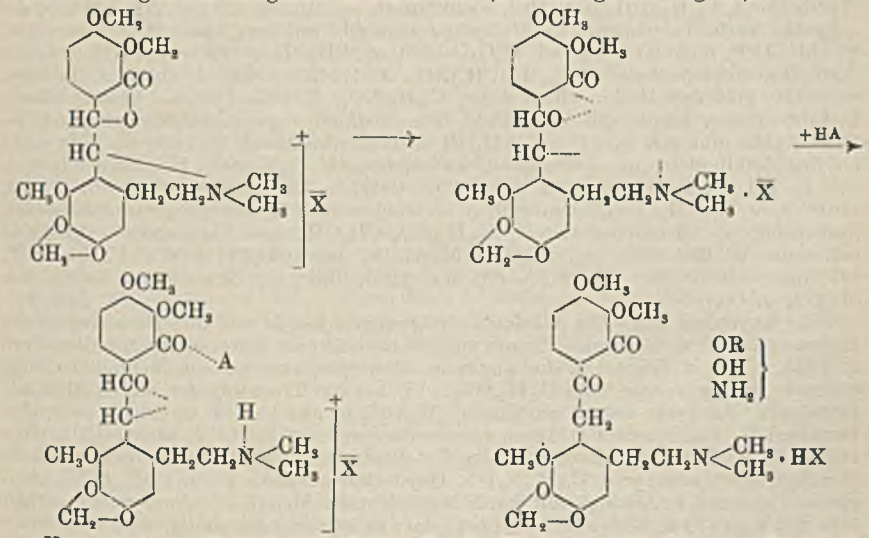


Versuche. Trennung der α- u. β-Verb.: Bei der Hydrierung des Sinomeninons erhaltenes Chlf.-haltiges Gemisch mit CH_3OH verrühren. α-Verb. krystallisiert aus u. wird aus CH_3OH umgel. Mutterlaugen verdampfen; durch Ausziehen mit k. CH_3OH die β-Verb. *α-Verb.*: *Jodmethylat*, aus W. Tafeln, Zers. 284°; *Dibenzoylderiv.*, $C_{32}H_{31}O_6N$, aus CH_3OH Prismen, F. 141°. *β-Verb.*: *Jodmethylat*, aus W. Prismen, Zers. 281°; *Oxim*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, aus W. mit Soda gefällt, dann aus W. Prismen, F. 107°, aus CH_3OH Nadeln, F. 80°, nach Trocknen F. 145—150°. — Entmethylierung von Dihydrosinomenin: Mit 25%ig. HBr 35 Min. kochen, isolierte Base in wenig CH_3OH lösen, nach 2 Tagen abgeschiedenes Krystallgemisch mit k. CH_3OH behandeln. Unl. Teil liefert α-, l. Teil β-Verb. — (—)-*α-Dihydrosinomeninon* (*7-Oxydihydrothebainon*) (I), $C_{18}H_{23}O_4N$. Durch Hydrieren von (—)-1-Bromsinomeninon mit Pd-$BaSO_4$ u. $PdCl_2$. Derbe Prismen, F. 127°, nach 2 Monaten gestiegen auf 202°; diese Eig. zeigt auch obige α-Verb. $[\alpha]_D^{20} = -64{,}64°$ in Chlf. *Jodmethylat*, $C_{19}H_{26}O_4NJ$, aus CH_3OH, Zers. 276°. *Oxim*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 170°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{32}H_{31}O_6N$, Prismen, F. 135—140°. — Aus der Mutterlauge etwas (—)-*β-Dihydrosinomeninon*, haarförmige Krystalle, F. 105°. *Oxim*, aus CH_3OH Prismen, F. 75—80°. — *d,l-α-Dihydrosinomeninon.* Aus d- u. l-Verb. in A. Hexagonale Blättchen, F. 226°. (Liebigs Ann. Chem. **503**. 277—83. 9/6. 1933. Tokio, Kitasato-Inst.) Lindenbaum.

Johannes S. Buck, *Das sogenannte 1,2-Dihydropapaverin.* Die Erklärung von Young u. Robinson (C. **1933**. II. 62) über die Rkk. bei der Synthese von *Papaverin* aus *Homoveratroyl-ω-aminoacetoveratron* (vgl. Buck, C. **1930**. II. 3290) ist unzweifelhaft

richtig, denn Vf. stellte fest, daß sein „*6,7,3',4'-Tetramethoxy-4-oxy-1,2,3,4-tetrahydroprotopapaverin*" im Gemisch mit *Homoveratro-β-veratryläthylamid* einerseits u. sein „*6,7,3',4'-Tetramethoxy-9-keto-1,2-dihydroprotopapaverin*" im Gemisch mit *6,7,3',4'-Tetramethoxy-1-benzoyl-3,4-dihydroisochinolin* (C. **1925**. I. 227) andererseits keine F.-Depression geben. (J. chem. Soc. London **1933**. 740. Juni. Tuckahoe, New York, U. S. A.) KRÖHNKE.

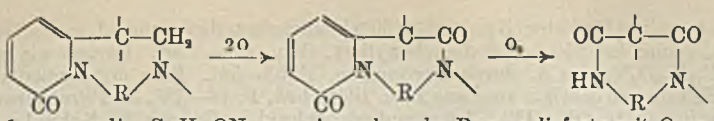
C. R. Addinall und **Randolph T. Major**, *Narkotin und Hydrastin. Untersuchung des Mechanismus ihrer Umwandlung in Narcein, Methylhydrastein und ihre Derivate.* Für den Mechanismus für die Bldg. von *Narcein* u. der Hydrojodide des Äthylesters von Narcein u. *Narceinamid* auf dem Wege der Bldg. von Narceinamid durch Einw. von alkoh. NH_3 auf *Narkotinjodmethylat* wird das untenstehende Schema angenommen in welchem X = J, Cl oder CH_3SO_4, A = OH, NH_2, R = CH_3, C_2H_5, Isopropyl oder Butyl ist. — Die Allgemeinheit der Rk. wird erwiesen durch Überführung des Jodmethylats, Chlormethylats u. Methylsulfats von Narkotin in die entsprechenden Hydrohalide u. Methylhydrosulfate des Esters von Narcein durch Behandlung mit dem entsprechenden Alkohol + trockenem NH_3, in die Salze von Narceinamid mit fl. NH_3 u. in Narcein durch sd. W. — Die Rk. zwischen Narkotinmethylsalzen, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3X$ (X = J, Cl, CH_3SO_4) u. HA-Verbb. (A = OH, NH_2 u. OR, wobei R = CH_3, C_2H_5, Isopropyl u. n-Butyl) gibt Salze von Narceinderivv. $C_{22}H_{26}NO_6$-(COA)HX. — Die Halogenwasserstoffsalze von Narcein werden leicht hydrolysiert u. so ergibt die Zufügung von W. zu dem geöffneten Ringsystem von Narkotinjodmethylat Eliminierung von HJ u. Bldg. von Narcein. Die Zufügung von einem bas. Alkohol u. der Abbau der entsprechenden Ammoniumsalze zu einem tertiären Amin wird durch das Verh. von Diäthylaminoäthylalkohol als HOR-Verb. bei Herst. des Narceindiäthylaminoäthylesters gezeigt. — Diese Rkk. stehen im Einklang mit der Hydrolyse von *Narkotin* in Ggw. von Essigsäure zu *Nornarcein* (Schema vgl. im Original).



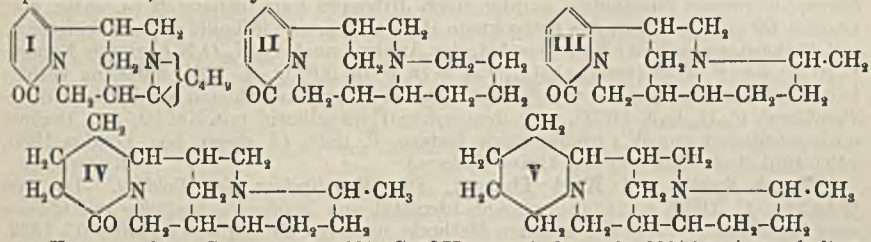
Versuche. *Narkotinjodmethylat* gibt in W. + etwas Pyridin am Rückfluß, *Narkotinchlormethylat* mit sd. W. am Rückfluß u. das *Dimethylsulfatderiv.* mit sd. W. *Narcein.* — Durch Einw. von Alkoholen auf Narkotinmethylhalide in trockenem NH_3 wurden die nachstehenden *Ester von Narceinhydrohaliden* erhalten. *Narkotinjodmethylat* gibt *Narceinmethylesterhydrojodid* durch 12-std. Erhitzen mit Eg. enthaltendem CH_3OH. — $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8 \cdot HJ$, F. 181—182°. — $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8 \cdot HCl$, F. 150 bis 151°. — $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8 \cdot CH_3HSO_4$, F. 213—214°. — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8 \cdot HJ$, F. 212 bis 213°. — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8 \cdot HCl$, F. 208—210°. — $C_{23}H_{26}(C_3H_7)NO_8$, HJ, F. 224 bis 225°. — $C_{23}H_{26}(C_4H_9)NO_8 \cdot HJ$, F. 185—186°; aus CH_3OH; enthielt Krystallalkohol, den es bei 120° abgibt. — Narkotinjodmethylat gibt mit fl. NH_3 *Narceinamidhydrojodid*, $C_{23}H_{23}N_2O_7$, HJ; mikrokryst., aus h. W., wird bei 182° weich unter Gasentw.,

dann wieder fest, F. 216—218°; entsteht auch aus Narceinamid + NH_4J in wss. Lsg. — Wiederholte Krystallisation aus sd. W. gibt das beständigere *Narceinimidhydrojodid*, $C_{23}H_{28}N_2O_6$, HJ; rhomb. Prismen, F. 228°, aus sd. CH_3OH dasselbe mit Krystall-CH_3OH, Platten, F. 216° (Zers.). — Narkotinchlormethylat gibt mit NH_3 *Narceinamidhydrochlorid*, $C_{23}H_{28}N_2O_7$, HCl, Platten, aus W., F. 237°; gibt mit KOH *Narceinamid*. — Narkotinmethylsalze [$C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3J$ u. $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot (CH_3)_2SO_4$] geben mit 28%ig. NH_4OH Narcein u. *Narceinamid*, $C_{23}H_{28}N_2O_7$, Prismen, aus Bzl., F. 178°; Narkotinjodmethylat gibt in 96%ig. A. + 28%ig. NH_4OH bei Siedetemp. Narceinamid mit Krystallwasser ($C_{23}H_{28}N_2O_7$, H_2O), erweicht bei 125° u. wird dann wieder fest. — *Diäthylaminoäthylester von Narcein*, $C_{23}H_{26}(C_8H_{14}N)NO_8 \cdot CH_3OH$, aus Narkotinjodmethylat + Diäthylaminoäthylalkohol; Prismen, aus CH_3OH, F. 203°. — *Hydrastinjodmethylat* gibt mit sd. W. *Methylhydrasteinhydrojodid*, $C_{22}H_{25}NO_7$, HJ; Krystalle, aus A., F. 216—217°. — Hydrastinjodmethylat gibt mit fl. NH_3 *Methylhydrastamidhydrojodid*, $C_{22}H_{27}N_2O_6J$, F. 233—235°. — Gibt mit verd. NH_3 *Methylhydrastimid*, F. 192°. Dieses gibt mit wss. NH_4J *Methylhydrastimidhydrojodid*, $C_{22}H_{25}N_2O_5J$, F. 235—237°; anscheinend ident. mit der Verb. von Schmidt (Arch. Pharm. **231** [1893]. 576) aus Hydrastinjodmethylat + 10%ig. NH_4OH in A. — Hydrastinjodmethylat gibt mit 28%ig. NH_3 *Methylhydrastamid*, F. 180°; entsteht auch aus Methylhydrastin + 28%ig. NH_3. — Hydrastinjodmethylat gibt mit sd. A. im NH_3-Strom *Methylhydrasteinäthylesterhydrojodid*, $C_{22}H_{21}(C_2H_5)NO_7 \cdot HJ$; gelbe Blättchen, aus sd. W., F. 235—236°. — *Methylnarkotin*; beim Vers. der Addition von CH_3J an das Methin, in Ggw. von CH_3OH, wird der Lactonring geöffnet unter Bldg. von *Narceinmethylesterjodmethylat*, F. 211°. — Bei langem Kochen mit W. wird die gelbe Lsg. entfärbt unter Bldg. von *Narcein*, wohl infolge Ggw. von etwas freier Base in dem ungesätt. Rohprod. — Die Umwandlung der ungesätt. Verb. zum *Methylester von Narcein* mit sd. CH_3OH wird in Ggw. von trockenem NH_3 beschleunigt u. als *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8 \cdot HCl$, identifiziert. — Mit sd. 28%ig. NH_4OH gibt die ungesätt. Verb. *Narceinamid*. — *Methylhydrastin* gibt mit wss. Alkali *Methylhydrastein*, F. 151—152°, nicht aber mit sd. H_2O. — Mit sd. CH_3OH + trockenem NH_3 entsteht *Methylhydrasteinmethylester*, $C_{22}H_{21}(CH_3)NO_7$, F. 175°. — Mit sd. absol. A. in Ggw. von NH_3 gibt das Methin einen *Ester*, $C_{24}H_{29}NO_7$, F. 194—195°. — Chloroplatinat, F. 210° (Zers.), ident. mit dem Prod. aus *Methylhydrasteinäthylesterhydrojodid*. — Das Methin gibt mit h. 28%ig. NH_4OH *Methylhydrastamid*, F. 180°; fl. NH_3 wirkt auf das Methin nicht ein. — *Methylhydrastinhydrojodid*, $C_{22}H_{23}NO_6$, HJ, aus der Base + 57%ig. HJ; Prismen, aus verd. A., F. 257—258°. — Unverändert durch sd. W., sd. absol. A. u. fl. NH_3. — Gibt mit sd. A. + trockenem NH_3 *Methylhydrasteinäthylesterhydrojodid*. — *Benzoylnornarcein*, $C_{29}H_{29}NO_9 \cdot CH_3OH$, aus Nornarcein + C_6H_5COCl auf dem W.-Bad + 10%ig. NaOH; Krystalle, aus CH_3OH + W., F. 174—175°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2153—63. Mai 1933. Rahway, New Jersey, Labor. von Merck u. Co.) Busch.

H. Raymond Ing, *Die Alkaloide von Anagyris foetida und ihre Beziehung zu den Lupinenalkaloiden.* Genannte Pflanze enthält nach älteren Unterss. Cytisin (dieses vgl. C. **1933**. I. 947 u. früher) u. das amorphe, ditertiäre, aber nur ein Monojodmethylat bildende *Anagyrin*, angeblich $C_{15}H_{22}ON_2$. Vf. hat die Trennung der beiden Alkaloide verbessert. Anagyrin besitzt die Zus. $C_{15}H_{20}ON_2$ u. gleicht dem Cytisin in folgenden Punkten: 1. Indifferentes O-Atom u. rote Färbung mit $FeCl_3$; 2. leichte Bldg. eines *Dibromderiv.*; 3. katalyt. Red. zu einem *Tetrahydroderiv.*; 4. elektrolyt. Red. zu einem *Hexahydrodesoxyanagyrin*, $C_{15}H_{26}N_2$; 5. Oxydation zu einer Verb. $C_{15}H_{18}O_2N_2$, *Anagyramid* genannt, in Analogie mit den N-Methylcytisamiden (l. c.). Anagyramid enthält kein OH oder CO u. bildet kein Jodmethylat; es ist recht beständig, wird aber durch HJ u. P unter CO_2-Abspaltung zu einer sekundären Base $C_{14}H_{20}ON_2$, *Anagyramin*, hydrolysiert u. durch Ozon in Chlf. zu einem *Lactam* $C_{11}H_{16}O_2N_2$ oxydiert, d. h. unter Verlust von C_4H_2, genau wie das Tetrahydrohemicytisylen (Späth u. Galinovsky, C. **1932**. II. 3096). Zweifellos enthält Anagyrin ebenfalls den α-Pyridonring. Das neue CO im Anagyramid dürfte wegen der CO_2-Abspaltung bei der Hydrolyse in β zum Pyridonring stehen, u. das Lactam $C_{11}H_{16}O_2N_2$ scheint einen Malonylrest zu enthalten, da das *Benzolsulfonylderiv.* der entsprechenden *Aminosäure* beim Schmelzen CO_2 verliert. Obige Rkk. werden durch das nachfolgende Schema veranschaulicht. Für Anagyrin ergibt sich die vorläufige Formel I, in welcher C_4H_6 Teil eines neuen Piperidin- oder Methylpyrrolidinringes ist. — Sodann wurde Anagyrin der erschöpfenden Methylierung nebst katalyt. Red. bei jeder Stufe unterworfen. Das schließlich erhaltene



Hexahydroanagyrylin, $C_{15}H_{23}ON$, war eine schwache Base u. lieferte mit Ozon in Chlf. unter Verlust von C_4H_2 ein *Lactam* $C_{11}H_{21}ON$. Dieses wurde hydrolysiert u. oxydiert zu einer öligen *Dicarbonsäure* $C_{11}H_{20}O_4$, deren *Imid*, $C_{11}H_{19}O_2N$, sich als ident. erwies mit synthet. bereitetem *α-Methyl-α'-n-amylglutarimid*. Vgl. dazu den analogen Abbau des Cytisins zur α,α'-Dimethylglutarsäure (SPÄTH u. GALINOVSKY, l. c.). Daraus folgt für Anagyrin Formel II oder III. III ist wahrscheinlicher, da nur e i n Anagyramid entsteht u. daher dem bas. N nur e i n CH_2 benachbart sein dürfte. Außerdem liefern Anagyrin, Anagyramid u. Anagyramin, mit Zn-Staub dest., Basen, welche Pyrrolrkk. geben. — Tetrahydroanagyrin ist ident. mit *l-Lupanin* u. Hexahydrodesoxyanagyrin, bis auf eine Drehungsdifferenz, mit *d-Spartein* (vgl. CLEMO u. Mitarbeiter, C. **1931**. I. 3125). Wenn Formel III richtig ist, würden Lupanin u. Spartein nach IV u. V zu formulieren sein. V erklärt die Bldg. von 2 Monojodmethylaten, nicht aber eine von II abgeleitete Sparteinformel, welche symm. wäre.



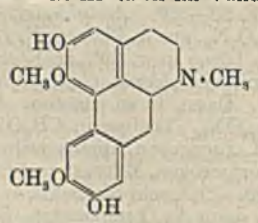
V e r s u c h e. Samen mit 10% $Ca(OH)_2$ gemischt, mit 90%ig. A. perkoliert, verdampft, mit Chlf. ausgezogen, 50%ig. wss. Lsg. der Hydrochloride hergestellt. Diese Lsg. mit NH_4OH versetzt u. erst mit Bzl., dann mit Chlf. gründlich extrahiert. Bzl.-Lsg. verdampft, Prod. in W. gel. u. mit $HClO_4$ neutralisiert: *Anagyrinperchlorat*, $C_{15}H_{20}ON_2,HClO_4$, aus W. Nadeln, Zers. ca. 270°. Aus der Chlf.-Lsg. *Cytisinperchlorat*, $C_{11}H_{14}ON_2,HClO_4$, Nadeln. — *Anagyrin*, $C_{15}H_{20}ON_2$ (III). Aus dem Perchlorat mit NH_4OH u. Chlf. Kp.$_4$ 210—215°, hellgelbes, zerfließliches Glas, $[\alpha]_D^{20}$ = —165,3° in A. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{21}ON_2Cl,H_2O$, Nadeln. *Hydrojodid*, $C_{15}H_{21}ON_2J$, aus A. Nadeln. — *Dibromderiv.*, $C_{15}H_{18}ON_2Br_2$, aus A. Blättchen, F. 202—203°, beständig gegen sd. alkoh. KOH. Wird durch Zn-Staub u. Eg. zu Anagyrin reduziert. — *Anagyramid*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$. Oxydation in wss. Lsg. mit $Ba(MnO_4)_2$ bei unter 10°; Filtrat eingeengt, alkalisiert u. mit Chlf. extrahiert. Aus Chlf. + PAe., dann Ä. Nadeln, F. 201—202°. — *Anagyramin*, $C_{14}H_{20}ON_2$. Voriges mit HJ (D. 1,7) u. rotem P 4 Stdn. auf 235—240° erhitzt, alkalisiert u. ausgeäthert. Aus PAe., dann Hexan, F. 98—99°. *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{22}O_2N_2$, aus Essigester, F. 134—135°. *Nitrosoderiv.*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, aus Ä. Platten, F. 127—128°. — *Lactam* $C_{11}H_{16}O_2N_2$, aus A. + Ä., F. 258°. Durch Lösen in w. 20%ig. KOH, Schütteln mit $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ u. Fällen mit Säure das *Benzolsulfonylderiv.* $C_{17}H_{22}O_5N_2S$, F. 141° (Gasentw.). — *Anagyrinjodmethylat*, $C_{16}H_{23}ON_2J$. Darst. in sd. Aceton. Aus CH_3OH, F. 264° (Zers.). — *Dihydromethylanagyrin*, $C_{16}H_{24}ON_2$. Voriges in CH_3OH mit Ag_2O geschüttelt, Filtrat im Vakuum verdampft, Bzl. zugegeben, dieses teilweise abdest. (Zers. der Base), Filtrat mit 10%ig. Essigsäure ausgezogen, Extrakt mit Pd-Kohle hydriert, Prod. mit NH_4OH u. Chlf. isoliert. Kp.$_1$ 180—190°, sehr dickes Öl. — *Hexahydroanagyrylin*, $C_{15}H_{23}ON$. Voriges wieder mit CH_3J, dann Ag_2O umgesetzt, Base bei 120° (10 mm) zers., Fraktion 200—210° (4 mm) in 10%ig. Essigsäure hydriert, mit dem erhaltenen rohen Prod. alle Operationen nochmals ausgeführt. Hellgelbes Öl, Kp.$_4$ 155 bis 160°. — *Lactam* $C_{11}H_{21}ON$, gelbes Öl, Kp.$_4$ 140—150°. — *Säure* $C_{11}H_{20}O_4$. Voriges mit rauchender HCl 2 Stdn. auf 100° erhitzt, verdampft, in W. gel., mit KOH alkalisiert u. mit 1%ig. $KMnO_4$ auf W.-Bad oxydiert. Kp.$_4$ 180—200°. — *Imid*, $C_{11}H_{19}O_2N$. Vorige mit $CH_3 \cdot COCl$ gekocht, im Vakuum verdampft, Rückstand mit Harnstoff auf 200—220° erhitzt, mit Ä. extrahiert, unter 4 mm dest. Aus Ä. wachsartige Krystalle, F. 52—54°. — Synthese: *α-Methyl-α'-n-amylglutarsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$. Na-Malonester in A. mit n-$C_5H_{11}Br$ u. NaJ zum n-Amylmalonester (Kp.$_5$ 99—100°) u. dessen Na-Deriv. mit β-Bromisobuttersäureester in sd. A. zum α'-Carbäthoxy-α-methyl-α'-n-

amylglutarsäureäthylester (Kp.$_4$ 120—130°) kondensiert, diesen mit sd. wss.-alkoh. KOH verseift, Säure bei 140—160° decarboxyliert. Kp.$_4$ 180—200°. Daraus wie oben das *Imid*, $C_{11}H_{19}O_2N$, aus Ä. durch Verdunsten, F. 53—54°. Eine der isomeren Säuren krystallisierte gelegentlich aus; aus PAe. Blättchen, F. 76—78°. — *Tetrahydroanagyrin* (*l-Lupanin*), $C_{15}H_{24}ON_2$ (IV). Anagyrinhydrochlorid in Eg. mit Pd-Kohle bei 80—90° hydriert, alkalisiert u. mit Chlf. extrahiert. Kp.$_1$ 186—190°, $[\alpha]_D^{20} = -61,45°$ in Aceton. *Hydrojodid*, $C_{15}H_{25}ON_2J,2H_2O$, aus W. Prismen, F. 190°, $[\alpha]_D^{20} = -44,0°$ in W. *Thiocyanat*, bei 143—145° erweichend (Krystallwasser), F. 183—185°, $[\alpha]_D^{20} = -55,4°$ in W. *Perchlorat*, $C_{15}H_{25}O_5N_2Cl,H_2O$, aus A. Prismen, bei 195° erweichend, F. 210°. — *Hexahydrodesoxyanagyrin* (*d-Spartein*), $C_{15}H_{26}N_2$ (V). Elektrolyse in 50%ig. H_2SO_4 an Pb-Elektroden bei 40—45°; dann alkalisiert, mit Dampf dest., Destillat mit HCl neutralisiert usw. Kp.$_1$ 130—135°, $[\alpha]_D^{19} = +10,9°$ in A. *Hydrojodid*, $C_{15}H_{27}N_2J$, F. 230—231°, $[\alpha]_D^{20} = -8,9°$ in A. *Dipikrat*, $C_{15}H_{26}N_2,2C_6H_3O_7N_3$, F. 205—206°. *Perchlorat*, $C_{15}H_{27}O_4N_2Cl$, aus A. Platten, F. 169—170°. — *l-Spartein-perchlorat*, $C_{15}H_{27}O_4N_2Cl$, F. 171—172°. Misch-F. mit vorigem Perchlorat 135—140°. (J. chem. Soc. London **1933**. 504—10. Mai. London, Univ.) LINDENBAUM.

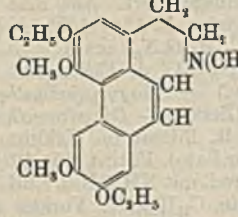
J. P. C. Chandrasena, *Isolierung krystallisierten Atisins*. Knollen von *Aconitum heterophyllum* aus Nordindien wurden nach JOWETTS Verf. behandelt (J. chem. Soc. London **69** [1896]. 1518), das getrocknete Harz mit A. u. Tierkohle gekocht, eingeengt, mit Essigester erwärmt: Nadelbüschel, der Analyse nach $C_{22}H_{35}O_4N$ (ADLERS Formel: $C_{22}H_{31}O_2N$), F. 314° (zers.), $[\alpha]_{5461}^{29} = +16,6°$ in 90%ig. A. Die Substanz enthält keine Methoxygruppen u. verliert über P_2O_5 bei 2-tägigem Erhitzen auf 78° kein W. — *Perchlorat*, $C_{22}H_{35}O_4N \cdot HClO_4$, aus dem rohen Hydrochlorid mit $NaClO_4 \cdot aq$. Dreimal umkrystallisiert aus W.; leichte weiße Federn, F. 199°. (J. chem. Soc. London **1933**. 740. Juni. Colombo, Ceylon, Univ. College.) KRÖHNKE.

Ernst Späth und **Karl Tharrer**, *Die Konstitution des Boldins*. Die von WARNAT (C. **1926**. I. 2199) erwiesene Identität von *Boldindimethyläther* mit *Glaucin* wird bestätigt. — Nach der gleichen Methode, nach der SPÄTH u. THARRER (C. **1933**. I. 3718) die Stellung der freien OH-Gruppen im Laurotetanin bewiesen, wurde die Stellung der beiden Phenolhydroxyle des *Boldins* ermittelt, dem danach die Formel II zukommt. — Den Prodd. des HOFMANNschen Abbaues des *Boldindiäthyläthers* kommt die den Formeln VI—XI entsprechende Stellung der Äthoxy- u. Methoxygruppen zu. — Da für Boldin Formel II bewiesen ist, kommen wahrscheinlich als Ausgangsmaterial für seine Synthese in der Pflanze Stoffe in Betracht, die schon in den entsprechenden Stellungen CH_3O-Gruppen bzw. Phenol-OH enthalten.

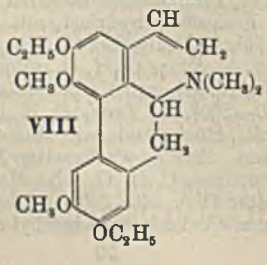
Versuche. *Boldin*, $C_{19}H_{21}O_4N$ (II) von MERCK, F. 155—156° (korr.); aus Chlf. u. im Hochvakuum bei 120° getrocknet, reines Krystallpulver, F. 162—163°. — *Dimethyläther*, Bldg. mit äth. Diazomethanlsg.; F. 117—118°; ident. mit *Glaucin*. — Gibt mit 3%ig. $KMnO_4$ in $^1/_2$%ig. KOH fast bis zum Sieden erhitzt, Oxalsäure. — *Boldindiäthyläther*, $C_{23}H_{29}O_4N$, Bldg. mit Diazoäthan; gibt über das *Jodmethylat* (VI) mit Ag_2O u. nach Erhitzen im Vakuum auf 100° die *Methinbase* $C_{24}H_{31}O_4N$ (VII). —



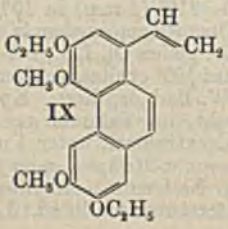
II



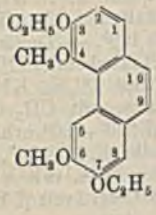
VII



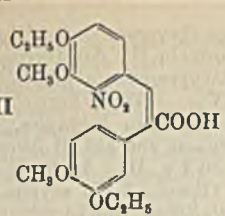
VIII

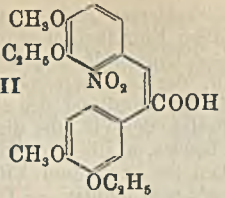


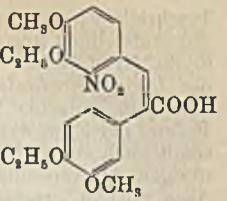
IX



XI



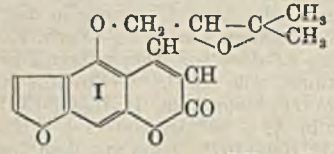


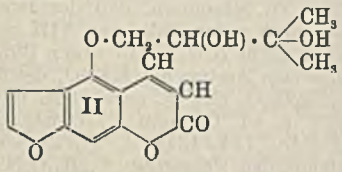


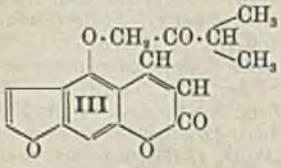
Jodmethylat, $C_{25}H_{34}O_4NJ$; Krystalle aus h. W., F. 252—253°. — Aus dem in W. unl. Rückstand der mit CH_3J behandelten Methinbase wird das *3,7-Diäthoxy-4,6-dimethoxy-1-vinylphenanthren*, $C_{22}H_{24}O_4$ (IX) erhalten, das auch aus dem Methinjodmethylat in h. A. mit Ag_2O nach Erhitzen im Vakuum auf 100° entsteht; aus CH_3OH, F. 112 bis 113°. — Vff. vermuten, daß der Isochinolinring nicht nur zu der *Methinbase* VII, sondern auch unter Bldg. von VIII geöffnet wurde, das beim Übergang in das Jodmethylat leicht $(CH_3)N$-HJ unter Bldg. von IX abspalten könnte. — Verb. IX gibt in trockenem Aceton mit $KMnO_4$ die *3,7-Diäthoxy-4,6-dimethoxyphenanthren-1-carbonsäure*, $C_{21}H_{22}O_4$ (X), F. nach Dest. im Hochvakuum, 202—203°. — Gibt mit Naturkupfer C u. sd. Chinolin *3,7-Diäthoxy-4,6-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$ (XI); F., aus Ä.-PAe., 133—134°. — *2-Nitrovanillin* gibt in A. + 30%ig. NaOH + C_2H_5J bei Siedetemp. den *Äthyläther*, $C_{10}H_{11}O_5N$; aus A., F. 106—107°. Gibt mit dem Na-Salz der *3-Äthoxy-4-methoxyphenylessigsäure* u. Essigsäureanhydrid bei 115—120° (80 Stdn.) die *Nitrostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{23}O_8N$ (XII), aus Aceton-W., F. 186—187°. — Gibt mit Ferrosulfat u. NH_3 auf dem W.-Bade die entsprechende *Diäthoxydimethoxyaminostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{25}O_6N$; aus absol. Ä. + absol. PAe., F. 126—127°. — Gibt beim Diazotieren in wss.-methylalkoh. H_2SO_4 bei 0° u. Zers. der Diazoverb. mit Naturkupfer C bei 70° ein Gemisch von *3,7-* u. *3,5-Diäthoxy-4,6-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure* (XIII u. XIV). — 3,7-Diäthoxysäure, $C_{21}H_{22}O_6$ (XIII), schwach orangefarbenes Krystallpulver, aus Aceton-W., F. 224—225°; wl. in Ä. — Gibt mit Naturkupfer C u. sd. Chinolin *3,7-Diäthoxy-4,6-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$ (XV); aus A., F. 134—135°; ident. mit dem Abbauphenanthren XI. — 3,5-Diäthoxysäure, $C_{21}H_{22}O_6$ (XIV), aus Aceton-W., F. 193—195°; ll. in Ä. Gibt mit sd. Chinolin in Naturkupfer C das *3,5-Diäthoxy-4,6-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$ (XVI); F. 88—88,5°. — Das Phenanthren XV (bzw. XI) gibt mit rauch. HCl im Rohr bei 160° nach dem Methylieren mit Diazomethan das *3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren*. — *2-Nitroisovanillinäthyläther*, $C_{10}H_{11}O_5N$, Bldg. in A. mittels NaOH u. C_2H_5J bei Siedetemp.; aus A., F. 76—77°. — Gibt mit dem Na-Salz der 3-Äthoxy-4-methoxyphenylessigsäure u. Essigsäureanhydrid bei 110—120° die *Nitrostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{23}O_8N$ (XVII), aus Aceton-W., F. 165—166°. — Gibt bei Red. die *Aminostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{25}O_6N$, aus absol. Ä.-PAe., F. 141—142°. Daraus, wie oben, ein Gemisch von *4,7-* u. *4,5-Diäthoxy-3,6-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{21}H_{22}O_6$; die erstere, in Ä. schwerer l., hat, aus Bzl., F. 208—209°, die 4,5-Diäthoxysäure, ll. in Ä., schm., aus Bzl.-PAe., bei 176—178°. — Die 4,7-Diäthoxysäure vom F. 208—209° gibt mit Chinolin u. Naturkupfer C das *4,7-Diäthoxy-3,6-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$ (XVIII); aus Ä.-PAe., F. 139—140°, nicht ident. mit dem Abbauphenanthren XI. — Die 4,5-Diäthoxysäure vom F. 176—178° gibt beim Decarboxylieren das *4,5-Diäthoxy-3,6-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$ (XIX), aus Ä.-PAe., F. 126—128°, nicht ident. mit XI. — Das Phenanthren XVIII gibt bei Verseifung mit HCl u. Rückmethylierung das *3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren*. — *4-Äthoxy-3-methoxyphenylessigsäure* (F. 118,5 bis 119°) gibt mit 2-Nitroisovanillinäthyläther die *Nitrostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{23}O_8N$ (XX); aus Aceton-W., F. 176—177°. — Die entsprechende *Aminostilbencarbonsäure*, $C_{21}H_{25}O_6N$, hat, aus absol. Ä.-PAe., F. 158—159°. — Diese gibt bei Diazotierung u. Zers. mittels Naturkupfer C ein Gemisch von *4,6-Diäthoxy-3,7-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{21}H_{22}O_6$, wl. in Ä., aus Bzl., F. 165—166° u. die in Ä. leichter l. *4,6-Diäthoxy-3,5-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{21}H_{22}O_6$, aus Bzl.-PAe., F. 188 bis 190°. Erstere gibt bei der Decarboxylierung *4,6-Diäthoxy-3,7-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$, aus Ä.-PAe., F. 96—98°, letztere das *4,6-Diäthoxy-3,5-dimethoxyphenanthren*, $C_{20}H_{22}O_4$, aus Ä.-PAe., F. 79—83°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 904—14. 7/6. 1933. Wien, Univ.) Buschi.

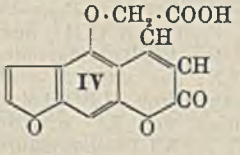
Ernst Späth und **Karl Klager**, *Über pflanzliche Fischgifte*. IV. *Die Konstitution des Oxypeucedanins (aus Imperatoria Ostruthium)*. (III. vgl. C. **1933**. I. 3721.) Die

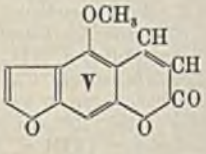
beschriebenen u. eingehend diskutierten Abbauresultate des *Oxypeucedanins* führten zur Aufstellung folgender in allen Einzelheiten geprüfter Formeln für das Oxypeucedanin (I) u. seiner wichtigsten Umwandlungsprodd., des *Oxypeucedaninhydrats* (II), des *Isooxypeucedanins* (III) u. der *Oxypeucedaninsäure* (IV). — Diese Formeln erklären in einfacher Weise die Umwandlung des Oxypeucedanins in *Bergapten*, den Befund der Zerewitinoff-Beststt. der Vff., die die Abwesenheit von akt. H-Atomen, somit auch von OH-Gruppen bewies, u. die Isomerie zwischen I u. III. Auch mit den übrigen Abbauresultaten stehen sie in bestem Einklang. Obwohl I ein asymm. C-Atom enthält, erweist es sich als opt. inaktiv. — Die Spekulationen von Butenandt u. Marten (vgl. C. **1932**. II. 548) trafen in den meisten Punkten nicht zu. Von ihren experimentellen Ergebnissen konnten die Zerewitinoff-Beststt. nicht bestätigt werden; auch die durch eine Farbrk. angenommene Methylendioxygruppe ließ sich durch die genaue Unters. der Konst. nicht beweisen.







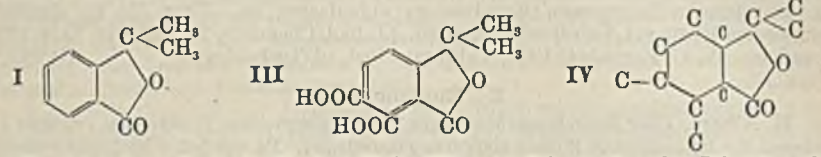




Versuche. *Oxypeucedanin*, $C_{16}H_{14}O_5$, aus Chlf.-Ä., F. 142—143°; eine 10%ig. Lsg. in Chlf. zeigte im 2 dm-Rohr eine Drehung von —0,03°. — Gibt bei der Kalischmelze bei 150° (NaOH + KOH) bis 230° *Phloroglucin*. — Damit war das Vorhandensein eines Benzolkernes bewiesen, der 3 zueinander m-ständige O-Atome trägt. — Oxypeucedanin gibt bei der katalyt. Hydrierung mit 17%ig. Pd-Tierkohle in Eg. u. Oxydation des *Hydrooxypeucedanins* mit k. HNO_3 (D. 1,52) *Bernsteinsäure* u. Oxalsäure. — Oxydation von Oxypeucedanin in w. CH_3OH-KOH mit 5%ig. H_2O_2 gibt *Furan-2,3-dicarbonsäure*, F., nach Resublimation, 223°, die mit Diazomethan den *Dimethylester*, $C_8H_8O_5$, gibt; F. 33—36°. — Oxypeucedanin gibt mit Eg. + konz. H_2SO_4 bei Siedetemp. u. Behandlung mit Diazomethan *Bergapten*, $C_{12}H_8O_4$ (V); nach Resublimation bei 160—170°, Umkrystallisieren aus CH_3OH u. erneuter Hochvakuumsublimation, F. 190—191°. — Oxypeucedanin gibt mit Oxalsäure in sd. W. *Oxypeucedaninhydrat*, $C_{16}H_{16}O_6$ (II); aus Essigester oder CH_3OH-W., F. 134°. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderiv.*, $C_{20}H_{20}O_8$; Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 132—133°. — Oxypeucedanin gibt in sd. Toluol mit P_2O_5 *Isooxypeucedanin*, $C_{16}H_{14}O_5$ (III); Krystalle, aus Ä., F. 146°. — *Isooxypeucedaninoxim*, F. 184°. — Oxypeucedaninhydrat gibt bei der Oxydation mit CrO_3 (nach den Angaben von Butenandt u. Marten, l. c.), neutralisieren der Oxydationsfl. mit NaOH, Dest. mit W.-Dämpfen u. Behandeln mit Benzaldehyd *Dibenzalaceton*. — Bei der Oxydation von Isooxypeucedanin in verd. NaOH mit 10%ig. H_2O_2 entsteht *Isobuttersäure*, die als *Phenylhydrazid* resublimiert bei 0,01 mm Druck u. 130—135°, F. 138—140°. — Neben Aceton tritt bei der CrO_3-Oxydation des Oxypeucedaninhydrats *Oxypeucedaninsäure*, $C_{13}H_8O_6$ (IV) auf; bei 0,01 mm u. 220—230° gereinigt, F. 265°. Gibt mit Diazomethan den *Methylester*, $C_{14}H_{10}O_6$; aus CH_3OH, F. 185—185,5°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 914—22. 7/6. 1933. Wien, Univ.) Busch.

Karl Fr. W. Hansen, *Zur Konstitution des Pikrotoxins*. V. Mitt. *über Bitterstoffe*. (IV. vgl. C. **1933**. I. 2951.) Durch die Ergebnisse des oxydativen Abbaues von Pikrotoxin mit Braunstein u. H_2SO_4 werden einesteils die auf reduktivem Abbau basierenden Vermutungen von Angelico (Gazz. chim. ital. **42**. II. 540 [1912]) bestätigt, daß in den Bitterstoffen der Dimethylphthalidkomplex enthalten ist. Andererseits aber ist die vorläufige Formel von Angelico, mit einem sechsfach substituierten Sechsring als Grundskelett widerlegt u. eine Entscheidung zugunsten der Auffassung von Horrmann (vgl. C. **1922**. III. 165), der außer der Phthalidgruppierung nur noch zwei Sub-

stituenten am Ring vermutet, getroffen. — Die Konst. der bei der Oxydation erhaltenen Säure $C_{12}H_{10}O_6$, die bei der Decarboxylierung das Anhydrid I gibt, ist unter Berücksichtigung der neben ihr entstehenden *Mellophansäure* (*Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure*) als III aufzufassen; damit ist für 12 C- u. 2 O-Atome die Anordnung IV anzunehmen. — Aus den beiden Spaltungsprodd. des Pikrotoxins, dem *Pikrotin* u. dem *Pikrotoxinin* werden dieselben zwei Säuren erhalten; somit ist in beiden das Skelett IV anzunehmen.



Versuche. *Verb.* $C_{12}H_{10}O_6 + H_2O$ (III), aus Pikrotoxin oder Pikrotin oder *Pikrotoxinin* in 57%ig. H_2SO_4 + Braunstein bei Siedetemp.; aus W., F. 286° bei langsamem, ca. 220° bei schnellem Erhitzen unter Zers. u. Anhydridbldg. — *Methylester*, $C_{14}H_{14}O_6$, mittels Diazomethans oder über das Ag-Salz mit CH_3J; Krystalle, aus CH_3OH, F. 103°. — Gibt mit 10%ig. KOH die Ausgangssäure zurück. — *Äthylester*, aus verd. A., F. 93°. — Daneben entsteht *Mellophansäure*, $C_{10}H_6O_8$, aus konz. HNO_3, F. 240—241°. — *Tetramethylester*, $C_{14}H_{14}O_8$, aus CH_3OH, F. 131—132°. — *Anhydrid der Säure* $C_{12}H_{10}O_6$ $C_{12}H_8O_5$, aus der Säure bei 250° oder mit sd. CH_3COCl; Platten, aus Essigsäureanhydrid, F. 286°. Gibt in h. Eg. + W. die Säure zurück. — *Imid*, $C_{12}H_9O_4N$, aus dem Anhydrid + Harnstoff bei 180—230°; Tafeln, aus A., F. 325 bis 327°. — Das Imid gibt beim HOFMANNschen Abbau mit NaOCl-Lsg. auf dem W.-Bade die *Aminosäure* $C_{11}H_{11}O_4N$, Nadeln, aus verd. A., F. 219—220°; die Lsgg. zeigen außerordentlich starke blaue Fluorescenz. — Die Aminosäure gibt durch Diazotieren (Einleiten von nitrosen Gasen in W.) u. Verkochen mit A. die *Monocarbonsäure* $C_{11}H_{10}O_4$, aus W. + Essigsäure, F. 202—203°. — Diese gibt beim Decarboxylieren mit Naturkupfer C in sd. Chinolin *α,α-Dimethylphthalid*, $C_{10}H_{10}O_2$ (I); aus verd. A., F. 70°. — Gibt mit w. rauch. HNO_3 ein Nitroprod., aus verd. A., F. 131—132°. — Die Dehydrierung mit Se führte ebenfalls zu einem Stoff vom F. 69—70° in geringer Menge, der aber nicht mit I ident. ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 849—54. 7/6. 1933. Kiel, Univ.) BUSCH.

Jahrbuch der organischen Chemie. Von **Julius Schmidt.** Jg. 19. Die Forschungsergebnisse u. Fortschritte im Jahre 1932. Leipzig u. Wien: Deuticke 1933. (XX, 360 S.) 4°. M. 36.—; Lw. 39. —.

E. Biochemie.

A. Maige, *Physikochemische Verschiedenheiten der Plastiden.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 424—26. 6/2. 1933.) LINSER.

Henry Borsook und **Hugh M. Huffman**, *Die freien Energien für die Bildung von wässerigem d-Alanin, l-Asparaginsäure und d-Glutaminsäure.* Es wird vorausgesetzt, daß die Vorgänge im Organismus dem 2. Satz der Thermodynamik genau wie makroskop. Systeme gehorchen. Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$2C_{(Graphit)} + {}^5/_2H_{2\,(gas)} + {}^1/_2N_{2\,(gas)} + O_{2\,(gas)} = H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH_{(fest)}$$

u. der daraus für die Änderung der freien Energie ableitbaren Beziehung $\Delta F_{298} = \Delta H - T \Delta S$, wurden Entropie, Wärmedaten u. freie Energien von d-Alanin, l-Asparaginsäure u. d-Glutaminsäure bestimmt. ΔF wird erhalten durch Best. von ΔH u. ΔS aus den Komponenten bei 25°. Die Entropie berechnet sich nach

$$S_{298} = \int_0^T (C_p/T)\, dT + \Delta H/T + \int_T^{298} (C_p/T)\, dT\,.$$

C_p wurde bestimmt u. damit der Teil des Integrals zwischen 90 u. 298° zugleich graph. ausgeführt, während für den Teil zwischen 0—90° eine empir. Extrapolationsformel benutzt wurde. Es muß bei allen Beststt. der freien Energien von physiol. wichtigen Substanzen u. von im Zellgeschehen bedeutungsvollen Zuständen berücksichtigt werden, daß die chem. Verbb. im Organismus nicht in festkrystallin. Zustand auftreten, sondern je nach der vorliegenden Körperklasse u. der chem. Konst. verd. Lsgg. bilden, in denen die H-Ionenkonzz. Veränderungen unterworfen sind. — Weiterhin wurde die Lage des biol. wichtigen Gleichgewichts betrachtet, das sich einstellt, wenn

ein Gemisch von Asparaginsäure, Ammoniak u. Fumarsäure in wss. Lg. unter Toluol, KNO_2 oder Propylalkohol der Einw. der Fermente des Bac. coli communis unterworfen ist. Aus thermodynam. Daten wird die Änderung der freien Energie bei Ablauf der Rk. von Asparaginat$^{\pm}$ = Fumarat$^{=}$ + NH_4^+ berechnet. Es zeigte sich dabei, daß die erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit den Zahlen stehen, die aus der beobachteten Lage des Gleichgewichtes bei Einw. der Bakterien errechenbar sind. Im Zusammenhang damit wird gefolgert, daß die Wrkg. des Fermentes in diesem Falle als die eines vollkommenen Katalysators aufzufassen ist. Über die im einzelnen gemessenen Werte vgl. Tabellen im Original. (J. biol. Chemistry **99**. 663—76. Febr. 1933. Pasadena, W. G. Kerckhoff-Lab., California-Inst. of Technology.) HEYNS.

E_1. Enzymchemie.

H. Albers, *Über Zwischenverbindungen bei enzymatischen Reaktionen, erläutert am Beispiel der katalatischen Wasserstoffperoxydzersetzung.* Es werden Gleichungen für die Beschreibung von Aktivitäts-p_S-Kurven fermentativer Systeme auf Grund des Massenwirkungsgesetzes entwickelt u. deren Anwendbarkeit auf die katalat. Zers. von H_2O_2 (STERN, C. **1932**. II. 3727) erwiesen. Es ergibt sich, daß H_2O_2 mit dem Katalasemolekül zwei Arten von Verbb. bildet: eine reaktionsfähige Zwischenverb. Katalase—$[H_2O_2]_2$ u. bei Ggw. eines gewissen Substratüberschusses eine nicht mehr reaktionsfähige Verb., wahrscheinlich Katalase—$[H_2O_2]_6$. In Übereinstimmung hiermit steht die Auffassung der Katalase als *Dehydrase* mit spezif. Wasserstoffacceptor nach WIELAND. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218**. 113—28. 23/6. 1933. Hamburg, Univ.) HESSE.

J. Vintilesco und **N. Ioanid**, *Über die biochemische Synthese des β-Glucosides von 1,3-Butylenglykol.* (Bull. Soc. Chim. biol. **14**. 1228—34. 1932. — C. **1933**. I. 3455.) ERLB.

Angelo Contardi und **Alberto Ercoli**, *Über die enzymatische Spaltung der Lecithine und Lysocithine.* Für die Spaltung von Lecithin (vgl. C. **1933**. I. 3323) lassen sich 4 Typen hydrolysierender Wrkg. voraussehen: *Lecithase A*, die befähigt ist, vom *Lecithin* nur eines der beiden Fettsäuremoleküle abzuspalten, unter Bldg. von *Lysocithin*; *Lecithase B*, welche beide Fettsäuremoleküle des Lecithins sowie das in Lysocithin verbliebene Fettsäuremolekül abspalten läßt; *Lecithase C*, die aus Lecithiden Cholin abspaltet unter Bldg. von Stearin- (Palmitin-, Olein- usw.) -Glycerinphosphorsäure + Cholin; *Lecithase D*, welche Lecithide in Cholinphosphorsäureester + entsprechendes Mono- oder Diglycerid umwandelt. Von diesen Enzymen sind nur A u. B sicher nachgewiesen, u. zwar auf Grund der Spaltprodd.: Lecithase A im Bienen- u. Schlangengift sowie in Pankreas, Lecithase B in alter, vor langer Zeit gemahlener Reiskleie sowie in Aspergillus Oryzae; Lecithase A u. B sind nicht zur Verseifung gewöhnlicher Fette befähigt. — Zum tiefgehenden Abbau ist nach der Wrkg. der Lecithase B die Spaltung des hierbei entstandenen Glycerophosphorsäurecholinesters durch *Cholinophosphatase* unter Bldg. von Glycerophosphorsäure + Cholin erforderlich; die Cholinophosphatase findet sich in frischen Reiskleieextrakten u. noch reichlicher in Extrakten aus Aspergillus Oryzae neben Lecithase B. Auf Glycerophosphorsäure wirkt dann die *Glycerophosphatase*, welche auf Glycerophosphorsäurecholinester ohne Wrkg. ist. — Lysocithin ist zum Studium ein besonders geeignetes Substrat, da es mit W. Pseudolsgg. gibt u. da sein vollständiger Abbau durch Verschwinden der hämolyt. Wrkg. leicht nachweisbar ist. Nach Verschwinden des Lysocithins findet sich in den Vers.-Ansätzen ein in Krystallen erhaltbares Prod., das sich bei 133° zu zersetzen beginnt u. bei 183° zu einer braunen M. schm.; es handelt sich wahrscheinlich um das Salz der Palmitin- oder Stearinsäure des Lysocithins (P = 3,80%, N = 1,70%), das von Lecithase B nicht angegriffen wird. — Anscheinend ist Extrakt aus Aspergillus Oryzae reicher an Cholinophosphatase als das Extrakt aus Reiskleie. Gänzliches Fehlen dieses Enzyms scheint im allgemeinen eine Eig. der Pflanzensamen vor der völligen Reife zu sein. Von der Ggw. der Cholinophosphatase ist auch die Wrkg. der Glycerophosphatase abhängig, da ihr durch die Cholinophosphatase erst das Substrat geliefert wird.— Eine enge Beziehung besteht zwischen der Ggw. von Cholinophosphatase u. der *Antiberiberiwrkg.* gewisser Enzymextrakte. Extrakte, welche gar keine Cholinophosphatase oder zu viel von diesem Enzym enthalten, zeigen nämlich keine Heil- u. Schutzwrkg. bei *Beriberi* der Tauben. Nimmt man an, daß bei der Entstehung des polyneurit. Krankheitsbildes eine Veränderung des P-Stoffwechsels mitspielt, so ist zu erwarten, daß dies durch das verschiedene Verh. der Phosphatasen (aus Reiskleie!) beeinflußt wird: es würde bei Ggw. von zu viel Cholinophosphatase der Übergang von Lecithiden

zu Phosphorsäure zu rasch erfolgen, während dagegen bei Mangel an Cholinophosphatase die Spaltung bereits beim Glycerophosphorsäurecholinester unterbrochen würde u. somit schließlich nur bei Ggw. einer bestimmten Menge von Cholinophosphatase dem Organismus Glycerophosphorsäure in der Menge zur Verfügung gestellt würde, wie zur akt. Wrkg. bei Taubenpolyneuritis erforderlich ist. — Von der Hypothese ausgehend, daß Lysocithin die Ursache der Beriberi sein könnte (vgl. hierzu IWATA, C. **1930**. II. 2389, sowie TERU-UCHI, Japan. Med. World **9** [1929]. 10) wurde die Einw. von *Phytase* aus Reiskleie auf Lysocithin u. Lecithin geprüft. Es ergab sich, daß Phytase diese Substrate schneller spaltet als das Phytin selbst. — Experimentell wichtig ist die von den Vff. ausgearbeitete Methode zur Best. von anorgan. P neben Lysocithin oder Lecithin. (Biochem. Z. **261**. 275—302. 30/5. 1933. Mailand, Landwirtschaftl. Hochsch. u. Serotherapeut. Inst.) HESSE.

Kurt P. Jacobsohn und **Anselmo da Cruz**, *Über die enzymatische Aktivität von Fumarasepräparaten.* (Vgl. C. **1933**. I. 2825.) Die Hydratationsfähigkeit (Hf) der *Fumarase* (welche Fumarsäure zur l-Apfelsäure hydratisiert) wird durch folgende Aktivitätsformel ausgedrückt: $Hf = k \cdot c/g$, wobei c = Anfangsgeh. des Ansatzes an Fumarsäure u. g = Trockengewicht des verwendeten Fermentpräparates ist; k ist die Konstante der monomolekularen Rk., berechnet aus folgender Beziehung:

$$k = r_\infty/r_0 \cdot 1/t \ln r_\infty/(r_\infty - r);$$

hierin bedeuten: r die Drehung eines aliquoten Teiles der Versuchslsg. zur Zeit t, r_∞ die entsprechende Gleichgewichtsrotation, r_0 die Drehung einer l-Malatlsg., die bei 100%ig. Hydratisierung der verwendeten Fumarsäure entstände. Die Best. erfolgt bei 38° u. p_H 6,4—7,2 unter Verwendung eines Veronal-Acetat-HCl-Puffers nach MICHAELIS. — In Ggw. von Veronalpuffern wurde die gleiche Konstanz der Geschwindigkeitskoeff. festgestellt, die für Ggw. von Phosphatpuffern früher ermittelt war. Der Reaktionskoeff. bleibt auch bei Abwesenheit von Puffern konstant, wenn die verwendete Fumarsäurelsg. genau neutralisiert worden ist. Da es bei der Rk. zur Bldg. von Malat kommt, ist auch nicht die Voraussetzung für große Verschiebungen der $[H^+]$ gegeben, was experimentell bestätigt wurde. — Saft aus Kaninchenleber zeigte bei Herst. sowie nach 3 Wochen Hf = 0,031; die Aktivität sank nach 7 Wochen auf Hf = 0,028, nach 11 Wochen auf Hf = 0,023, nach 5 Monaten auf Hf = 0,009, nach 7 Monaten auf Hf = 0,005. — Das erhaltene Gleichgewicht im System ist vom Alter der Präparate unabhängig. — Schweineleber u. Rinderleber zeigen fast die gleiche Wrkg. wie Kaninchenleber (Hf = 0,018—0,032), während die Leber eines Fisches (Gadus aeglefinus) ein Präparat mit Hf = 0,006 lieferte. — Kaninchenniere liefert Präparate mit gleicher Aktivität wie die Leber, wogegen aus dem Muskel nur Präparate mit Hf = 0,005 gewonnen wurden. — Erbsenmehl lieferte nach vorangehender Behandlung mit Aceton u. Äther bei Maceration mit 3 Teilen W. einen Saft von Hf = 0,00022. (Biochem. Z. **261**. 267—74. 30/5. 1933. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) HESSE.

Joyce Mc Gavran und **Margaret Rheinberger**, *Über die Frage der Spezifität der intracellulären Dehydrogenasen.* IV. *Die Wertung der Wasserstoffionenkonzentration.* (III. vgl. C. **1930**. I. 85.) Die Dehydrogenasen des Froschmuskels weisen ein enges Bereich für die optimale $[H^+]$ auf; dieses ist verschieden je nach der Natur der Donatoren: mit Bernsteinsäure etwa p_H = 7,3—8,7, mit Citronensäure etwa p_H = 7,7 bis 10,0, mit Milchsäure etwa p_H = 7,1—8,2, mit Glycerinphosphorsäure etwa p_H = 8,1 bis 10,0, mit l-Äpfelsäure etwa p_H = 8,9—9,1. — Das Dehydrogenasesystem des Goldfischmuskels zeigt dagegen ein sehr weites Gebiet der optimalen $[H^+]$, nämlich p_H = 7,5 bis 11,0, wobei keine Abhängigkeit von den Donatoren (dieselben wie oben, außer l-Äpfelsäure) beobachtet wird. (J. biol. Chemistry **100**. 267—69. März 1933.) HESSE.

Mary E. Collett, **Margaret Rheinberger** und **Elizabeth G. Little**, *Über die Frage der Spezifität der intracellulären Dehydrogenasen.* V. *Toxizität von Arsen-, Selen- und Tellurverbindungen gegenüber den Dehydrogenasesystemen von Frosch- und Fischmuskel.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Froschmuskel enthält mindestens sechs spezif. Dehydrogenasen, welche Vff. bezeichnen als: „*Succinase, Citrase, Lactase, Glycerophosphorase, l-Malase* u. *Pyruvase*". [Deutsche Nomenklatur: *Dehydrase* der Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Glycerinphosphorsäure, l-Apfelsäure, Brenztraubensäure!] Diese Enzyme können durch ihre verschiedene Empfindlichkeit gegen As-, Se u. Te-Verbb. unterschieden werden. — Goldfischmuskel besitzt dagegen nur eine Dehydrogenase für die vier Donatoren: Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure u. Glycerin-

phosphorsäure. (J. biol. Chemistry **100**. 271—75. März 1933. Cleveland, Western Res. Univ.) HESSE.

Jukichi Watanabe, *Über Muskelglyoxalase.* ARIYAMA (C. **1928**. II. 1351) hat beobachtet, daß bei Anwendung von Muskelglyoxalase im Gegensatz zu Leberglyoxalase die Umwandlung von *Methylglyoxal* in Milchsäure nicht quantitativ erfolgt. Ähnliche Beobachtungen machte HAARMANN (C. **1933**. I. 1805). Vf. konnte nun zeigen, daß dies darauf beruht, daß das in der Enzymlsg. vorhandene *Kreatin* mit einem Teil des Methylglyoxals reagiert u. so die Umwandlung des Methylglyoxals in Milchsäure verhindert. (J. Biochemistry **17**. 307—13. März 1933. Niigata, Niigata Medical College. [Orig.: engl.].) HESSE.

Hans Kleinmann und **Heinz Bork**, *Untersuchungen über Urikolyse.* I. *Vorkommen und Eigenschaften der Urikase.* Die Ergebnisse der Arbeit decken sich mit denen der in C. **1933**. II. 726 ref. Arbeit. — Ergänzend werden folgende Einzelheiten mitgeteilt: Von den Organen des Schweines enthalten *Urikase*: Leber, Milz, Niere, Pankreas, Galle. — *Insulin* enthält keine Urikase. — Pferde*leukocyten* enthalten geringe Mengen Urikase. — Wie schon mitgeteilt, wurde im menschlichen Körper keine Urikase gefunden. Geprüft wurden: Trockenpulver aus Menschenleber (allein sowie in Kombinationen mit menschlichem Blut oder Serum); Leber vom Fōt; sauer u. alkal. hergestellte Extrakte aus Menschenleber; Trockenpulver aus Milz, Niere, Gelenkknorpel; Mischungen von Leber u. Milz sowie Leber u. Niere; Extrakte aus Milz, Pankreas u. Muskelgewebe; ferner Galle, Blut, Aufschwemmungen von Leukocyten. — Die Substratumsätze sind der Enzymmenge nicht proportional; sie folgen in guter Übereinstimmung der SCHÜTZschen Regel. Formal entspricht der Rk.-Verlauf der monomolekularen Rk. Das Ferment geht mit Harnsäure eine Verb. ein, die durch Säure ausfällbar ist. — Die beobachteten Hemmungen durch HCN u. H_2S sprechen für Auffassung der Fermentwrkg. als einer Katalyse durch Schwermetallverbb. — *Harnsäurespaltung* läßt sich auch durch Schwermetallionen erzielen. Durch geeignete Mengen von Cu-Ionen läßt sich eine Cu-Katalyse der Harnsäureoxydation über einen bestimmten Zeitraum kinet. darstellen. Ebenso lassen sich Spaltungen mittels Ferrosulfat u. Ferrocyankalium durchführen. (Biochem. Z. **261**. 303—23. 30/5. 1933.) HESSE.

Hans Kleinmann und **Heinz Bork**, *Untersuchungen über Urikolyse.* II. *Herstellung und Untersuchung gereinigter Urikaselösungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden Verss. zur Reinigung der *Urikase* mit Hilfe der Adsorptionsmethoden beschrieben. Bei $p_H = 4{,}0$ wird Urikase durch zweimalige Behandlung mit Edelkaolin oder Aluminiumhydroxyd C_γ quantitativ adsorbiert. Die Adsorbate vermögen zwar Harnsäure zu spalten, jedoch ist dies auf Wrkg. des Adsorptionsmittels selbst auf die *Harnsäure* zurückzuführen. Aus den Adsorbaten an Kaolin kann Urikase mit $^1/_{10}$-n. HCl, $^1/_{10}$-n. oder $^1/_{100}$-n. Essigsäure, $^1/_{10}$-n. oder $^1/_{100}$-n. NaOH, $^1/_{100}$-n. NH_3, 0,1%ig. bzw. 1%ig. primärem oder sekundärem Natriumphosphat eluiert werden; die Größenordnung der Elution ist bei allen angewendeten Elutionsmitteln ziemlich gleich, wobei es ohne Einfluß ist, ob die Leberextrakte mit oder ohne Glycerin hergestellt worden waren. Elution aus den Tonerdeadsorbaten wurde mit $^1/_{100}$-n. NH_3 u. 1%ig. Phosphatlsgg. geprüft; die Elution ist ebenso wie bei Kaolin durchführbar. — Urikase wird durch Kieselgur sowie durch Tierkohle nur zum Teil adsorbiert. — Eine ungefärbte Elution kann erhalten werden, wenn das Enzym im Eluat der Kaolinadsorption nochmals an Kaolin adsorbiert u. dann mit $^1/_{100}$-n. NH_3 eluiert wird; dieses Eluat spaltet in 72 Stdn. bei Durchströmen mit O_2 die Harnsäure quantitativ. Die so gereinigten Urikaselsgg. stellen wasserklare Fll. dar, welche die Rk. mit Sulfosalicylsäure nur „hauchförmig" geben u. beispielsweise einen Trockenrückstand an organ. Substanz von 1,8 mg-% aufweisen. Mit zunehmender Acidität (bis zu $p_H = 1$) steigt die Stabilität des Enzyms in den Elutionen. Das Enzym ist durch Aceton fällbar. Gegenüber den Ausgangsextrakten ist das zweite Eluat, bezogen auf organ. Substanz, 117-fach gereinigt. (Biochem. Z. **261**. 324—35. 30/5. 1933. Berlin, Univ., Charité.) HESSE.

P. E. Simola, *Zur Frage des enzymatischen Kreatin- und Kreatininabbaus im Tierorganismus.* Entgegen der in der Literatur allgemein vertretenen Auffassung (vgl. Zusammenfassung bei OPPENHEIMER, Die Fermente, Leipzig 1925, Bd. II), nach der *Kreatin* u. *Kreatinin* im Tierkörper durch spezif. Fermente, *Kreatase* u. *Kreatinase* abgebaut werden, konnte Vf. das Vork. derartiger Enzyme in Leber u. Niere von Rind u. Hund nicht bestätigen. — Durch Bakterien wird das Kreatin dagegen schnell zerstört, während Kreatinin der Zerstörung stärker widersteht. — Die Methylenblau-Rk. in der Leber wird durch Kreatin schwach aktiviert, während die Wrkg. von Kreatinin

unsicher ist. Es bleibt unentschieden, ob diese Wrkg. tatsächlich als Donatorwrkg. anzusehen ist. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. **37**. Nr. 4. 1—14. 1933. Butterexportges. VALIO u. Univ. Helsinki [Orig. dtsch.].) HESSE.

John Mellanby, *Thrombase. — Ihre Herstellung und Eigenschaften. Prothrombase u. Thrombase* wurden nach dem früher (C. **1931**. I. 1461) vom Vf. mitgeteilten Verf. hergestellt. Zur Reinigung kann die rohe Thrombase in 0,5%ig. NaCl-Lsg. gel. u. die Lsg. vorsichtig neutralisiert werden; der ungel. bleibende Rückstand wird abfiltriert, die klare Lsg. auf $p_H = 5$ gebracht, von einem entstehenden inakt. Nd. abfiltriert u. dann die Thrombase durch Zugabe des 4-fachen Vol. Aceton ausgefällt. Von dem zweimal mit Aceton gewaschenen u. im Vakuum getrockneten Präparat vermag 1 mg in 30 Sek. 100 ccm Oxalatplasma zu koagulieren. — Intravenöse Injektion von 2 mg bewirkt bei einem Kaninchen Koagulation in den Gefäßen u. Tod. — Gewisse Schlangengifte verursachen (neben der Giftwrkg.) auch eine Koagulation des Plasmas. Das erhaltene Präparat der Thrombase war viermal wirksamer als das Gift der verschiedenen Arten von Lanceolatus u. zweimal wirksamer als das Gift von Notechis scutatus. — Die Thrombase ist in W. l.; die Lsg., aus der das Enzym langsam durch eine Kollodiummembran dialysiert, gibt Biuret-, Xanthoprotein- u. Millon-Rk. Die Thrombase enthält S, aber keinen P. Nach 5 Min. langem Erhitzen auf 60° ist das Enzym (unabhängig von der Rk. der Lsg.) zerstört; bei alkal. Rk. ($p_H = 8,0$) erfolgt die Zerstörung schon bei 50°. — Durch 0,1-n. HCl oder 0,1-n. NaOH wird das Enzym zerstört. — Aus seiner Lsg. kann das Ferment (außer durch Aceton oder A.) auch durch vollständige Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgefällt werden; das wiederaufgel. Enzym zeigt volle Wirksamkeit. Der mit Schwermetallsalzen, z. B. $CuSO_4$, erhaltene Nd., liefert beim Lösen in verd. Na_2CO_3 eine Lsg. von der ursprünglichen Wirksamkeit. — Die Wrkg. der Thrombase folgt folgenden Gesetzmäßigkeiten: Die Koagulationszeit ist umgekehrt proportional der Enzymmenge; Verdünnung der Plasmathrombaselsg. verlängert die Koagulationszeit proportional zur Verdünnung; mit Verringerung der Temp. nimmt die Wrkg. ab, jedoch bleibt das Enzym auch bei 0° wirksam. — Wenn Fibrinogen durch Thrombase in Fibrin übergeführt wird, wird ein Teil des Enzyms an das Fibrin gebunden u. so aus der Lsg. entfernt. Aus diesem Nd. kann die Thrombase durch 8%ig. NaCl-Lsg. herausgel. werden. Hierauf beruht die von GAMGEE (J. Physiology **2** [1879]. 145) angegebene Methode zur Herst. von Thrombase. — Vf. stellt die Hypothese auf, daß Thrombase ein proteolyt. Enzym ist, das *Fibrinogen* zu Fibrin u. Serumglobulin spaltet. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. **113**. 93—106. 1/6. 1933. London, St. Thomas's Hosp.) HESSE.

H. Dibold und **M. Taubenhaus**, *Untersuchungen über das Verhalten atoxylresistenter Lipase nach Operationen am Magen.* Nach Magenresektionen ist häufig atoxylfeste Lipase im Blutserum nachzuweisen. Diese Erkenntnis ist von Wichtigkeit, damit nicht die Auffindung atoxylresistenter Lipase in diesen Fällen fälschlich auf eine Pankreaserkrankung, bei der das Auftreten von atoxylresistenter Lipase diagnostisch verwertet wird, schließen läßt. (Klin. Wschr. **12**. 857—60. 3/6. 1933. Krankenhaus der Stadt Wien, Sonderabt. f. Ernährungs- u. Stoffwechselstörungen.) WADEHN.

E_2. Pflanzenchemie.

James Melville, *Die Dehydrierung der Sesquiterpene von Wintera colorata.* (Vgl. C. **1932**. II. 1638.) Die Sesquiterpenfraktion des Öls von W. colorata (Kp.$_{12}$ 120—124 bis 134—137°, D.$^{20}_{20}$ 0,9083—0,9160, $n_D^{20} = 1,4980$—$1,5075$) läßt sich weder durch Dest., noch durch Darst. krystallin. Derivv. in ihre Bestandteile trennen. Die Mol.-Refr. entspricht der eines bicycl. Sesquiterpens. Durch Hydrierung lassen sich zwei Doppelbindungen nachweisen, von denen sich die eine ca. 20-mal langsamer hydrieren läßt als die andere. — Durch Dehydrierung mit Br, J oder wasserfreiem $CuSO_4$ erhält man kein *Azulen*, bei der Dehydrierung mit Pd-Schwarz bei 200°, mit Se bei 260° oder mit S bei 180° erhält man 2, 3 bzw. 5%; die Ausbeute an *Cadalin* erreicht bei Anwendung der theoret. S-Menge 7%. — Vf. weist besonders darauf hin, daß Azulen aus Sesquiterpenen, die krystallisierbare u. den KW-stoff regenerierende Derivv. liefern, nicht erhalten werden kann. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2462—65. Juni 1933. Dunedin [Neuseeland], Univ. of Otago.) OSTERTAG.

Jean Roche, *Bemerkungen über die Pigmente roter und blauer Algen (Phykoerythrin und Phykocyanin).* Phykoerythrin aus Ceramium rubrum u. Phykocyanin aus Asphanizomenon flos aquae zeigen in bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse bei verschiedenem p_H (Minimum $p_H = 4,3$ bzw. 4,7—4,8), ihre Neutralisationskurven u.

ihr Bindungsvermögen (nur bei Phykoerythrin zu beobachten) gegenüber Säuren u. Basen große Ähnlichkeit mit pflanzlichen Globulinen. — Die Absorptionsspektra zeigen bei hohem p_H eine starke Bandenverschiebung, die Fluorescenzspektra das Auftreten neuer Banden, unter denen einige (632—643 u. 512 bei Phykoerythrin; 493 bei Phykocyanin) von derselben Größenordnung wie die der Farbstoffe der Urobilingruppe sind (DHÉRÉ u. ROCHE, C. **1932**. I. 23). Bei der Einw. starker HCl auf konz. Lsgg. der Farbstoffe erhält man die grüne Fluorescenz eines Urobilinoids, in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von DHÉRÉ u. Mitarbeitern am Bilirubin (l. c.) u. am Rufescin (C. **1930**. I. 418). Stark alkal. Rk. verursacht einen Abbau, der über eine Zwischenstufe führt, deren Fluorescenzspektrum mit denen typ. Gallenfarbstoffe übereinstimmt (641, 598 u. 496 beim Phykoerythrin bzw. 640, 598,5 u. 494,5 beim Phykocyanin). Das Endprod. des Abbaus hat eine Fluorescenzbande vom Schwerpunkt 522—520, analog der des Urobilins in verd. Lsg. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **10**. 91—101. März 1933. Freiburg, Schweiz, Physiol. Inst. u. Marseille, Biol.-chem. Labor.) HEIMHOLD.

Kushal Chand Gulati und **Krishnasami Venkataraman**, *Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit „Über den Farbstoff des Akazienholzes."* (Vgl. C. **1933**. II. 76.) Nach Verss. von BRASS geben synthet. Pentaoxyflavonpentaacetat (F. 225°) u. Pentaacetyloxyfisetin aus Akazienholz, sowie synthet. Pentaoxyflavonpentamethyläther (F. 148°) u. Pentamethyloxyfisetin keine Depression. Synthet. 3,7,3′,4′,5′-Pentaoxyflavon zeigt im THIELEschen Kupferblock den gleichen Zers.-Punkt wie Oxyfisetin (360°). (J. prakt. Chem. [N. F.] **137**. 294. 29/6. 1933. Pendschab Univ. Lahore [Indien].) HEIMHOLD.

Th. Meyer und **M. Rindl**, *Ein Beitrag zur Chemie der Wurzeln von Arctopus Echinatus.* Aus dem PAc.-Extrakt ließen sich zwei Fraktionen von äther. Öl gewinnen, von denen die eine bei 0,4 mm bei 90—100°, die andere bei 180—190° durch fraktionierte Dest. gewonnen werden konnte. Die Mengen reichten zur Analyse nicht aus. Der Rückstand läßt, in Alkohol gel., einen weißen unl. Rest zurück, der die Fichtenspanrk. auf Pyrrole gibt. Die alkoh. Lsg. scheidet Krystalle aus, die mit Aceton gewaschen bei 172—173° schmelzen, nach Umkrystallisieren aus Aceton bei 170—176°. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle scheiden sich andere aus, die nach Umkrystallisieren aus Äthylacetat monokline Prismen bilden (F. 149—152°). Trotzdem es sich um keine Säure handelt, wurde ein Natriumprod. gewonnen. Die Molekulargewichte der beiden Fraktionen sind 241 u. 244. Die tieferschmelzende Fraktion kann im Hochvakuum sublimiert werden (0,001 mm, bei 150°), von der höherschmelzenden Fraktion sublimierte nur ein ganz kleiner Teil, der bei 130—135° schmolz, während der Rückstand bei 178—183° schmolz. Durch Carbonatausschüttelung der Extrakte wurde ein Prod. erhalten, das aus Äthylacetat umkrystallisiert bei 155—158° schmolz, bei 0,015 mm bei 140—150° sublimierte, dann bei 161—163° schmolz u. der Formel $C_{16}H_{21}O_2$ entspricht; an einem reineren Prod. wurde $C_{20}H_{30}O_2$ bestimmt. Molekulargewicht 244 bzw. 238. Zn u. Wasserstoff bei 400° spalteten keine CO_2 ab. Methoxyl nach ZEISEL 13,3%, also eine Methoxylgruppe. Das entmethoxylierte Prod. schmilzt bei 220—230°. Ferner wurde eine Hydroxylgruppe gefunden. Umbelliferon konnte in den Extrakten nicht aufgefunden werden. (South African J. Sci. **29**. 272—77. 1932. Bloemfontein, Dep. of Chemistry, Grey Univ. College.) LINSER.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie

A. F. Camp und **K. W. Loucks**, *Der Einfluß der Bodentemperatur auf die Keimung der Samen von Citrus.* Temperaturoptimum zwischen 31 u. 35°, Maximum unterhalb von 40°, Minimum etwa 15°. (Amer. J. Bot. **20**. 348—57. Mai 1933. Florida, Gainesville, Florida Agric. Exp. Station.) LINSER.

H. Beumer, *Über die Sterinbildung bei der Keimung.* Während der Keimung des Samens u. der Entw. der Pflänzchen findet eine sehr lebhafte Sterinneubldg. statt, die bei etioliertem Wachstum etwas höhere Werte erreicht als bei Wachstum im Licht. (Biochem. Z. **259**. 469—70. 20/3. 1933. Göttingen, Universitäts-Kinderklinik.) LINSER.

Jaan Port, *Untersuchungen über die Wirkung der Neutralsalze auf das Keimlingswachstum bezüglich der Abhängigkeit von ihrer Konzentration.* Die Aufkeimungsgeschwindigkeit der Samen wird direkt von den durch die Samenschale u. die Mikropyle eingedrungenen Salzlsgg. beeinflußt. Stärkere Konzz. (0,1-n.) setzen die Aufkeimungsgeschwindigkeit etwas herab, niedere beschleunigen sie bei *Avena, Triticum, Secale*

u. *Lens*, die ohnehin schnell keimen, nicht. Die Quellungswassermenge wird durch die Salze herabgesetzt, scheint aber auf die Aufkeimungsgeschwindigkeit ohne Wrkg. zu sein. Der Wassergeh. der Keimlingselemente wird von höheren Salzkonzz. herabgesetzt, von mäßigen u. niederen aber meistens gesteigert. Förderung des Keimlingswachstums geht stets mit erhöhter Quellung der Zellkolloide, Hemmung stets mit Entquellung parallel. Die Quellung wird durch die Salzkonz. u. durch die Kolloidaktivität der Anionen u. Kationen der Salze bestimmt. Die Scutellumdiastase wird von stärkeren Konzz. gehemmt, von niederen der meisten Salze gefördert. Die elektr. Ladung der Plasmakolloide wird durch das p_H der Lsgg. bestimmt. Der isoelektr. Punkt der Plasmakolloide liegt in dest. W. bei $p_H = 5,85$, in KNOPscher Lsg. bei 5,65 u. in Leitungswasser bei 5,55. Das Keimlingswachstum bei *Avena* hat zwei Optima, ein kleines bei $p_H = 4,5—5,25$, ein großes bei $p_H = 6,25—8,0$, die beide durch die Ionisation der Plasmakolloide bedingt u. wie der isoelektr. Punkt durch die Salzlsgg. beeinflußt werden. In 0,1-n. Konz. wird das Keimlingswachstum von Avena, Triticum, Secale u. Lens herabgesetzt, durch Li-, NH_4- u. Ba-Salze sogar verhindert. Die hemmende Wrkg. der Ionen steigt nach der lyotropen Reihe der Anionen u. nach folgender Reihe der Kationen: Li > NH_4 > Ba > Ca > K > Na > Mg. In 0,01 bis 0,001-n. Konz. wird das Koleoptilwachstum der Keimlinge von K- u. NO_3-Ionen am meisten begünstigt, das Stengelwachstum bei *Lens* aber von Mg-, SO_4- u. H_2PO_4-Ionen. Das Wurzelwachstum aller Keimlinge wird von K-, Mg-, SO_4- u. Cl-Ionen gefördert, wobei das Ca-Ion zusammen mit anderen ebenfalls günstig wirkt. Die Förderung durch Anionen steigt beim Wurzelwachstum nach der umgekehrten lyotropen Reihe. In 0,0001-n. Konz. wirken Ba, NH_4 u. Li stärker fördernd als alle anderen Ionen. Da sie keinen ernährungsphysiolog. Wert haben, muß ihre Wrkg. als eine kolloidchem., quellungsfördernde angesehen werden. Die Konzz. von optimaler Wrkg. sind bei den meisten Salzen für das Stengel- (Koleoptil-) u. Wurzelwachstum die gleichen, nur in manchen Fällen verschieden. Bei der Wrkg. der Salzionen auf das Keimlingswachstum spielen die Salzkonzz. eine große Rolle; außerdem wird diese Wrkg. einerseits durch die Gestaltung des Plasmas in artverschiedenen Keimlingen u. Keimlingselementen u. andererseits durch die spezif. kolloidchem. u. ernährungsphysiolog. Eigg. der Salzionen bestimmt. Auch die Dauer der Verss. u. die Ungleichheit der Reservestoffe in den Samen, besonders deren Salzgeh., wirken dabei mit. Es werden zwei Wirkungstypen der Salzionen in drei verschiedenen Konzz. aufgestellt. (Acta Comment. Univ. Tartuensis [Dorpatensis]. Ser. A. **23**. Nr. 1. 166 Seiten. 1932. Berlin-Dahlem, Pflanzenphysiolog. Versuchsstation der Lehr- u. Forschungsanst f. Gartenbau u. Tartu, Botan. Inst. d. Univ.) LINSER.

Heinz Schmitz, *Über Wuchsstoff und Geotropismus bei Gräsern.* In allen wachsenden Teilen der Grashalme läßt sich Wuchsstoff nachweisen, also in jungen Internodien u. Knoten; ausgewachsene Blattknoten u. Internodien enthalten keinen mehr. Bei einseitiger Schwerkraftreizung wird auf der Unterseite, bei allseitiger Reizung am Klinostaten allseitig am Knoten neu Wuchsstoff gebildet. In wuchsstoffhaltigen Internodien wird durch einseitige Schwerkraftreizung keine Polarisierung des Wuchsstoffes hergestellt. Wuchsstoff aus Koleoptilspitzen von *Avena* wirkte wachstumsbeschleunigend bei jungen Internodien u. veranlaßt Zellstreckung bei ausgewachsenen Knoten. (Z. wiss. Biol. Abt. E, Planta Arch. wiss. Bot. **19**. 614—35. 11/5. 1933. Heidelberg, Aus dem Botan. Inst. d. Univ.) LINSER.

N. Cholodny, *Zum Problem der Bildung und physiologischen Wirkung des Wuchshormons bei den Wurzeln.* Vf. deutet die seinen Versuchsergebnissen scheinbar widersprechenden Ergebnisse von CHR. GORTER (Groeistofproblemen bij wortels. Diss. Utrecht 1932) in seinem Sinne u. unterzieht sie einer Kritik u. findet, daß seine Feststellungen nicht widerlegt worden seien: daß in der Wurzelspitze Wuchsstoff gebildet wird, der, wie der in der Koleoptilspitze gebildete das Wachstum der Wurzel hemmt u. das der Koleoptile fördert, u. der durch ungleichmäßige Verteilung innerhalb der Wachstumszone der Wurzel deren Geotropismus bedingt. (Ber. dtsch. bot. Ges. **51**. 85—98. 30/3. 1933.) LINSER.

P. Boysen Jensen, *Über den Nachweis von Wuchsstoff in Wurzeln.* Bei *Avena* ist der Wuchsstoffgeh. der Wurzelspitze größer als der der Koleoptile; er ist auf die äußersten 6 mm beschränkt. (Z. wiss. Biol. Abt. E, Planta Arch. wiss. Bot. **19**. 345—50. 19/4. 1933. Kopenhagen, Pflanzenphysiolog. Lab. d. Univ.) LINSER.

E. E. De Turk, **James R. Holbert** und **B. W. Howk**, *Chemische Umänderung des Phosphors in der wachsenden Maispflanze; Resultate an zwei Kreuzungen erster*

Generation. Phytin ließ sich vor der Befruchtung nicht nachweisen, 2 Wochen nach der Befruchtung nachweisbar in sich entwickelnden Samen, aber nicht in den anderen Pflanzenteilen. In keimenden Samen geht der Phytingeh. sehr schnell zurück. Der P-Geh. der vegetativen Pflanze ließ sich in 4 Fraktionen zerlegen: Phosphorlipide (Extrakt mit absol. A.), anorgan., organ. in k. 2%ig. wss. HCl l. u. organ., unl. in vorgenannter HCl (Nucleinsäure u. Nucleoproteide); von vorgenannten blieben Phosphorlipide u. der säureunl. organ. P während der ganzen Beobachtungszeit annähernd konstant (auf Trockensubstanz berechnet), während die beiden andern mit fortschreitender Reife abnehmen. (J. agric. Res. **46**. 121—41. 15/1. 1933.) GRIMME.

Albert Saeger, *Mangan beim Wachstum der Lemnaceen.* Al, B, Cu, F, J oder Zn können in Lsgg. von 0,001 mg/l die Wirksamkeit des Mn nicht ersetzen, die dieses in gleichen Konzz. ausübt. 1 mg Mn im Liter liegt bereits über dem Optimum der Wrkg. auf das Wachstum. Mn kann von *Lemna* auch in Reserve gespeichert werden. (Amer. J. Bot. **20**. 234—45. April 1933. Columbia, Missouri, Univ. of Missouri, Dep. of Botany.) LINSER.

G. Richard Burns, *Photosynthese in verschiedenen Spektralbereichen.* Es wird eine Methode zur Quantenbest. bei der Assimilation in verschiedenen Spektralbereichen angegeben u. deren Fehlergröße ermittelt. Infrarote Strahlung von längeren Wellen als 1100 mμ ist der Assimilation schädlich. Bei der Rottanne verhalten sich die Assimilationsquanten für die Bereiche 720—630, 720—560 u. 470—390 wie 9,5 zu 10 u. 5, bei der Föhre wie 9,5 zu 11 u. 5. Bei der Föhre sind 5—12 Quanten je Mol CO_2 zu rechnen. (Plant Physiol. **8**. 247—62. April 1933. Burlington, Vermont, Vermont Agric. Exp. Station.) LINSER.

H. Bentley Glass, *Der Einfluß des Lichtes auf das bioelektrische Potential von isolierten Elodeablättern.* Apicale u. basale Blätter von Elodea zeigen bei Belichtung eine starke Erhöhung des Potentials zwischen Spitze u. Basis des Blattes, besonders stark, wenn die Spitze beleuchtet wird, etwas schwächer, wenn in der Mitte beleuchtet wird. Bei Belichtung der Basis kehrt sich das Potential um, u. die Basis ist nun positiv. (Plant. Physiol. **8**. 263—74. April 1933. Austin, Texas, University of Texas.) LINSER.

S. T. Dexter, *Das Absinken der Widerstandsfähigkeit des Winterweizens in Beziehung zur Photosynthese, Entblätterung und Dürre.* Die Erhaltung der Widerstandsfähigkeit des Winterweizens ist von Ernährungsverhältnissen abhängig, die eine Erhaltung der organ. Reservestoffe bedingen, also solchen, die die Atmung u. das Wachstum der Vegetationspunkte möglichst hemmen. (Plant Physiol. **8**. 297—304. April 1933. St. Paul, Minnesota, Univ. of Minnesota.) LINSER.

Stuart Mudd, R. L. Nugent und **L. T. Bullock,** *Die physikalische Chemie der Bakterienagglutination und ihre Beziehung zur kolloidchemischen Theorie.* Die Literatur über Bakterienagglutinierung wird zusammengestellt. Die Wrkg.-Arten u. gegenseitigen Beziehungen der hauptsächlichen physikal. Faktoren, die die Stabilität von Dispersionen kolloider Teilchen in W. u. wss. Medien beeinflussen (Ladung, Kohäsion u. Hydratation), werden diskutiert. Bei der Verb. von Hemophilus influenzae, Brucella abortus, Staphylococcus, Salmonella pullorum u. Pneumococcus mit steigenden Konzz. ihrer entsprechenden Immunseren konvergieren ihre isoelektr. Punkte gegen einen gemeinsamen Wert. Es existieren Bakterien mit einem weiten Bereich von Oberflächentypen, deutlich hydrophoben bis deutlich hydrophilen. Die Stabilität von wss. Dispersionen dieser verschiedenen Typen hängt von denselben Faktoren ab wie die Stabilität von Kolloidteilchen im allgemeinen mit ähnlichen Oberflächentypen. Kulturen von 3 Bakterientypen bildeten beständige Dispersionen in dest. W. oder unter 0,001-mol. Säure mit elektrokinet. Potentialen von 0 bis zu einigen Millivolt; dieser Typ von Stabilität muß auf einer sehr niedrigen Kohäsionsarbeit infolge Oberflächenhydratation beruhen. Agglutinierung von Bakteriensuspensionen durch Antikörper rührt daher, daß das auf den Bakterien abgeschiedene Antikörper-Globulin ihnen Oberflächen sowohl mit einer elektrokinet. Potentialdifferenz unterhalb des krit. Wertes als auch eine Kohäsionsarbeit oberhalb des krit. Wertes für die Antikörperoberfläche unter den Vers.-Bedingungen verleiht. Adsorption von Tannin auf Bakterien ergibt eine Oberfläche erhöhter Kohäsivität, die auch in sauren Lsgg. elektronegativ ist. (J. physic. Chem. **36**. 229—67. 1932. Baltimore [Md.], JOHNS HOPKINS Med. School.) KRÜGER.

John H. Ferguson, *Die Teilchengröße biologischer Einheiten. Eine Übersicht.* Die Methoden zur Best. der Teilchengröße von filtrierbarem Virus, Bakteriophage u. Gene werden besprochen. Für die beiden ersteren ist ein Teilchengrößenbereich zwischen

20 u. 100 mμ wahrscheinlich; bei letzteren kann ein Durchmesser von 20—80 mμ als oberer Grenzwert angenommen werden. (J. physic. Chem. **36**. 2849—61. 1932.) KRÜ.

Arthur K. Anderson, Edward L. Everitt und **Philip D. Adams**, *Der Kohlenstoffstoffwechsel von Fusarium oxysporum bei Glucosegabe.* Als charakterist. Stoffwechselprodd. beobachtet man CO_2 u. Äthylalkohol, ein Beweis typ. alkoh. Gärung. Der A. kann jedoch nicht als C-Nahrung gelten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Bldg. von A. mitbestimmend ist für das Eintreten der Blattwelkkrankheit von Fusariumbefallenen Kartoffeln. (J. agric. Res. **46**. 473—82. 1/3. 1933.) GRIMME.

Casper I. Nelson, *Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Eigenschaften des intercellularen Globulins von Fusarium lini.* Zur Reindarst. des Globulins wurde das 3—4 Wochen alte Pilzmycel 3—4 Stdn. lang bei 35° getrocknet, 1,5—2 Min. in Ä. getaucht u. der Ä. bei gewöhnlicher Temp. innerhalb 5—6 Stdn. verdunsten lassen. Mycelmasse in Battistsack bei starkem Druck abpressen, der klare, bräunliche Zellsaft gibt starke Biuretrk. Zwischen 20 u. 30° elektrodialysieren, wobei p_H von 5,6 auf 7,4—8 fällt. Dialysatorinhalt zentrifugieren, Rückstand in 1%ig. NaCl-Lsg. lösen. Die Lsg. diente zur Sensibilisierung von Kaninchen u. als Antigen. Der Preßrückstand wurde in einer Kugelmühle 36 Stdn. mit 1%ig. NaCl-Lsg. behandelt. Die erhaltene Lsg. diente ebenfalls als Sensibilisator. 15 ccm sensibilisierten Blutes wurden über Nacht im Eisschrank gelassen u. das erhaltene Serum mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. auf die gewünschte Verdünnung eingestellt. Die Präzipitinrkk. traten sehr scharf ein. — Es ergab sich, daß Globulin u. Mycelrückstand spezif. antigene Wrkg. besitzen, wobei das Globulin stärker wirkt. (J. agric. Res. **46**. 183—87. 15/1. 1933.) GRIMME.

A. Quilico und **A. di Capua**, *Über das Aspergillin, den Farbstoff der Sporen von Aspergillus niger.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 3091.) Aspergillin enthält 0,32—0,38% Fe_2O_3, 3,73—4,35% N, 57,01—59,32% C, 3,98—4,28% H. Sein Mol.-Gew. beträgt 21 000 bis 24 000. Durch Reduktionsmittel wird es leicht angegriffen unter Bldg. von hellgelben Lsgg., welche durch O_2 oder Oxydation wieder rückoxydiert werden. Starke Oxydationsmittel (HNO_3) reagieren mit ihm sehr energ. Im Endprod. war Oxalsäure nachweisbar. Auf Grund verschiedener Verss. ließ sich der Phenol- (oder Enolcharakter) der Verb., sowie eine Oxhydrylgruppe nachweisen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 177—82. 1933. Mailand.) GRIMME.

E_5. Tierphysiologie.

Emil Abderhalden, *Einige Gedanken zum Problem der Hormon- und Vitaminwirkungen und der Beziehungen beider zueinander.* Vf. weist darauf hin, daß wir seit der ersten Auffindung einer Hormonwrkg. durch den Arzt BERTHOLD im Jahre 1849 große Fortschritte in der Lehre von den Hormonen gemacht haben u. z. T. die chem. Konst. der Hormone genau kennen. Es wird jedoch betont, daß die Hormone an ihrer Wirkungsstelle möglicherweise noch Umwandlungen erfahren, um überhaupt ihre Wirksamkeit voll entfalten zu können u. daß bestimmte Hormone durch die Art der Nahrung in ihrer Wrkg. weitgehend beeinflußbar sind. Am Ort des Angriffs eines Hormons müssen anscheinend bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Ratten, die reiche Kohlehydratnahrung erhalten hatten, reagierten auf parenterale Zufuhr von *Insulin* bedeutend stärker als Tiere, die kohlehydratfrei ernährt worden waren. Ähnlich reagierten Kaninchen verschieden gegen Zufuhr von *Insulin* oder *Adrenalin*, je nachdem in der Asche der Nahrung Anionen oder Kationen überwiegen. Ferner ist die *Thyroxinwrkg.* bei eiweißreich ernährten Ratten viel stärker als bei eiweißarm gefütterten Tieren. Jede Zufuhr von Hormonen greift in den feinregulierten Ablauf von Zell- u. Gewebevorgängen tief u. zugleich, je nach Vorbehandlung des Tieres, verschieden ein; auch das Alter spielt dabei eine Rolle. — Stoffwechselzwischenprodd., die im Organismus wahrscheinlich auch bestimmte Funktionen zu übernehmen haben, müssen von den eigentlichen Hormonen = Sendboten unterschieden werden u. als *Endokrete* den *Inkreten* entgegengestellt werden, die Grenzen sind jedoch verwischt (*Acetylcholin*). — Den Wrkgg. der Hormone ähnlich sind die der Vitamine; auch hier sind nur Spuren Substanz nötig. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Vitaminen u. Hormonen scheint aber nicht zu bestehen, da Stoffe, die sich bereits im Körper vorfinden oder doch mit der Nahrung ständig zugeführt werden, im Körper zu Vitaminen oder Hormonen umgebaut werden, wie sich an vielen Fällen zeigen läßt (z. B. Ergosterin in der Haut zu Vitamin D, eine Hexuronsäure in der Nebenniere zu Vitamin C, Beziehungen von Carotin zu Vitamin A, andererseits Bldg. von Thyroxin, Adrenalin u. wahrscheinlich

Insulin aus Eiweißbausteinen). Es sind also zahlreiche Übergänge vorhanden u. scharfe Grenzen nicht mehr zu ziehen. (Med. Klinik **29.** 523—25. 14/4. 1933.) HEYNS.

Emil Abderhalden, *Gedanken über quantitative Beziehungen zwischen dem Vitamin- bzw. Hormonbedarf und den im Stoffwechselgeschehen beteiligten Nahrungsstoffen.* Es wird der Befund von C. FUNK (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **197.** 105 [1922] u. früher), daß das Vitamin B_1 Beziehungen zum Kohlehydratstoffwechsel hat, in gemeinsam mit **Wertheimer** ausgeführten Verss. bestätigt. Vitamin-B_1-Mangel kann verfolgt werden durch Beobachtung des Auftretens von Krämpfen bei Vögeln (Tauben) bei bestimmter Ernährungsart. Bei Unters. der Leber, der Herz- u. Skelettmuskulatur im Krampfstadium kann man eine starke Anhäufung von Glykogen feststellen. Die Krämpfe verschwinden nach Zufuhr von Vitamin B_1 (Hefepräparat); Temp. u. Gaswechsel, die herabgesetzt waren, steigen wieder an u. der Glykogengeh. von Leber u. Herz geht auf das n. Maß zurück. Bei vorhergehendem 6-std. Erhitzen des B_1-Präparates auf 120° wird dies unwirksam u. der genannte Erfolg tritt nicht ein. — Die Ursache der Glykogenspeicherung besteht wahrscheinlich darin, daß Verbrauch u. Umsatz von Glucose im Organismus herabgesetzt sind u. feinste Oxydo-Red.-Vorgänge nicht in der gewohnten Weise ablaufen können. Bedeutsam sind weiterhin die Feststellungen, daß zwischen den zugeführten Nahrungsstoffen u. der nötigen Vitamin-B_1-Menge insofern quantitative Beziehungen bestehen, als sich der Vitamin-B_1-Bedarf nach Aufnahme u. Umsatz von Kohlehydraten richten muß. Es liegt in diesem Falle somit eine Wrkg. vor, die man sonst nur als Hormonwrkg. aufgefaßt hat, indem das Vitamin quantitativ in Vorgänge innerhalb des Körperhaushaltes eingreift. Eine genaue Einteilung u. Unterscheidung von Vitaminen u. Hormonen dürfte überhaupt hinfällig sein, weil diese Körper zum Teil aus der Nahrung oder ihren Bausteinen im Organismus gebildet werden u. die Grenzen sich daher nicht scharf ziehen lassen (z. B. Tyrosin ⟶ Thyroxin, Adrenalin; Ergosterin ⟶ Vitamin D; Carotine ⟶ Vitamin A). — Auf diese quantitativen Beziehungen zwischen Vitamin- bzw. Hormonbedarf, dem Stoffwechselumsatz u. der Zufuhr von Nahrungsstoffen muß künftig mehr Rücksicht genommen werden, um die Auswrkgg. von Störungen genau übersehen u. Schlüsse für unsere Ernährungsweise ziehen zu können. (Münch. med. Wschr. **80.** 722. 12/5. 1933. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) HEYNS.

Axel M. Hemmingsen, *Untersuchungen über das östruserregende Hormon (Östrin).* Bei weiblichen kastrierten Ratten war durch Ovarimplantation oder durch Östrininjektion (100—400 M.-E. im Verlauf des künstlichen Cyclus) die Brunst u. die Begattungslust auslösbar. Die äußeren Anzeichen der Brunst werden genau klassifiziert. Die Maus ist zu derartigen Unterss. wenig geeignet. Die spontanen Bewegungen der Tiere, die in Umdrehungskäfigen gemessen wurden, sind abhängig von dem Cyclusablauf; durch Östrininjektionen läßt sich beim kastrierten Tier die spontane Muskeltätigkeit in der alten Größenordnung wiederherstellen. Die hierzu notwendige Östrindosis ist größer als die zur Verhornung der Vaginalzellen erforderliche, aber kleiner als die Brunst-Begattungsdosis. (Skand. Arch. Physiol. **65.** 97—243. Febr. 1933. Kopenhagen, Nordisk Insulinlabor.) WADEHN.

F. G. Dietel, *Untersuchungen über das Melanophorenhormon.* II. Mitt. *Der Einfluß des Melanophorenhormons auf die Capillaren des Frosches.* (I. vgl. C. **1933.** I. 956.) Das Melanophorenhormon ist, wie die mkr. Beobachtung der Capillaren an der Schwimmhaut des Frosches zeigte, nicht nur ein Pigmenthormon, sondern auch eine capillardilatierende Substanz. Der Zwischenlappen der Froschhypophyse ist daher das dominierende Zentrum nicht nur für den Zustand der Pigmentzellen, sondern auch für den Zustand der Gefäßweite. Die nach Injektion von Gesamtextrakt aus der Hypophyse des Warmblüters zu beobachtende *Kontraktion* der Capillaren ist einem Hormon zuzuschreiben, das dem Frosch physiolog. fremd ist (Vasopressin). — Die genannte gefäßdilatierende Wrkg. ist beim Frosch sowohl den Präparaten des Melanophorenhormons aus Kaltblüter- als auch aus Warmblüterhypophyse zu eigen, so daß aus dieser Wirkgleichheit auch auf eine chem. Identität zu schließen ist. Beim Warmblüter übt das Melanophorenhormon die Gefäßwrkg. nicht mehr aus. — Injektion von Adrenalin hellt den dunkelgefärbten Frosch rasch auf, so daß wahrscheinlich ein gewisser Antagonismus zwischen Melanophorenhormon u. Adrenalin besteht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170.** 417—27. 16/5. 1933. Heidelberg, Univ.-Frauenklin.) WADEHN.

Bernhard Zondek, Helmuth Scheibler und **Walter Krabbe**, *Zur Reindarstellung des gonadotropen Hormons (Prolan).* Verss., das Prolan aus Schwangerenharn oder

aus den von ZONDEK (vgl. C. **1929**. I. 1707) früher erhaltenen Prolanpräparaten mit Hilfe von Adsorptionsmitteln in hochgereinigter Form zu erhalten, mißlangen, da eine nennenswerte Anreicherung nicht erzielt wurde. Fällung des Schwangerenharns mit Ammonsulfat oder Ammonacetat führte zu Präparaten hohen Wirksamkeitsgrades (30—40000 R.-E./g), doch waren die Ausbeuten gering. Ein Fortschritt wurde erst erzielt, als zur Fällung des Prolans Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure benutzt wurden. Für die direkte Fällung des nativen Harns kann aber nur die Phosphormolybdänsäure verwandt werden, da Phosphorwolframsäure mit dem Harnstoff des Harnes eine schwer l. Verb. eingeht. Bei der Verwendung von Phosphormolybdänsäure kann nur unzersetzter Harn verwendet werden, weil sonst Ammonphosphormolybdat gebildet wird. Der nur im Schema wiedergegebene Arbeitsgang verläuft folgendermaßen: Der Schwangerenharn (30000 R.-E. im Liter) wird mit der 4-fachen Menge A. versetzt, die Fällung (20000 R.-E./g) mit Ä. gewaschen, in H_2O gel. u. Lsg. mit Phosphormolybdänsäure versetzt. Nd. mit Baryt zerlegen, Filtrat mit CO_2 behandeln, $BaCO_3$ entfernen u. Lsg. im Vakuum einengen. Rückstand hat 300000 R.-E./g. Eine erhebliche weitere Reinigung wurde durch Anwendung der Dialyse erzielt, wobei mit Filtern verschiedenster Art — die nähere Beschaffenheit ist nicht angegeben — eine Abtrennung des Prolans von Beimengungen gelang. Es wurden so Präparate erhalten, die 1 Million Ratteneinheiten im g enthielten. Die Ausbeute ist fast quantitativ. (Biochem. Z. **258**. 102—05. 8/2. 1933. Berlin-Spandau, Städt. Krankenhaus; Geburtshilfl.-gynäkol. Abt. u. Organisches Inst. d. Techn. Hochschule Berlin.) WA.

Herbert M. Evans, Miriam E. Simpson und **Paul R. Austin**, *Über die Hypophysensubstanz, die in Kombination mit Prolan einen gesteigerten gonadotropen Effekt ergibt.* Es war früher (vgl. C. **1932**. I. 3456) aufgefunden worden, daß der Zusatz bestimmter Fraktionen von Vorderlappenextrakten zu Prolan die gonadotrope Wrkg. des Prolans steigert. Die für diesen Effekt verantwortliche Substanz im Vorderlappen ist mit dem Vorderlappensexualhormon nicht ident. Die frühere Annahme, daß das zu suchende Agens mit dem Wachstumshormon ident. sei, hat sich aber nicht bestätigt. — Es werden mehrere Verff. zur Extraktion des synergist. Faktors aus der Prähypophyse mitgeteilt. Vorderlappen vom Schaf 1 Woche in Aceton lagern lassen, Aceton täglich wechseln, Drüsen mahlen, im Vakuum trocknen. 20 g des Pulvers 18 Stdn. bei Raumtemp. mit 1000 ccm 50%ig. A., der 1% Ammoniak enthält, ausziehen. Lsg. abschleudern u. Rückstand mit 800 ccm des ammoniakal. A. erneut 8 Stdn. extrahieren. Die vereinten Fll. in 6 l A. gießen, 3—5 ccm Eg. bis zur Flockung hinzufügen, Nd. abtrennen. Ausbeute 5,7 g. In einem weiteren Arbeitsgang kann die synergist. Substanz frei von Wachstumshormon u. gonadotropem Hormon erhalten werden. 6,3 g des letzterhaltenen Pulvers in 75 ccm Ameisensäure l., 1 Stde. stehen lassen, 250 ccm Aceton unter kräftigem Rühren zugeben. Nd. abzentrifugieren, mit Aceton waschen u. trocknen; Ausbeute 6 g. Das Prod. zweimal mit je 100 ccm W. bei neutraler Rk. ausziehen, vereinte Lsgg. in 1000 ccm A. gießen, Flockung durch Zugabe einer geringen Menge gesätt. alkoh. Natriumacetatlsg. beschleunigen. Ausbeute 2 g wasserlösliches Pulver. — Eine andere Methode besteht darin, daß gefrorene, frische Prähypophysen (190 g) mit 600 ccm 1%ig. Trichloressigsäure $4^1/_2$ Stde. extrahiert werden; das Ungelöste wird nochmals mit 500 ccm derselben Säure 18 Stdn. ausgezogen. Die vereinten Lsgg. werden in 5,5 l A. gegossen u. einige ccm n. NaOH zugefügt, um Flockung zu erleichtern. Nd. isolieren u. trocknen. Ausbeute 0,8 g wasserlösliches Pulver. — Der synergist. Faktor wurde bisher stets in der Proteinfraktion aufgefunden. Er ist l. in W., fällt durch Flaviansäure, Phosphorwolframsäure u. Sulfosalicylsäure u. bei Zugabe von A. bis zur Konz. von 80% an A., wenn etwas Salz zugegen ist. Der Faktor ist in höherem Reinheitsgrad überraschend hitzebeständig, obgleich er in den Lsgg. zusammen mit Wachstumshormon in 30 Min. durch Erhitzen auf 70—80° zerstört wurde. In neutralen Lsgg. kann der Faktor ohne wesentliche Zerstörung 2 Stdn. auf 70° gehalten werden oder 30 Min. lang gekocht werden; gegen atmosphär. O_2 ist er ebenfalls sehr stabil. Der akt. Faktor war nicht ultrafiltrabel durch Membranen, die durch Auftragen von 6%ig. Kollodium auf unglasiertes Porzellan in neutraler Lsg. erhalten worden waren. (J. exp. Medicine **57**. 897—906. 1/6. 1933. New York, Rockefeller Inst. of Med. Res., Lab.; Berkeley, Univ. of California.) WADEHN.

G. Kuschinsky, *Über die Bedingungen der Sekretion des thyreotropen Hormons der Hypophyse.* Die über das thyreotrope Hormon vorliegende Literatur wird krit. zusammengefaßt. — Hypophysen von Ratten, die mit Thyroxin behandelt sind, haben am Meerschweinchen einen erheblich geringeren thyreotropen Effekt als Hypophysen

n. Ratten. Thyroxin hemmt die Sekretion des thyreotropen Hormons. Die Verabreichung von NaJ hat eine Erhöhung der Produktion u. Sekretion des thyreotropen Hormons zur Folge; daneben dürfte das J unter bestimmten Bedingungen die Kolloidresorption in der Schilddrüse hemmen. Es ist noch ungewiß, ob diese letztere Wrkg. die Schilddrüse direkt oder indirekt trifft. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170**. 510—33. 16/5. 1933. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) Wadehn.

Marion B. Sulzberger, *Das Hypophysenhormon Intermedin.* Zwei Fälle von Diabetes insipidus wurden mit *Intermedin* (Zondek) behandelt. Es war ein ausgesprochen günstiger Effekt auf den W.-Haushalt zu beobachten. (J. Amer. med. Ass. **100**. 1928—30. 17/6. 1933. New York, Montefiore Hosp. for Chronic Diseases, Dermatol. Serv.) Wadehn.

J.-M. Munoz, *Die Wirkung des Hypophysenvorderlappenextrakts auf die Lipoide des Blutes.* Wiederholte Injektion von Alkaliextrakt der Prähypophyse verursachte eine deutliche Steigerung der Fettsäuren, des Cholesterins u. der Phosphatide im Blut normaler u. thyreopriver Hunde. Exstirpation der Prähypophyse hatte eine geringe Senkung der genannten Stoffe im Blute zur Folge. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **112**. 502—04. 10/2. 1933.) Wadehn.

E. di Benedetto, *Hypophysenvorderlappenextrakt und Insulinresistenz.* Erhalten Hunde mehrere Tage hindurch Alkaliextrakt der Prähypophyse injiziert, so steigt der Blutzucker erheblich an. Wird jetzt Insulin gegeben, so sinkt der Blutzuckerspiegel ab. Er erreicht aber nicht das niedrige Niveau der n. Senkung, obgleich absolut genommen die Senkung stärker ist als sonst. Tox. Insulinsymptome traten bei den mit Vorderlappenextrakt behandelten Tieren niemals auf. Die Schilddrüse ist an diesen Vorgängen nicht beteiligt. — Nach Entfernung der Hypophyse ist die Insulinresistenz erheblich vermindert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **112**. 499—501. 10/2. 1933.) Wadehn.

B. A. Houssay, *Diabeteserregende Wirkung des Hypophysenvorderlappenextraktes.* Injektionen von Evans-Extrakt der Prähypophyse (1,5 g Frischdrüse auf 1 kg Körpergew.) bewirkten beim Hunde: Hyperglykämie, Glycosurie, Ketonurie, Steigerung des Lipoid- u. Cholesteringeh. u. des J-Geh. im Blut, der Plasmaeiweißkörper u. des Glutathions der Blutzellen u. Steigerung des Grundumsatzes. Diese Erscheinungen treten nach 3—5 Tagen der Extraktzuführung ein. Die Steigerung des Grundumsatzes u. die Jodämie sind abhängig von der Ggw. der Schilddrüse. Die Hyperglykämie, die Glycosurie u. Ketonurie treten nur bei gutgenährten Hunden auf, bei hungernden nicht; die im Hungerzustand sonst einsetzende Herabsetzung des Blutzuckers bleibt nach Extraktzuführung aus. Diese Wrkg des Extraktes geht nicht über den Pankreas oder die Schilddrüse. Es wird weiter eine Reihe von Gründen angeführt, die die Auffassung, daß die Hypophyse ein beherrschender Faktor des Kohlehydratstoffwechsels ist, stützen. (Klin. Wschr. **12**. 773—75. 20/5. 1933. Buenos Aires, Med. Fakult., Physiol. Inst.) Wadehn.

K. I. Melville, *Die Wirkung des Hypophysenhinterlappenextraktes auf den Blutdruck des normalen, nichtanästhetisierten Tieres und der Einfluß von Ephedrin auf diese Erscheinung.* Nach intravenöser Injektion eines selbst hergestellten Hypophysenextraktes sinkt beim n. nichtanästhetisierten Hunde der Blutdruck ab. Dieses Absinken des Blutdruckes kann durch Adrenalin oder Ephedrin vermindert oder aufgehoben werden. Die Blutdrucksenkung durch den Hypophysenextrakt dürfte einer Konstriktion der Coronargefäße, die durch Adrenalin oder Ephedrin aufhebbar ist, zuzuschreiben sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **47**. 355—63. März 1933. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Pharmacol.) Wadehn.

David H. Bøggild, *Weitere Versuche über die Bedeutung des Nebennierenmarkes für die Vorbeugung des Insulinshocks.* Bei Hunden, denen das Nebennierenmark entfernt ist, treten bestimmte hypoglykäm. Erscheinungen (Trägheit, Muskelerschlaffung) bereits bei einem Blutzuckergeh. ein, der bei n. Tieren noch zu keinen äußeren Symptomen führt. Der durch Insulin erniedrigte Blutzucker steigt bei Hunden mit zerstörtem Nebennierenmark auch ohne Zuführung von Glucose oder Adrenalin zu n. Werten an. (Acta med. scand. **79**. 458—66. 1933. Aarhus, Dänemark.) Wadehn.

G. Kuschinsky und **Pierre Viaud**, *Über die Wirkung des Adrenalins auf die Funktion des Skelettmuskels am nebennierenlosen Tier.* Der Gastrocnemius eines n. Meerschweinchens kann stundenlang ununterbrochen elektr. gereizt werden, ohne daß Ermüdung eintritt. Beim Gastrocnemius eines nebennierenlosen Tieres führt die Reizung zu einer in 1—4 Stdn. auftretenden Lähmung. Die intravenöse Injektion von

0,1—1 γ Adrenalin stellt die Reaktionsfähigkeit für längere Zeit (bis zu $1^1/_2$ Stdn.) wieder her; die Atmung wird ebenfalls gebessert. Die günstige Wrkg. der von Kühl hergestellten Salzsäureextrakte aus Nebennierenrinde auf den ermüdeten Skelettmuskel beruht ebenfalls auf der Ggw. von Adrenalin. Es scheint so, als wenn die von Swingle u. Pfiffner hergestellten Nebennierenrindenauszüge eine Wirkungssteigerung durch das in ihnen vorhandene Adrenalin erfahren. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170.** 492—99. 16/5. 1933. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) Wadehn.

Tournade, *Über die zentrale vasodilatorische Wirkung des Adrenalins.* (Vgl. C. **1932.** II. 1193.) Auf Grund besonders gestalteter Vers.-Anordnungen am Hunde gelang es, wahrscheinlich zu machen, daß die „zentrale" vasodilator. Wrkg. des Adrenalins auf einer Hemmung der Vasokonstriktoren beruht. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [5] **13.** 271—87. 1933.) Wadehn.

Raymond-Hamet, *Die Wirkung der Cocainisierung auf die blutdrucksenkende Wirkung von Grenzdosen von β-Methyladrenalin.* Es wurde gefunden, daß die Cocainisierung nicht nur die blutdrucksteigernde Wrkg. größerer u. mittlerer Dosen von Adrenalin u. β-Methyladrenalin erhöht, sondern auch die blutdrucksenkende Wrkg. kleiner Gaben von β-Methyladrenalin stärker zur Ausprägung bringt. Diese Erscheinungen dürften in der Hemmung der den arteriellen Druck regulierenden Mechanismen durch Cocain begründet sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **112.** 452—53. 10/2. 1933.) Wadehn.

Otto Kuhn, *Über morphogenetische Schilddrüsenhormonwirkungen in frühen Entwicklungsstadien.* W.-Larven u. Uteruslarven des Feuersalamanders wurden in verschiedenem Zustand der Entw. mit Thyroxin oder mit thyreotropem Hormon (Schering) injiziert. Die auftretenden Metamorphoseerscheinungen wurden beobachtet. Die einzelnen Organe erwerben ihre Rk.-Bereitschaft auf Schilddrüsenhormonreize zu verschiedenen Zeiten; Kiemen, Epidermis, Leydigsche Zellen reagieren schon im Dottersackstadium, während die mesodermale Pigmentierung erst auf einem späten, geburtsreifen Stadium oder nach längerem W.-Aufenthalt anspricht. — Die Injektion von thyreotropem Hormon hat stets den Abbau von Kolloid in der Schilddrüse zur Folge; bei sehr jungen Entw.-Stadien ist weiter nur ein Zurückbleiben in der Körpergröße erkennbar; bei älteren Larven ist die Rk. der Erfolgsorgane auf das unter Einw. des thyreotropen Hormons von der Schilddrüse abgegebene Thyroxin histolog. nachweisbar. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. **1933.** 13—35.) Wadehn.

Olive Hoffman und **F. Gudernatsch**, *Über den ursächlichen Einfluß von Dijodtyrosin plus gewisser anderer Aminosäuren auf die Entwicklung (Differenzierung) von Tieren.* Es ist unternommen worden, Beziehungen aufzuweisen, die zwischen chem. geklärten Hormonen u. diesen nahestehenden, strukturell verwandten Verbb. bestehen, die auch normalerweise im Organismus vorhanden sind. Als geeignetes Objekt erwies sich das Studium der Fortentw. von Kaulquappen bei der Einw. von Dijodtyrosin (bzw. Thyroxin), wobei dann das Hormon durch Aminosäuren z. T. ersetzt wurde. In den mit aromat. Ringen versehenen Eiweißbausteinen *Phenylalanin, Tyrosin* u. *Tryptophan* wurden Verbb. gefunden, die auf die Entw. der Kaulquappen einen gewissen Einfluß hatten, der qualitativ durchaus dem des Dijodtyrosins vergleichbar war, wenn er auch in quantitativer Hinsicht viel geringer ausfiel. Vff. unterscheiden solche Aminosäuren, die die Weiterentw. der Tiere fördern (*Differentiations-acids*) wie die drei eben genannten Verbb., u. solche, die keinen Einfluß darauf haben, wie *Glykokoll, Arginin* u. *Cystin. Alanin*, von dem sich Phenylalanin, Tyrosin u. Tryptophan sowie die jodhaltigen Schilddrüsenprodd. Dijodtyrosin u. Thyroxin genet. ableiten lassen, nimmt eine Mittelstellung ein. Was den Grad der Wirksamkeit in bezug auf die Differenzierung der Tiere anbelangt, so läßt sich eine Reihe aufstellen; von Alanin über Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Dijodtyrosin zu Thyroxin vergrößert sich die Wirksamkeit parallel mit steigendem Mol.-Gew. u. Jodgeh. sowie ansteigender Komplexität der Moll. Es konnte ferner bei der Verwendung von Gemischen festgestellt werden, daß Dijodtyrosin z. T. durch die genannten fördernden Aminosäuren ersetzbar ist, u. zwar wiederum um so besser, je höher die zugesetzte Verb. in der genannten Reihe steht. Alle wirksamen Aminosäuren sind aromat. Natur u. haben möglicherweise in ihren Moll. eine besondere Atomanordnung, die für ihre positiven Eigg. Vorbedingung ist. — In einer anderen Reihe von Verss. wird gezeigt, daß Arginin, Lysin u. Cystin das Wachstum fördern u. erleichtern. Da bisher jedoch über die chem. Natur von Wachstumshormonen nichts bekannt ist, können ähnliche Verhältnisse wie bei den Schilddrüsenhormonen nicht

aufgezeigt werden. (Endocrinology **17**. 239—49. Mai/Juni 1933. New York, Washington Square Coll., Univ.) Heyns.

F. Silberstein, F. Gottdenker und **A. Glaser**, *Über den Einfluß der Schilddrüse auf den Fettstoffwechsel.* Die lipämische Kurve wurde bei fastenden Katzen nach peroraler Gabe von 50 g Olivenöl festgestellt; das Maximum liegt in der 2—4. Stde. nach der Gabe. Ganz anders verhält sich das Blutfett, wenn vor dem Olivenöl *Jodgorgon*-Promonta (entsprechend 0,2 g Dijodtyrosin) intravenös injiziert wurde. Die hyperlipäm. Rk. ist gegenüber der Norm wesentlich verlängert u. gesteigert; es kommt zum Teil zu exorbitant hohen Fettwerten. Die Gründe für dieses Verh. sind noch unklar. — Eigenartiger Weise hatte krystallisiertes *Dijodtyrosin*-Hoffmann-La Roche den bei Jodgorgon beobachteten Effekt nicht. (Klin. Wschr. **12**. 788—89. 20/5. 1933. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. exper. Pathol. u. S. Canning Child-Spital.) Wad.

R. F. Farquharson, *Diagnose und Behandlung bei Störungen der Nebenschilddrüsenfunktion.* Die Diagnose von Zuständen, die auf Unterfunktion der Nebenschilddrüsen (Tetanie) u. auf Überfunktion (Osteitis fibrosa cystica u. a.) dieser Drüsen beruhen u. die zweckmäßigen therapeut. Maßnahmen werden geschildert. (Canad. med. Ass. J. **28**. 629—36. Juni 1933. Toronto, Univ., Dep. of Med. u. General Hosp.) Wadehn.

James H. Jones, *Die Beziehung der Nebenschilddrüsen zur Toxizität des bestrahlten Ergosterins.* Bei Ratten, denen die Nebenschilddrüsen entfernt worden waren, treten die Vergiftungserscheinungen nach Zuführung von bestrahltem Ergosterin ebenso rasch u. nach den gleichen Dosen auf wie bei n. Tieren; auch das Auftreten der Hypercalcämie wird in keiner Richtung verändert. — Die Toxizität des bestrahlten Ergosterins beruht also nicht auf einer Reizung der Nebenschilddrüsen zu erhöhter Aktivität. (J. biol. Chemistry **100**. 343—48. März 1933. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) Wadehn.

G. H. Colt und **A. Lyall**, *Über einen mit Parathormon behandelten Fall von Osteitis deformans.* Der Knochenbruch einer an Osteitis deformans leidenden Frau heilte unter Parathormonbehandlung gut ab. (Brit. med. J. **1933**. II. 10—11. 1/7. Aberdeen, Royal Infirmary u. Univ.) Wadehn.

A. M. Fisher und **D. A. Scott**, *Versuch einer peptischen Synthese von Insulin.* In derselben Weise wie es gelingt, aus dem pept. Hydrolysat von Albumin durch Pepsin das Albumin-Plastestein zu synthetisieren, gelingt es, aus dem pept. Hydrolysat des Insulins ein Insulin-Plastestein herzustellen. Z. B. 0,5 g krystall. Insulin + 16,7 ccm W. bei p_H = 1,8 mit 13 mg krystall. Pepsin in 0,8 ccm W. ansetzen u. bei 37° 2 Stdn. belassen; danach sind 99% der Aktivität zerstört. Lsg. auf p_H = 4 bringen, mit CO_2-Schnee einfrieren u. im Vakuum zur Trockne bringen über konz. H_2SO_4. Zum Rückstand 8,2 mg krystall. Pepsin u. W. zu insgesamt 1,7 ccm, 2 Tropfen $CHCl_3$ hinzufügen u. 99 Stdn. bei 37° halten. Das Insulin-Plastestein war biolog. nie aktiv, gleichgültig, ob von krystallisierten Präparaten ausgegangen wurde oder nicht. Insulin-Plastestein krystallisierte nicht; es ist l. in verd. Säuren u. Alkalien, isoelektr. Punkt bei p_H = 5,0. — Insulin wird durch Pepsin bei p_H = 4,0 nicht zerstört. (J. gen. Physiol. **16**. 741—55. 20/5. 1933. Toronto, Univ., Connaught Labor.) Wadehn.

Niels A. Nielsen, *Über die Reinheit verschiedener Insulinpräparate.* Krystallisiertes Insulin ruft weder primäre Hyperglykämie hervor, noch wirkt es glykogenolyt. an der perfundierten Leber. Die Reinheit von Insulinpraparaten läßt sich also darin prüfen, ob sie die genannten Effekte auslösen oder nicht; die zuletzt genannte Rk. ist die wesentlich empfindlichere. — Aus verschiedenen Betrachtungen heraus wird angenommen, daß das Pankreashormon mit dem krystallisierten Insulin nicht ident. sei, sondern nur einen Teil von ihm ausmache. (Skand. Arch. Physiol. **65**. 305—10. Febr. 1933. Kopenhagen, Univ., Med. Klin. A u. Med. physiol. Inst.) Wadehn.

Fritz Winter, *Über den Einfluß des Insulins auf den Wasserstoffwechsel des Gesunden und Diabetikers.* Nach subcutaner Insulininjektion tritt beim Gesunden eine Bluteindickung auf. Beim mit Insulin dauernd behandelten Diabetiker besteht für gewöhnlich Bluteindickung, die aber geringer ist, als beim Normalen nach einmaliger Insulininjektion. (Acta med. scand. **80**. 136—53. 27/6. 1933. Rostock, Med. Univ.-Klin.) Wadehn.

Fr. Wilhelm Krzywanek und **Hanns Brüggemann**, *Zur Frage des Blutzuckerspiegels beim Wiederkäuer.* Glucosebelastungsverss. an 3 Schafen ergaben, daß der Blutzucker des kleinen Wiederkäuers nicht so eindeutig beeinflußt wird wie bei Tieren mit einfachem Magen. Auch bei direkter Einführung des Zuckers in den Labmagen scheint jener zum größten Teil vergoren u. als solcher nicht resorbiert zu werden. Der

Zusammenhang mit dem Milchsäurespiegel des Blutes wird noch untersucht werden. (Biochem. Z. **261**. 170—75. 20/5. 1933. Leipzig, Univ., Veterinär-physiol. Inst.) SCHWAI.

E. Altenburger, *Über die Einwirkung des Padutins auf den Blutzuckerspiegel des gesunden Menschen.* Nach intramuskulärer Injektion von 2—8 Einheiten Padutin kommt es beim stoffwechselgesunden Menschen zum Absinken des Blutzuckers — z. B. auf 64 mg-%. Die alimentäre Hyperglykämie nach Belastung mit Glucose wird erheblich verringert; die sekundäre, hypoglykäm. Phase wird verstärkt u. zwar gelegentlich so kräftig, daß es zu hypoglykäm. Zuständen kommen kann. (Klin. Wschr. **12**. 789—91. 20/5. 1933. Breslau, Städt. WENZEL HANCKE-Krankenh., Innere Abt.) WADEHN.

K. Klinke und **K. Ballowitz**, *Gerinnungsstudien.* V. Mitt. *Der isoelektrische Punkt des Fibrins.* (IV. vgl. C. **1931**. II. 3021.) Vff. fanden nach der Methode der Kolloidpufferung den isoelektr. Punkt des *Fibrinogens* mit $p_H = 4,4$ (4,29—4,54) u. den des *Fibrins* mit $p_H = 5,23$—5,66. Fibrinogen u. Fibrin sind demnach kolloidchem. verschiedene Körper. *Thrombinfibrin* u. *Hitzefibrin* haben fast die gleichen isoelektr. Punkte. Reinstes Fibrin löst sich in 0,05 n. Alkalilsgg. zu ungefähr 0,8—1,2 g/l, Hitzefibrin zu 2,0—2,5 g/l. Die spezif. Trübung von Fibrinogen u. Fibrin ist verschieden. (Z. ges. exp. Med. **84**. 224—29. 1932. Breslau, Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

Albert S. Gordon, *Untersuchungen über die Beschleunigung und Hemmung der Hämolyse.* III. *Die Wirkung einwertiger Kationen auf die Saponinhämolyse.* (II. vgl. C. **1931**. I. 3137.) Die Saponinhämolyse wird durch einwertige Kationen je nach deren Konz., der Verd. des Saponins, der Art der verwendeten Erythrocyten verscheiden beeinflußt: Bei menschlichen Erythrocyten beschleunigt K, Li, Rb, hemmt Cs, wenn diese Na ersetzen. Bei Rindererythrocyten ist der Effekt anders, da bei ihnen je nach Konz. des Elektrolyten Hemmung oder Beschleunigung erfolgt. — Bei menschlichen Erythrocyten ist der Antagonismus von Cs u. Rb deutlich. Die Gleichung von PONDER u. YEAGER (C. **1928**. II. 1228; Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. **106**. 507) gibt den Verlauf der Zeit-Konz.-Kurven für verschiedene Mengen von Elektrolyten gut wieder. — Die Wrkg. ist sicher sehr komplex. (Quart. J. exp. Physiol. **22**. 383—97. 19/6. 1933. New York, Washington Square Coll.) F. MÜLLER.

Albert S. Gordon, *Untersuchung über die Beschleunigung und Hemmung der Hämolyse.* IV. *Die Wirkung der anfangs herrschenden p_H auf die Hämolyse durch Saponin, Taurocholat und Glykocholat.* (III. vgl. vorst. Ref.) Auf das System: Erythrocyten, *Saponin* oder *Natriumtaurocholat* oder *Natriumglykocholat* als Lysin wirkt die p_H folgendermaßen: Bei $p_H = <6,0$ wird die Hämolyse beschleunigt mit steigender Säurekonzz. Eine Ausnahme macht Hämolyse durch hohe Konzz. von *taurocholsaurem Na*, bei denen bis $p_H = 4,5$ die Hämolyse verlangsamt, ab $p_H = 4,5$ beschleunigt wird. — Bei $p_H = >6,0$ erfolgt immer Hemmung der Hämolyse. Das Maximum derselben liegt für Saponin bei $p_H = 9,0$—10,0, für die gallensauren Salze bei $p_H = 8,0$. — Hohe Konzz. von Säuren oder Alkalien bewirken immer Beschleunigung der Hämolyse. — In mittleren Konzz. beeinflußt der Wechsel der p_H in erster Linie das Lysin, in hohen Konzz. die Erythrocyten. (Quart. J. exp. Physiol. **22**. 399—409. 16/6. 1933.) F. MÜLLER.

H. Spemann, **F. G. Fischer** und **Else Wehmeier**, *Fortgesetzte Versuche zur Analyse der Induktionsmittel in der Embryonalentwicklung.* Es handelt sich um die Ermittlung der stofflichen Faktoren, der „Induktionsstoffe", die im Amphibienkeim die Induktion der Medullarplatte bedingen. — Die Behandlung der oberen Urmundlippe mit A., Aceton, Eg., Ä. beseitigt die Induktionsfähigkeit dieses Induktors nicht. Vor der Implantation wurde das Reagens, mit dem behandelt worden war, durch lang anhaltendes Waschen mit W. entfernt. — Überraschenderweise gelingt es, durch bestimmte Maßnahmen Nichtinduktoren in Induktoren umzuwandeln. So erhalten Nichtinduktoren durch Eintrocknen oder durch Behandlung mit Aceton oder A. die Induktionsfähigkeit. So induzieren Entoderm u. Ektoderm, die normalerweise nicht induzieren, nach der genannten Behandlung typ. Medullarplatten u. Medullarrohre. — Eine allgemeine physikal. Beschaffenheit z. B. die Konsistenz der Unterlagerung gibt aber den Induktionsreiz n i c h t ab, wie Verss. mit Fremdkörpern verschiedener Konsistenz (Hühnerei, Agar-Agar) ergaben. — Es ist anzunehmen, daß ein spezif. Faktor (Induktionsstoff), der in den Induktoren bereits wirkungsbereit vorhanden ist u. in den Nichtinduktoren durch die Behandlung erst entsteht oder frei gemacht wird, als ursächliches Agens der Induktionswrkg. anzusehen ist. Der Induktionsstoff blieb erhalten bei Einw. von Aceton (4 Tage), Eg. ($1^1/_2$ Stde.), A. (27 Stdn.), Ä. ($4^1/_2$ Stde.)

auf den Induktor. Die Induktionsfähigkeit wurde bei den mit Aceton vorbehandelten u. dann getrockneten Induktorimplantaten z. B. der Gastrula bei Erhitzen auf 90° über 15 Min. nicht geschädigt. 5 Min. langes Kochen in W. zerstört die Induktionsfähigkeit. Mit Aceton vorbehandelte, ungefurchte Eier von Triton taeniatus lösen sich in 20%ig. Ammonacetatlsg. Aus der von Zellbestandteilen völlig befreiten Lsg. ergibt Zugabe von A. eine Fällung, die deutliche Induktionswrkg. aufweist. Der Induktionsstoff diffundiert in Agar oder Gelatine nur sehr langsam oder überhaupt nicht. Bei der Autolyse wird der Induktionsstoff zerstört. — Die Tatsache, daß Nichtinduktoren durch verschiedene Behandlungsweise die Induktionsfähigkeit erhalten, kann dadurch erklärt werden, daß durch die Behandlung der Induktionsstoff erst entsteht oder, was wahrscheinlicher ist, er von einem Hemmungsstoff befreit wird. Dieser Hemmungsstoff ist nach den vorliegenden Tatsachen thermostabil, l. in A., Aceton u. h. W. u. müßte sich in den Acetonlsgg., die bei der Umwandlung der Nichtinduktoren in Induktoren mit Hilfe von Aceton entstehen, nachweisen lassen. (Naturwiss. **21.** 505—06. 7/7. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Zoolog. u. Chem. Inst.) WADEHN.

F. G. Fischer und **Else Wehmeier**, *Zur Kenntnis der Induktionsmittel in der Embryonalentwicklung.* Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der „Induktionsstoff" mit Glykogen ident. sei. Implantate aus einer glykogenhaltigen Gelatinegallerte bewirken eine sehr deutliche u. regelmäßige Bldg. von Medullarplatten; Implantate der Gelatinegallerte ohne Glykogen haben diese Wrkg. nicht. Die bisher ermittelten chem. Eigg. des „Induktionsstoffes" stimmen mit den Eigg. des Glykogens überein. Es ist vielleicht anzunehmen, daß die Wrkg. des glykogenhaltigen Implantats auf das überlagernde Ektoderm durch eine an der Berührungsfläche stattfindende Glykolyse zustande kommt. Die Induktionsfähigkeit bestimmter Keimbezirke könnte vielleicht durch ihren, gegenüber anderen Bezirken erhöhten Glykogengeh. u. die aus ihm folgende erhöhte Glykolyse erklärt werden. Ob außer dem Glykogen noch andere Stoffe Induktionsfähigkeit besitzen, ist noch zu untersuchen. (Naturwiss. **21.** 518. 7/7. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Zoolog. u. chem. Inst.) WADEHN.

Sakae Kagiyama, *Über die geschlechtlichen Unterschiede des Oxydations- und Reduktionsvermögens in den Geweben.* 4. Mitt. *Über die geschlechtlichen Unterschiede des Oxydations- und Reduktionsvermögens in den Geweben des Hühnerembryos.* (Vgl. C. **1933.** I. 949.) Vom 13. Bruttage an ist das Oxydationsvermögen beim männlichen Hühnerembryo (Methode von VERNON) größer als beim weiblichen Hühnerembryo; das Umgekehrte ist der Fall beim Reduktionsvermögen (Methode von AHLGREN). Beim Herzen ist das betreffende Verh. stärker ausgeprägt als beim Gehirn. Vom 10. Bruttage an steigt das Körpergewicht der Embryonen stark u. vom 12. Bruttage an beginnt sich ein Vorsprung des männlichen Embryonen bemerkbar zu machen. (J. Biochemistry **17.** 135—45. Jan. 1933. Nagasaki, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

Theodore C. Byerly, Harry W. Titus und **N. R. Ellis**, *Wirkung der Diät auf die Eizusammensetzung.* II. *Sterblichkeit von Embryonen in Eiern von Hennen, die Kostsätze mit Proteinergänzungen von verschiedenem Ursprung erhielten.* (I. vgl. C. **1933.** I. 3641.) Ergänzung einer Diät aus verschiedenen Cerealienprodd. mit Alfalfablättermehl, Mineralstoffen u. Lebertran, führte zu bedeutend größerer Embryonensterblichkeit in der zweiten Bebrütungswoche als Diätergänzung mit Proteinkonzentraten von tier. Ursprung. Weizen, gemahlene Sojabohnen, Baumwollsaatmehl u. verschiedene in der Flamme getrocknete Fischmehle zeigen Mangel an der für brutkräftige Eier erforderlichen Substanz. Da vakuumgetrocknete Fischmehle, dampfgetrocknetes Krabbenmehl, Buttermilch, Fleischmehl die Embryonensterblichkeit nicht hervorrufen, scheint der Mangel auf einen bei starker Hitze zerstörbaren Faktor, vermutlich Vitamin G, zu beruhen. (J. Nutrit. **6.** 225—42. Mai 1933. Beltsville, Maryland, Office of Poultry Investigations.) GROSZFELD.

N. R. Ellis, David Miller, Harry W. Titus und **Theodore C. Byerly**, *Wirkung der Diät auf die Eizusammensetzung.* III. *Der Zusammenhang der Diät mit dem Gehalt von Eiern an Vitamin B und Vitamin G zusammen mit Beobachtungen über den Vitamin-A-Gehalt.* (II. vgl. vorst. Ref.) Eidotter nach Fütterung einer Diät mit angemessenem Vitamin-B-Komplex enthalten relativ mehr Vitamin B als G, während das Gesamtei weniger Vitamin B als G aufwies. Eier nach Grunddiät aus Mais, Fleischmehl, Mineralstoffen u. Lebertran enthielten $^1/_3$—$^1/_2$-mal mehr Vitamin B, als nach derselben Grunddiät mit Reiskleie oder poliertem Reis oder nach Normaldiät aus gemahlenen Weizenkörnern u. Mühlenabfall (mill feeds) mit oder ohne Proteinergänzungen. Die Schwankungen im Vitamin-G-Geh. waren weniger ausgesprochen. 2 ccm Ei bewirkten wöchent-

liches Rattenwachstum von 3,8—7,9 g. In einigen Fällen war der Vitamin-B-Geh. gleich oder größer als der an G. Der Vitamin-A-Geh. der Eier blieb auf hohem Stand bei Zufütterung von Lebertran, auch bei vitamin-B-armer Grunddiät mit Mangel an gelben, Vitamin A gewöhnlich begleitenden, Pigmenten. Die Variation an genannten Vitaminen zeigt wenig Einfluß auf die Schlupffähigkeit der Eier. (J. Nutrit. **6**. 243—62. Mai 1933.) GROSZFELD.

Maurice Tramasure, *Ein Vergleich der Wirksamkeit der natürlichen und künstlichen Vitamine.* Kennzeichnung der gegenwärtigen chem.-physiolog. Kenntnisse über die Vitamine. Die Dosierungsfragen (Vitamine A u. D). Bericht über klin. Verss. anderer Autoren. Die Verwendung von Lebertran wird befürwortet. (J. Pharmac. Belgique **15**. 407—10. 423—26. 11/6. 1933. Brüssel.) SCHWAIBOLD.

H. J. Jusatz, *Experimentelle Untersuchungen über den Synergismus der Vitamine.* Verss. an Kaninchen mit vitaminarmer, sonst vollständiger Nahrung. Experimentelle D-Hypervitaminose durch bestrahltes Ergosterin war durch Zulagen von B-Präparaten auf Grund deren B-Geh. derart beeinflußbar, daß eine mehr oder weniger starke Abschwächung der D-Hypervitaminose eintrat. Zulagen eines A-Präparates hatten keinen Einfluß. Das Krankheitsbild einer A-Avitaminose kann neben demjenigen einer D-Hypervitaminose voll in Erscheinung treten. Fehlen des Vitamins scheint den Ablauf der letzteren ungünstig zu beeinflussen. Zufuhr von Vitamin A hatte keinen Einfluß auf die Blutkatalase, Vitamin B erhöhte den Katalaseindex, durch bestrahltes Ergosterin tritt eine starke Erhöhung des Katalasegeh. ein, der im Stadium der Hypervitaminose wieder beträchtlich absinkt. Bei fortgeschrittener D-Hypervitaminose ist die Antikörperbldg. stark verzögert u. gehemmt, die Hälfte der Tiere konnte die Immunisierung mit n. Pferdeserum nicht mehr vertragen. Der Höchsttiter im Serum hypervitaminot. Tiere erreichte nur $^1/_{10}$ des Titers n. Tiere. (Z. ges. exp. Med. **87**. 529—44. 6/3. 1933. Marburg, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

Th. Hart de Ruyter, *Veränderungen im Blutbild bei Mangel an Vitamin A.* Im Verlauf von A-Vitaminose trat bei nicht mit Bartonella muris ratti infizierten Ratten keine erhebliche, bei damit latent infizierten, nicht splenektomierten eine tödlich verlaufende hyperchrome Anaemie auf. Die Anaemie ist wahrscheinlich durch die Bartonellen verursacht u. hängt mit der starken Atrophie des ganzen lymphoiden Systems (starke Verkleinerung von Milz u. Thymus) zusammen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **77**. II. 2672—79. 16/6. 1933. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

Th. Moll, O. Dalmer, P. v. Dobeneck, G. Domagk und **F. Laquer**, *Über das Vitamin A-Konzentrat „Vogan", zugleich ein Beitrag zur Wertbestimmung von Vitamin A.* Ausführliche Beschreibung der schon früher referierten Unterss. (vgl. C. **1933**. I. 3211). Die Heilung von Kolpokeratose hat sich als weiteres Kriterium für die Auswertung von Vitamin A-Präparaten bewährt. Ohne ein genaueres Ergebnis zu liefern, läßt sich damit die Prüfungsdauer wesentlich abkürzen. — Das Verhältnis der bei der Ratte ermittelten A-Einheit zu der bei Mäusen giftig wirkenden Grenzdosis an Ratteneinheiten ergibt den therapeut. Index. Die Ermittlung dieses Index ist zur Wertbeurteilung von Vitamin A-Konzentraten unerläßlich. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170**. 176—207. 24/4. 1933. Merck, Darmstadt; I. G. Farbenindustrie, Elberfeld.) SCHWAIBOLD.

G. S. Fraps und **Ray Treichler**, *Wirkung der Aufbewahrung auf Vitamin A in getrockneten Nahrungsmitteln.* Gemessen nach dem SHERMAN-MUNSELL-Verf. betrugen die Verluste verschiedener pflanzlicher Trockenpulver an Vitamin A 50—80% in 9 bis 19 Monaten, Trockenmilchpulver in 9 Monaten 60%, Gelbmais in 6 Monaten 30 bis 50%. Mahlen des Mais vor der Aufbewahrung scheint den Vitaminverlust nicht merklich zu erhöhen. (Ind. Engng. Chem. **25**. 465—66. April 1933. Texas, Agric. u. Mechan. Coll. of Texas.) GROSZFELD.

H. H. Mitchell, *Über eine Anwendung des paarweisen Fütterungsverfahrens für die quantitative Bestimmung des relativen Vitamin-B-Gehaltes von Lebensmitteln und künstlichen Konzentraten.* In dem angegebenen Fütterungsverf. werden alle das Wachstum beeinflussenden Faktoren berücksichtigt, indem vor allem gleiche Mengen desselben Futtergemisches an Vers.- u. Kontrolltiere verabreicht werden, wobei erstere ausreichende Mengen B-Komplex (Extrakt) erhalten, letztere wechselnde Mengen der zu untersuchenden Substanz in % des Gesamtfutters, indem der Geh. der zugesetzten Prodd. an Nährstoffen (Kohlehydrate u. a.) entsprechend berücksichtigt u. in Rechnung gestellt wird. Für einen Vers. werden mindestens 4 Paare von Ratten benötigt, die gleichen Geschlechts u. jeweils aus dem gleichen Wurf sein sollen. Der B-Geh. eines

Prod. wird in der Weise angegeben, daß bestimmt wird, wieviel % davon das Futter enthalten muß, um maximales Wachstum zu bewirken. Diese Zahlen sind für Mais 40—45, für Weizen 50—55%. Es ergab sich weiter, daß offenbar bei höherem Proteingeh. des Futters der B-Bedarf geringer wird. Bei sehr B-armen Prodd. müssen Extrakte hergestellt werden. Bei dem angegebenen Futtergemisch reichten 6% Trockenhefe als B-Träger für maximales Wachstum aus. Durch höhere Dosen von B wurde die Freßlust gesteigert, ohne entsprechende Wrkg. auf das Wachstum. (Amer. J. Physiol. **104**. 594—607. 1/6. 1933. Urbana, Univ., Div. Animal Nutrit.) SCHWAIBOLD.

O. F. Garrett und **H. H. Mitchell**, *Über eine Anwendung des paarweisen Fütterungsverfahrens für die quantitative Bestimmung des relativen Vitamin-A-Gehaltes von Lebensmitteln und künstlichen Konzentraten.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Fütterung u. Auswertung wird in ähnlicher Weise vorgenommen, wie in vorst. Ref. angegeben ist. Die Vers.-Tiere werden jedoch in der Weise gezüchtet, daß deren Muttertiere während der Tragzeit als einzige Vitamin-A-Quelle 1% Lebertran zum Futter erhalten, während der Zeit des Säugens aber kein A mehr erhalten. Auf diese Weise werden an A verarmte Jungtiere erhalten, mit denen die A-Best. ausgeführt werden kann. Von einem selbst hergestellten Butterfett waren 4—4,5% im Futter als alleinige A-Quelle ausreichend für maximales Wachstum. (Amer. J. Physiol. **104**. 608—14. 1/6. 1933.) SCHWAIBOLD.

A. Lüttringhaus, *Einiges über das Vitamin C.* Kurzer Bericht über die Chemie des Vitamins C u. über dessen physiol. Bedeutung. (Chemiker-Ztg. **57**. 513—14. 1/7. 1933. Heidelberg.) CORTE.

Akop Iohannissian und **Hratschja Buniatian**, *Vitamin C und sein Vorkommen in den Weintraubensorten Eriwans.* Ausführungen über den Chemismus des Vitamins C u. die Wirkungsweise der BESSONOWschen Rk., über die Unterss. angestellt wurden zur Feststellung der Substanzen, die dabei eine positive Rk. geben. Durch Unterss. mit dieser Rk. u. Verss. an Meerschweinchen wurde in allen untersuchten Sorten Vitamin C gefunden, am meisten in Orthyzi-Djilari, Muskat, Chardji u. Chatschabasch. Dickhäutige, fleischige Sorten enthalten mehr Vitamin als dünnhäutige, wasserreichere weniger. Jede Sorte enthält in den Anfangsstadien der Reife mehr Vitamin C bei gleichzeitigem höheren Säuregehalt. (Bull. Inst. Sci. R. S. S. d'Arménie Nr. **1**. 231—34. 1931. Armenien, Inst. d. Wissenschaften, Med. Inst. [Orig.: armenisch, Auszug: deutsch].) SCHWAIBOLD.

R. Saito, *Vitamin-C-Gehalt in Konserven von Satsumaorangen (Citrus unshiu, Marc.).* Vorl. Mitt. Die Konserven enthielten etwa $^1/_3$ des Vitamin-C-Geh. von frischem Citronen- oder Orangensaft, frische Früchte etwa $^3/_8$ davon, 4—5 ccm Unshiusaft heilen Meerschweinchen vom Skorbut. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**. 28—31. Jan./März 1933 [Orig.: engl.].) GROSZFELD.

T. W. Birch und **W. J. Dann**, *Bestimmung und Verteilung von Ascorbinsäure (Vitamin C) und Glutathion in tierischen Geweben.* Bei der jodometr. Glutathionbest. werden stets zu hohe Werte gefunden, wie schon MASON u. BIERICH feststellten. Vff. wenden die TILLMANSsche Titration mit Dichlorphenolindophenol zur Best. event. vorhandener *Ascorbinsäure* an u. finden, daß im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung die Ascorbinsäure in erheblichen Mengen in tier. Geweben vorkommt, so daß 12—43% des Jodtiters auf sie zurückzuführen sind. Zahlen werden mitgeteilt für Leber, Blut, Muskeln, Niere u. Augenlinse von Ratte, Schaf, Schwein, Kaninchen u. Meerschweinchen, sowie Nebennierenrinde von Ochsen (77% des Jodtiters sind Ascorbinsäure). — Das gleichzeitige Vork. von Glutathion u. Ascorbinsäure legt die Arbeitshypothese nahe, daß sie in einem Oxydationssystem der tier. Zelle als Kupplungspartner wirksam sind. (Nature, London **131**. 469—70. 1/4. 1933. Cambridge, Ernährungs-Lab. d. Univ.) ERLBACH.

P. Karrer, **H. Salomon** und **K. Schöpp**, *Konstitution der Dehydroascorbinsäure.* Die durch Einw. von Cu-Acetatlsg. auf *Ascorbinsäure* entstehende *Dehydroascorbinsäure*, $C_6H_6O_6$ (vgl. C. **1933**. I. 2576) enthält zwei nach ZEREWITINOFF nachweisbare, freie OH-Gruppen. Das Enolhydroxyl, auf dem die reduzierenden Eigg. der *Ascorbinsäure* beruhen, ist bei der Oxydation zerstört worden. Nach Vff. ist *Dehydroascorbinsäure* wahrscheinlich ein inneres *Peroxyd.* Oxydation der *Ascorbinsäure* führt also nicht zur Bldg. einer neuen OH-Gruppe, wie MICHEEL u. KRAFT (C. **1933**. I. 1965) angenommen haben. (Nature, London **131**. 800. 3/6. 1933. Zürich, Univ.) CORTE.

H. J. Vonk, **P. A. Roelofsen** und **C. Romijn**, *Der Einfluß von Galle bei der Trypsinverdauung in vitro.* (Vgl. C. **1929**. II. 1175. 2901.) Bei schwach sauerer Rk. wird die Wrkg. von Pankreastrypsin auf Fibrin, Rindfleisch u. Hechtfleisch durch

höhere Konzz. von Galle u. von $K_4Fe(CN)_6$ gefördert, bei schwach alkal. Rk. (p_H 8—8,7) dagegen gehemmt. Bei etwa neutraler Rk. (p_H 7,2—7,5) findet weder Aktivierung noch Hemmung statt. — Mehr [für $K_4Fe(CN)_6$] oder weniger (für Galle) parallel mit diesen Erscheinungen besteht ein quellungsfördernder bzw. quellungshemmender Einfluß der gleichartigen Konzz. dieser Stoffe auf die Substrate bei den entsprechenden p_H-Werten. Bei ungefähr neutraler Rk. üben die Stoffe keinen Einfluß auf die Quellung aus. — Diese Erscheinungen werden im sauren Gebiet erklärt durch die Verstärkung der negativen Ladung, welche die entsprechenden Stoffe auf die Substrate ausüben. Für die Galle muß aber neben dem Einfluß auf das Substrat eine ausgesprochene Wrkg. auf das Enzym selbst angenommen werden. — Bemerkt wird, daß die Aktivierung bei schwach sauerer Rk. nur bei höheren Konzz. der Galle beobachtet wird; wird die Verdünnung der Galle im Verdauungsgemisch größer als 1 : 25 bis 1 : 20, so fehlt die Aktivierung. Möglicherweise liegt hierin eine Kompensation eines ungünstigen p_H-Einflusses, wenn das p_H des Darminhaltes niedriger als 7 wird. Jedenfalls ist es bei Berechnung der Mengen des Darminhaltes keineswegs unwahrscheinlich, daß bei der Verdauung im Darm die Galle genügend konz. ist, um die Eiweißverdauung zu aktivieren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218**. 33—51. 23/6. 1933. Utrecht, Reichsuniv.) HESSE.

L. E. Bayliss, Phyllis M. Tookey Kerridge und **Dorothy S. Russell**, *Die Eiweißausscheidung durch die Säugerniere.* Die Eiweißausscheidung durch die Säugerniere zeigt eine gewisse Spezifität: Gewisse Proteine werden ausgeschieden, andere nicht. Die Ausscheidbarkeit scheint nicht vom chem. Bau oder biol. Ursprung abzuhängen, sondern vom Molekulargewicht: Nur Proteine, deren Mol.-Gew. kleiner als 70 000 ist, werden ausgeschieden, wobei histolog. Unterss. ergaben, daß derartige Proteine excernierende Nieren keinerlei Schädigungen aufwiesen. Ort der Ausscheidung sind die Glomeruli. Das widerspricht der bisherigen Annahme, daß diese Membranen für Proteine undurchlässig sind. Vff. sehen aber keine Möglichkeit, eine andere Annahme zu machen, als daß eben diese Membranen nicht nur für Krystalloide permeabel sind. (J. Physiology **77**. 386—98. 15/3. 1933. London, Univ. Coll. u. The London Hospital.) F. REUTER.

K. Zipf und **H. Dringenberg**, *Über die Wirkung von Leberextrakten auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Die injizierbaren Leberpräparate des Handels (*Campolon, Hepatopson, Hepatrat, Heprakton*) wirken auf den Blutzucker des Kaninchens nicht in derselben Richtung. Die hyperglykäm. Rk. nach Glucosebelastung wird durch die Leberextrakte fast gar nicht, die Insulinglykämie des Kaninchens oder die n. Körpertemp. werden überhaupt nicht beeinflußt. Zwischen der antianäm. Wirksamkeit u. der Wrkg. auf den Kohlehydratstoffwechsel besteht kein Zusammenhang, so daß eine Testierung der antianäm. Wirksamkeit auf Grund von Blutzuckerschwankungen ganz unzweckmäßig ist. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170**. 465—75. 16/5. 1933. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

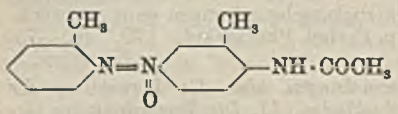
H. Kosterlitz und **H. W. Wedler**, *Untersuchungen über die Verwertung der Galaktose in physiologischen und pathologischen Zuständen.* II. *Die Verwertung der Galaktose beim Diabetes mellitus. Die Galaktose als Ersatzkohlehydrat.* (I. vgl. C. **1932**. II. 1935.) Nach peroraler Zuführung von Galaktose ist beim Diabetiker die Menge der im Harn ausgeschiedenen Glucose kleiner als nach der gleichen Glucosegabe; die Blutzuckerkurve ist im ersteren Fall nicht so erhöht wie im letzteren. Bei richtiger Verteilung der Galaktosemenge (40 g) in 2—3 Anteilen pro Tag tritt Galaktose im Harn nicht auf. Diese günstigen Ausscheidungsverhältnisse halten auch in längeren Versuchsserien an. Die Galaktose zeigt einwandfrei einen antiketogenen u. eiweißsparenden Effekt. (Z. ges. exp. Med. **87**. 397—404. 6/3. 1933. Berlin, I. Med. Klin. der Charité.) WADEHN.

H. Kosterlitz und **H. W. Wedler**, *Untersuchungen über die Verwertung der Galaktose in physiologischen und pathologischen Zuständen.* III. *Das Verhalten der Galaktose am pankreaslosen Hund bei völliger und teilweiser Insulinkarenz.* (II. vgl. vorst. Ref.) Nach peroraler Gabe von Galaktose beim pankreaslosen Hund erscheint die assimilierte Galaktose quantitativ als Glucose im Harn wieder; etwa 50% der verabfolgten Galaktose treten als solche, die andere Hälfte als Glucose im Harn auf. Auch bei Insulingaben, die den Bedarf nicht deckten, wurde Galaktose nicht besser verwertet als Glucose. Der Kohlehydratstoffwechsel des pankreaslosen unvollkommen insulinisierten Hundes verhält sich also Galaktose gegenüber anders als der der Diabetiker. (Z. ges. exp. Med. **87**. 405—10. 6/3. 1933. Berlin, I. Med. Klin. der Charité.) WADEHN.

H. Kosterlitz und **H. W. Wedler**, *Untersuchungen über die Verwertung der Galaktose in physiologischen und pathologischen Zuständen.* IV. *Beitrag zur Frage der Galaktoseassimilation in der Leber.* (III. vgl. vorst. Ref.) Ratten erhielten 0,14 g Galaktose in den Magen; nach 45 u. 90 Min. wurde der Glucose- u. Galaktosegeh. u. die Restred. in Blut u. Leber bestimmt. — Die Glucose im Blut war nicht erhöht; der Galaktosewert nach 90 Min. ebenso hoch wie nach 45 Min., so daß zu dieser Zeit die Resorption noch im Gange ist. Die Glucosewerte in der Leber sind nach 45 Min. wenig u. nach 90 Min. stärker erhöht als bei Kontrollen; es ist hieraus aber nicht der Schluß zu ziehen, daß Galaktose in Glucose umgewandelt worden sei. Eine Speicherung von Galaktose findet in der Leber nicht statt. Da ein direkter Übergang von Galaktose in Glucose nicht erfolgt, ist anzunehmen, daß die Galaktose in der Leber zu Glykogen oder in einen anderen nicht bekannten Körper übergeführt wird. (Z. ges. exp. Med. **87**. 411—15. 6/3. 1933. Berlin, I. Med. Klin. der Charité.) WADEHN.

Gordon A. Alles, *Vergleich der physiologischen Wirkungen der d,l-β-Phenylisopropylamine.* I. *Blutdruck und Toxizität.* Es wurden drei β-Phenylisopropylamine u. zwar β-Phenylisopropylamin (I), β-4-Oxyphenylisopropylamin (II), β-3,4-Dioxyphenylisopropylamin (III) u. Adrenalin in pharmakol. Hinsicht mit den entsprechenden Verbb. der Phenyläthylaminreihe verglichen. Was die initiale Intensität des Blutdruckeffektes anlangt, so weisen die Verbb. mit der Isopropylaminseitenkette keine wesentlichen Unterschiede zu Verbb. mit der Äthylaminseitenkette auf. Die Länge der Wrkg. ist bei den ersteren häufig erhöht. — I hat beim Hunde unter Barbitursäureanästhesie bei intravenöser Injektion den gleichen Anfangseffekt auf den Blutdruck wie β-Phenyläthylamin, u. zwar ist dieser $^1/_{100}$—$^1/_{200}$ des des Adrenalins. Die Wrkg. von I hält erheblich länger an als bei β-Phenyläthylamin, bei diesem ist sie anhaltender als beim Adrenalin. — II wirkt initial ebenso stark wie β-4-Oxyphenyläthylamin u. zwar $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ wie Adrenalin, die Wrkg. von II dauert aber länger an. — III hat initial dieselbe Wrkg. wie β-3,4-Dioxyphenyläthylamin ($^1/_{50}$ des Adrenalins), die Wrkg. hält länger an als beim Adrenalin. — Die Phenylisopropylamine sind bei subcutaner Injektion beim Meerschweinchen erheblich toxischer als die entsprechenden Äthylamine. Bei beiden Serien vermindert der Eintritt der Hydroxylgruppe in den Kern die Toxizität. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **47**. 339—54. März 1933. Los Angeles, Laborr. of George Piness; San Francisco, Pharmalogic. Labor. of the Univ. of Calif. Med. School.) WADEHN.

G. Carrara, *Eine erste pharmakologische Anwendung der Azoxyverbindungen.* Die Oxydation des Diacetylaminoazotoluols (Pellidol) mit Peressigsäure (Eg. + 30%ig. H_2O_2) gibt unter Abspaltung einer Acetylgruppe *Monoacetylaminoazoxytoluol* (*Azoform Erba*), goldgelbe Nadeln vom F. 146—147°, dem nebenst. Konst. zugeschrieben wird. Für die Einheitlichkeit der Substanz spricht, daß mit Essigsäureanhydrid nur ein Diacetylderiv. vom F. 106—107° erhalten wurde. Die vernarbende Wrkg. des Azoforms wurde mit der des Diacetylaminoazotoluols an Kaninchen verglichen u. als überlegen festgestellt. Die Ergebnisse dieser Unterss. sind in 2 Schaubildern zusammengefaßt. (Ann. Chim. applicata **23**. 140—44. März 1933. Mailand, Forsch.-Lab. d. C. Erba S. A.) HELLRIEGEL.



Shigetoshi Shibuya, *Über das Schicksal der Dehydrocholsäure im Hundeorganismus.* Von der verfütterten Dehydrocholsäure wurden 2% in der Fistelzelle des Versuchshundes wiedergefunden. (J. Biochemistry **17**. 159—62. Jan. 1933. Okayama, Biochem. Inst.) WADEHN.

George W. Stavraky, *Die Wirkung des Chinins auf die parasympathische und die sympathische Innervation der Speicheldrüsen.* Die Wrkg. des Chinins auf das parasympath. System der Submaxillaris besteht anfänglich in einer Verstärkung der 2-Phasenteilung der Sekretion u. hemmt dann zuerst den Initialeffekt u. dann den Nacheffekt. Chinin hemmt die vasokonstriktor. Wrkg. des Sympathikus auf die Submaxillaris. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **47**. 321—38. März 1933. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Physiol.) WADEHN.

H. Marx und **G. Eckhardt**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Haschisch.* Es wurde die Einw. von 2 *Rohcannabinolen* (*Ciba, Bergel*), von 2 Fraktionen des Rohcannabinols BERGEL, eines *Acetylcannabinols* u. eines *Dihydrocannabinols* auf Kaninchen (Ermittlung der Cornealgrenzdosis) u. auf Hunde (Studium des all-

gemeinen Verh.) studiert. Die Präparate wurden peroral verabreicht. Anschließend wurde die Wrkg. auf die wichtigsten Substanzen des Blutes (P, Ca, NaCl, N, Harnsäure, Cholesterin, Albumin-Globulinquotient, Hämoglobin, Blutzucker) u. auf Temp. u. Puls untersucht. Hierbei ergaben sich gegenüber den Rkk. des menschlichen Organismus wesentliche Unterschiede. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170**. 395—406. 16/5. 1933. Heidelberg, Med. Klin.) MAHN.

K. K. Chen, H. Jensen und **A. Ling Chen**, *Die physiologische Wirkung von aus den Sekreten der gemeinen europäischen Kröte (Bufo bufo bufo) isolierten Substanzen.* Das von WIELAND beschriebene Bufotalin findet sich im Sekret von Bufo bufo bufo (Bufo vulgaris) nicht. Es wurden aus dem Sekret dieser Kröte 3 Substanzen isoliert: *Cholesterin*, das von 4,7% *Ergosterin* begleitet war, *Vulgarobufotoxin* u. *Vulgarobufotenin*. Das Vulgarobufotoxin hat eine digitalisähnliche Wrkg., wie durch das Myocardiogramm, Elektrocardiogramm u. den emet. Effekt erwiesen wird. Die tödliche Dosis bei Katzen ist 0,3 mg pro kg Körpergewicht; es wirkt blutdruckerhöhend durch Konstriktion der Blutgefäße u. hat eine stimulierende Wrkg. auf den isolierten Darm u. Uterus. — Vulgarobufotenin erhöht den Tonus bei den Herzkontraktionen beim Frosch im Perfusionsvers. u. stimuliert den isolierten Darm u. Uterus in niedrigen Konzz. (1 : 200000). Es steigert den Blutdruck bei entmarkten Katzen in Dosen von 0,2—0,25 mg. Die blutdrucksteigernde Wrkg. beträgt 58% des Cinobufotenins. — Da aus Bufo vulgaris erhaltenes Bufotoxin u. Bufotenin nicht völlig mit den aus anderen Krötenarten gewonnenen entsprechenden Substanzen ident. sind, so werden die aus der Bufo vulgaris gewonnenen Stoffe durch die Vorsilbe Vulgaro- gekennzeichnet. — *Vulgarobufotoxin*, $C_{38}H_{60}O_{11}N_4$, in weißen Sphäroiden, F. 202° (unkorr.), *Vulgarobufoteninflavianat*, $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot C_{10}H_6O_8N_2S$; rotorange federförmige Krystalle, F. 180 bis 181° (korr.), sl. W., gibt starke Indolrk. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **47**. 307 bis 320. März 1933. Indianapolis, Eli Lilly Comp., Lilly Res. Laborr.; Baltimore, Johns Hopkins Univ., Labor. for Endocr. Res.) WADEHN.

Hermann Zantop, *Unsere Erfahrungen mit dem neuen Narkotikum Evipan-Natrium. Evipan-Natrium* leistete als Narkotikum bei chirurg.-laryngolog. Eingriffen ausgezeichnete Dienste. (Med. Klinik **29**. 782. 2/6. 1933. Köln, Univ.-Klinik.) FRANK.

Friedrich Panse, *Das Indikationsgebiet der Sedativa.* Klin. Bericht über die Wrkg. von *Sedocalcium* (Herst. NOVOPIN-FABRIK, Berlin-Johannistal), das als wesentlichen Bestandteil $CaBr_2$ enthält. Die Tabletten sind nicht hygroskop., die sedative Br-Wrkg. frei von störenden Nebenerscheinungen. (Med. Welt **7**. 776—77. 3/6. 1933. Berlin, Wittenauer Heilstätten.) FRANK.

Paul Wanke, *Zur Behandlung von Erregungszuständen aller Art mit Brosedan. Brosedan* (Herst. TEMMLER-WERKE, Berlin-Johannistal) ist ein sicher wirkendes Sedativum bei Erregungszuständen aller Art. (Med. Klinik **29**. 814. 9/6. 1933. Jena, Univ.) FRANK.

Bäumler, *Calciumchloratyl und Calciumbromatyl, zwei hochprozentige wohlschmeckende Kalkpräparate. Calciumchloratyl* u. *Calciumbromatyl* (Herst. Dr. BEYRICH & Co., Neugrenssing, Sa.) sind 10%ig. wss. Lsgg. von $CaCl_2$ bzw. $CaBr_2$ unter Zusatz von Geschmackskorrigentien. Beide Präparate bewährten sich in der Kinderpraxis. (Therap. d. Gegenwart **74**. 288. Juni 1933. Döbeln i. Sa.) FRANK.

S. Rubin, *Über Opolen. Opolen* ist eine Ca-Verb. der Phenylchinolincarbonsäure mit Amidopyrin. Das Mittel kommt in Form von Dragées u. in Geleeform für Einreibungen in den Handel. Die Dragées wurden ohne Magenstörungen gut vertragen. (Med. Klinik **29**. 814. 9/6. 1933. Wien, Allg. Krankenh.) FRANK.

Max Hochrein und **Hermann Lechleitner**, *Zur Klinik der Digitaliswirkung. Erfahrungen mit dem neuen Digitalispräparat „Digilanid“.* Es wird über die klin. Erfahrung mit *Digilanid* bei Behandlung von Kreislaufstörungen berichtet. Die Wrkg. war zuverlässig u. rasch eintretend. (Münch. med. Wschr. **19**. 727—31. 13/5. 1933. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) FRANK.

E. Rothlin, *Zur Pharmakologie des Digilanid. Digilanid* nach STOLL u. KREIS ist ein chem. definiertes, isomorph krystallisiertes Gemisch von 3 Glucosiden, die den Hauptanteil der biol. Wirksamkeit der Digitalis lanata darstellen. Das Präparat besitzt die kardialen Eigg. der herzwirksamen Glykoside; die Resorptionsverhältnisse sind auch bei oraler Applikation sehr günstig. (Münch. med. Wschr. **19**. 726—27. 13/5. 1933. Basel.) FRANK.

S. Dietrich und **H. Schwiegk**, *Ein neues Digitalis Lanata-Glykosid in der Kreislauftherapie.* Nach klin. Verss. an Herzkranken verschiedenen Grades mit *Pandigal*

(*Lanadigin*) ist dieses besonders zur Durchführung der Digitalistherapie mit großen Dosen geeignet. Die peroral u. rectal wirksamen Dosen sind nur wenig größer als die gleich wirksamen intravenös verabreichten Dosen, so daß gute Resorption des Glykosides im Magen-Darmkanal anzunehmen ist. Die therapeut. Breite des Präparates scheint sehr groß zu sein, denn tox. Erscheinungen treten erst bei stärkerer Überdosierung auf. (Münch. med. Wschr. **80.** 563—64. 14/4. 1933. Berlin, II. Med. Klin., Charité.) MAHN.

Walter Werner, *Tunisan, ein neues Mittel zur Therapie des Magengeschwürs. Tunisan* (Herst. WENDALINUSAPOTHEKE, St. Wendel/Saar) ist pulverisierte Schweinehaut mit Zusatz von NaCl. Im Magen entsteht nach der Einnahme von Tunisan ein dicker, zäher Schleim, der die Magenwandungen überzieht u. einen mechan. Abschluß herbeiführt. Die Erfolge waren sehr gut. (Therap. d. Gegenwart **74.** 287—88. Juni 1933. Neunkirchen, St. Josefskrankenh.) FRANK.

R. Hey, *Die Wirkungen metallischen Quecksilbers auf den menschlichen Organismus. (Selbstmordversuch mit metallischem Hg.)* Selbstmordvers. einer 35-jährigen Frau durch intravenöse Injektion von *metall. Hg.* Nach kurzdauernden Vergiftungserscheinungen symptomenlose Einheilung des Hg in den verschiedenen Organen. Die makroskop. u. histolog. Befunde werden mitgeteilt. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **21.** 257—68. 2/6. 1933. Greifswald, Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) FRANK.

K. K. Chen, Charles L. Rose und **G. H. A. Clowes**, *Amylnitrit und Cyanidvergiftung.* Die intravenöse Injektion von Methylenblau schützt Hunde vor der doppelten Menge der sonst tödlichen Dosis von subcutan injiziertem NaCN. Die Einatmung von Amylnitrit hat eine besonders protektive Wrkg. u. schützte Hunde vor dem Tode bei Verabfolgung der 4- bis 4,5-fachen letalen Dosis. Bei Cyanvergiftung beim Menschen ist sofort Amylnitrit alle 3 bis 5 Min. je 15—30 sec lang einatmen zu lassen; daneben ist Magenausspülung usw. anzuwenden. (J. Amer. med. Ass. **100.** 1920—22. 17/6. 1933. Indianapolis.) WADEHN.

Hans Horst Meyer und **Rudolf Gottlieb**, Die experimentelle Pharmakologie als Grundlage der Arzneibehandlung. 8. Aufl., neu bearb. von **Hans H. Meyer** u. **Ernst E. Pick**, Berlin: Wien: Urban & Schwarzenberg 1933. (XIII, 813 S.) gr. 8°. M. 30.—; Lw. M. 32.—.

Hoare's Veterinary materia medica and therapeutics. 5th ed., ed and rev. by **J. R. Greig.** London: Baillière 1933. (518 S.) 21 s. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. Dultz, *Zur Prüfung des Ampullenglases.* Die Prüfung des Ampullenglases nach DAB. 6 ist unzweckmäßig. Sie sollte vielmehr an den unzerkleinerten Ampullen erfolgen, da nur die Alkaliabgabe von deren Innenfläche von Bedeutung ist. Einzelheiten im Original. (Pharmaz. Ztg. **78.** 482—83. 6/5. 1933. Leipzig, Kreuz-Ap.) DEGNER.

E. Schroff, *Die Herstellung der Tabletten.* Vorschriften u. Verff. aus der Praxis. (Pharmaz. Ztg. **78.** 471—73. 480—82. 6/5. 1933. Wiesloch, Anstalts-Ap.) DEGNER.

Hedwig Langecker, *Bemerkung zu der Arbeit: Das Adsorptionsvermögen von Medizinalkohlen tierischer und pflanzlicher Herkunft.* Erwiderung an KRCZIL (C. **1933.** I. 2974). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74.** 274—75. 4/5. 1933. Prag, dtsch. Univ.) DEGNER.

E. V. Christensen, *Über Stabilisierung von Wasserstoffsuperoxydlösungen.* Die vom Vf. durchgeführten Verss. zeigen, daß mit 0,1‰ Phenacetin die beste Stabilisierung erzielt werden kann. (Arch. Pharmac. og Chem. **40** (90). 227—35. 15/5. 1933. Kontroll-Lab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.) E. MAYER.

Wolfgang Schneider, *Über Herstellung und Aufbewahrung von Strychnostinktur und -extrakt.* (Ergebnisse der MEURER-Stiftungsarbeiten, 1931/32.) Bei der Herst. des Extractum Strychni u. der Tinctura Strychni nach D.A.-B. 6 treten Alkaloidverluste bis zu 70% bzw. 28% ein, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Alkaloidbest. in der Tinktur gemäß D.A.-B. 6 nach einem anderen Verf. erfolgt als die in den Samen. Zusatz von 1% Na_2CO_3 zum Menstruum verbessert die Ausbeuten etwas. Der Zerkleinerungsgrad der Droge ist ohne erheblichen Einfluß. Bei der Aufbewahrung findet eine Abnahme des Alkaloidgeh. in der Tinktur, am stärksten im direkten Sonnenlicht, statt; Flaschen aus Jenaer Glas sind für die Aufbewahrung zu bevorzugen. Beim Extrakt ist eine Minderung des Alkaloidgeh. bei der Aufbewahrung nicht sicher erwiesen. (Apoth.-Zg. **48.** 655—57. 3/6. 1933.) DEGNER.

W. Poethke, *Zur Theorie galenischer Zubereitungen: Über Emulsionen.* Vortrag. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74.** 313—18. 25/5. 1933.) DEGNER.

Giuseppe Nobili, *Über die Herstellung von Eisenlebertran und Jodeisenlebertran.* In Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. C. **1933**. I. 3966) bringt Vf. eine Zusammenstellung der erprobten Vorschriften zur Herst. von Jodeisenlebertran. Um Zers. möglichst auszuschließen, empfiehlt es sich, Eisen- u. Jodeisenlebertran nur in kleinen Mengen herzustellen u. in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren. Für die Zers. verantwortlich ist vor allem O_2. (Boll. chim. farmac. **72**. 281—93. 30/4. 1933.) GRIMME.

Louis Gershenfeld und **Ruth E. Miller**, *Die baktericide Wirksamkeit zweiprozentiger Phenolsalben.* 2%ig. Phenolsalben mit Paraffin, allein oder + Wollfett, als Grundlage u. mit Zusätzen von 0—30% W. wirken auf Staphylococcus aureus auf Agarplatten weder tötend, noch wesentlich hemmend. Für solche Mittel, die wegen ihrer baktericiden Eigg. Anwendung finden, sollten andere Salbengrundlagen gewählt werden (vgl. nachst. Ref.). (Amer. J. Pharmac. **105**. 186—93. April 1933. Philadelphia Coll. Pharm. Sci.) DEGNER.

Louis Gershenfeld und **Ruth E. Miller**, *Salbengrundlagen für baktericide Mittel.* Aus verschiedenen Salbengrundlagen, die Öl-in-W.-Emulsionen darstellen, mit 2% Phenol oder 0,1% $HgCl_2$ bereitete Salben erwiesen sich, auf ihre baktericide Wrkg. geprüft, den Salben mit W.-in-Öl-Emulsionen als Grundlage (vgl. vorst. Ref.) überlegen. — Der Unterschied wird dadurch erklärt, daß im Falle der Öl-in-W.-Emulsion das die Fetteilchen umhüllende W. als Lösungsm. nach außen wirken kann, während es im anderen Falle, von einer Fetthülle umgeben, darin behindert ist. — Für die kommende U. S. P. XI. werden zu dem besprochenen Zweck wassermischbare Salbengrundlagen nach Art der „vanishing creames" empfohlen. (Amer. J. Pharmac. **105**. 194—98. April 1933. Philadelphia, Coll. Pharm. Sci.) DEGNER.

Erich Schweißinger, *Viscositätsprüfung bei Vaselin.* Bei Vaselin ist die Prüfung der Viscosität wichtig (vgl. HOLDERMANN, C. **1929**. II. 2705). In dem auch von HOLDERMANN angegebenen App. zeigte bestes gelbes Vaselin (Chesebrough, F. 38°) eine Viscosität von 17′ 15″, bestes weißes (Wilburine, F. 44°) 12′ 19″. (Apoth.-Ztg. **48**. 630. 27/5. 1933. Dresden, Johannis-Ap.) DEGNER.

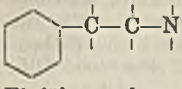
G. de Navarre, *Biologische Hautsalben.* Besprechung der besonderen Darst.- u. der Wirkungsweise von Antivirus-, Hormon- u. Enzymhautsalben. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **4**. 164—65. Juni 1933.) DEGNER.

A. O. Bentley, *Schnupfen und Erkältungen.* Vorschriften für Mixturen. Inhalationen, Salben, Riechsalz, Schnupfpulver, Pastillen usw. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **4**. 161—63. 178. Juni 1933.) DEGNER.

Alexander Peter Tawse Easson und **Frank Lee Pyman**, *Die chemische Konstitution von öllöslichen basischen Wismutsalzen.* (Vgl. BOOT'S PURE DRUG CO., PYMAN u. EASSON, E. P. 381362; C. **1933**. I. 458.) Die bisherige Literatur über öllösliche Bi-Salze organ. Säuren wird besprochen. Es wurde gefunden, daß die Bi-Salze von Dicarbonsäuremonoäthylestern nur dann in Öl l. sind, wenn sie eine unverzweigte Kette enthalten; Verbb. mit verzweigten Ketten liefern Bi-Salze, die zwar in Bzl., aber nicht in Olivenöl l. sind. Die bas. Bi-Salze der 1-Acetoxy- u. 1-Propionyloxyhexahydrobenzoesäure sind in Öl sll. u. geben beständige Lsgg.; die Salze der 2-Acyloxyhexahydrobenzoesäuren sind swl. (1—2%). Einfache α-Acetoxyfettsäuren, wie Acetylglykolsäuren u. α-Acetoxyisobuttersäure, geben ebenfalls keine öllöslichen Salze, dagegen erhält man bei den höheren Gliedern bessere Ergebnisse. Das BiO-Salz der α-Acetoxyönanthsäure l. sich zu 2%, das der α-Butyryloxyönanthsäure zu 3,8%; die Lsgg. sind aber unbeständig, werden trüb u. setzen beim Aufbewahren einen weißen Nd. ab. — Die auf Grund der Löslichkeit der Salze halbveresterter Dicarbonsäuren gemachte Annahme, daß die Löslichkeit durch CO-Gruppen beeinflußt wird u. auf ähnlichen Grundlagen beruht wie die Löslichkeit der Acetylacetonmetallverbb., erwies sich als unhaltbar. — *Bas. Bi-β-phenyl-α-methylpropionat* ist entgegen der Angabe von MIGNOT (Presse Méd. **1929**. 1545) nur zu 1,4% in Öl l.; das n. Bi-Salz ist ll. — Ein bas. Bi-Salz der *Camphercarbonsäure* konnte nicht erhalten werden. — *α-Carbäthoxycyclohexylessigsäure*, $C_{11}H_{18}O_4$, durch Halbverseifung von Cyclohexylmalonester mit NaOH in 90%ig. A. Prismen aus PAe., F. 22°. Ausbeute theoret. $KC_{11}H_{17}O_4$, Nadeln aus verd. Aceton. Bas. Bi-Salz („*Stabismol*"), $C_{11}H_{17}O_4 \cdot BiO$, gelb, amorph, unl. in W., wl. in A., ll. in anderen organ. Fll., in w. Olivenöl bis zu 15% Bi-Geh. — *Cyclohexylmalonsäuredimethylester*, $C_{11}H_{18}O_4$, Kp.$_{12}$ 140°. *Dipropylester*, $C_{15}H_{26}O_4$, Kp.$_{12}$ 166°. *Dibutylester*, $C_{17}H_{30}O_4$, Kp.$_{12}$ 185°. Durch Halbverseifung erhält man die entsprechenden Monoalkylester: *α-Carbomethoxycyclohexylessigsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Nadeln,

F. 74°. $C_{10}H_{15}O_4 \cdot BiO$, L. [= Löslichkeit in Olivenöl] 8,9% Bi. *α-Carbopropyloxycyclohexylessigsäure*, $C_{12}H_{19}O_4 \cdot BiO$, L. = 15,8%. *α-Carbobutyloxycyclohexylessigsäure*, $C_{13}H_{22}O_4$, Nadeln, F. 45°. $C_{13}H_{21}O_4 \cdot BiO$, L. = 15,3%. — *Bas. Bi-Cyclohexylmalonat* ist unl. in Bzl. u. Olivenöl. — *1-Acetoxyhexahydrobenzoesäure*, $C_9H_{14}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 108°. $C_9H_{13}O_4 \cdot BiO$, L. = 7,0%. *1-Propionyloxyhexahydrobenzoesäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 58—59°. $C_{10}H_{15}O_4 \cdot BiO$, L. = 16%. *Bas. Bi-1-oxyhexahydrobenzoat*, $C_7H_{12}O_3 \cdot BiO$, unl. in Olivenöl. — *2-Acetoxyhexahydrobenzoesäure*, $C_9H_{14}O_4$, durch Acetylierung von Hexahydrosalicylsäure, F. 96—101°. *2-Propionyloxyhexahydrobenzoesäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Sirup. L. der bas. Bi-Salze 1,9 u. 1,1%. — *α-Carbäthoxy-α-methyl-β-phenylpropionsäure*, $C_{13}H_{16}O_4$, durch Halbverseifung des entsprechenden Malonesters, Nadeln aus PAe., F. 63°. $C_{13}H_{15}O_4 \cdot BiO$, unl. in Öl. — *α-Carbäthoxy-n-capronsäure*, $C_9H_{16}O_4$, Sirup. $Bi(C_9H_{15}O_4)_3$, ll. in Ä., Bzl., Olivenöl. $C_9H_{15}O_4 \cdot BiO$, l. in Ä., Bzl., L. = 1,0%. — *Wismutlävulinat*, $(C_5H_7O_3)_3Bi$, wachsähnliche Krystalle aus Bzl., unl. in Olivenöl. — *α-Acetoxyönanthsäure*, $C_9H_{16}O_4$, aus der Oxysäure u. $CH_3 \cdot COCl$, Sirup. $C_9H_{15}O_4 \cdot BiO$, L. = 2,1%. *α-Butyryloxyönanthsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$ Sirup. L. des bas. Bi-Salzes 3,8%. Verh. der Lsgg. s. o. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 97—99. 7/4. 1933. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.) OG.

E. Philippot, *Beziehungen zwischen der Konstitution und den sympathomimetischen Eigenschaften der dem Adrenalin nahestehenden Substanzen.* Das Adrenalin selbst ist



die stärkst wirksame dieser Verbb. Die größte Wrkg. kommt allgemein nebenstehender Struktur zu. Einführung einer p- oder m- oder noch besser p- u. m- oder alkoh. OH-Gruppe erhöht die Aktivität, doch müssen die H-Atome der OH-Gruppen frei sein. Einführung komplizierterer Gruppen mindert oder beseitigt die Aktivität. Umfangreiches Literaturverzeichnis. (J. Pharmac. Belgique **15**. 305—08. 325—31. 7/5. 1933. Liége, Univ.) DEGNER.

Konrad Schulze, *Hypnotika.* Besprechung der Konst. u. Wrkg. von Bromural, Adalin, Sedormid, Abasin, Dormen, Veronal, Proponal, Luminal, Phanodorm, Dial (Curral), Noctal, Pernocton, Sandoptal, Somnifen, Prominal, Evipan u. den Salzen einiger dieser Verbb. Analytisches. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **4**. 129—33. 145. Mai 1933.) DEGNER.

Lise Wurmser, *Untersuchung einiger Organpulver im Hinblick auf ihren Gehalt an reduziertem Glutathion und ihr Reduktionsvermögen gegenüber dem Cystin.* Fabrikmäßig durch Trocknen der frischen Breie bei 0° im Vakuum über H_2SO_4 bereitete, nicht entfettete, in hermet. verschlossenen Metalldosen konservierte Pulver folgender Organe wurden auf ihren Geh. an reduziertem Glutathion (SH-Gruppen), auf ihr Autored.-Vermögen (Vermehrung der SH-Gruppen nach 2 Stdn. bei 38—40°) u. auf ihr Red.-Vermögen gegenüber Cystin (⟶ Cystein) untersucht: Ovarium, Thyreoidea, Mamma, Ren, Pankreas, Splen, Thymus, Hepar, Testes, Plazenta, Myokard, Cortex u. Glans suprarenalis u. Hypophysis anterior. p_H der frischen Breie 6,6—6,8, 2 Stdn. konstant bei 38°; p_H der Pulver 5,8—6,2, konstant während der Vers.-Zeit. Tabellar. Zusammenstellung der ermittelten Werte im Original. — Der Geh. an Glutathion (SH-Gruppen), das Autored.-Vermögen u. das Red.-Vermögen gegenüber Cystin waren in den Pulvern zwar geringer als in den frischen Organen, aber doch noch beträchtlich. Das Leberpulver war das aktivste. (J. Pharmac. Chim. [8] **17** (125). 327—31. 1/4. 1933. Lab. Choay.) DEGNER.

G. Gatti und **R. Cajola**, *Medizinische Eigenschaften des Moschus.* Verwendung des tier. Moschus als Heilmittel gegen ansteckende Krankheiten u. Impotenz. (Riv. ital. Essenze Profumi **15**. 84—86. 15/3. 1933.) ELLMER.

W. Peyer und **K. Kuntze**, *Untersuchungsergebnisse einiger Spezialitäten und Geheimmittel. Tabakex* (LABORA-VERLAG, Berlin), $AgNO_3$-Lsg. (0,2%) in Pfefferminzwasser. — *Kolatabletten „Immerfroh"* (IMMERFROH-G. M. B. H.), 40% Kolanußbestandteile, 1,6% Koffein. — *Marylan-Creme* (WILHELM DETTE, Berlin), schneeweiße, $Al(OH)_3$- u. KCl-haltige Creme. — *Aok-Mandelkleie* u. *-Seesand-* (EXTERIKULTUR, Seebad Kolberg), fast nur Roßkastanienmehl u. 10 bzw. 47,2% in HCl (10%) unl. M. — *Fortigen* (wie vorher), wahrscheinlich NaCl-Lsg. (4%) in A. (5%), 0,2% äth. Öle u. Anilinfarbstoff. — *Antiepileptique Uten* (Lab. FANYAU, Prof. Dr. DELARCE-FANYAU, Apotheker, Lille), 98% KBr, daneben Baldriansäureester u. Anilinfarbstoff. — *Tee gegen Zuckerkrankheit* (Teeversand der Frau BREITUNG, Altenbrak), Herba Equiseti arvensis. — *Original Marcalusi-Tee* („MARCALUSI" chem. pharm. Lab., Köln), Herba Orthosiphonis staminei. — *Dr. Gerhard Schmidts „Tee für Alle"* (Chem. Lab. Dr.

Gerhard SCHMIDT, Breslau 1), Flores Primulae cum calycibus ca. 40, Herba Equiseti arvensis, -Rubi fruticosi, -Millefolii, Fructus Foeniculi, Folia Menthae piperitae, Flores Sambuci ca. āā 10, Folia Betulae ca. 5. — *Eugenios-Tee* (Chem. pharm. Lab. „EUGEN"), Folliculi Sennae. — *„Silvana"-Alpenkräutertee* („SILVANA-TEE-VERTRIEB", Augsburg), Herba Galeopsidis. — *Dr. Janssens Entfettungstee* (Chem. Fabrik Dr. JANSSEN, Berlin-Charlottenburg), Folia Sennae Tinnevelly ca. 100, Folliculi ca. 17, Folia Betulae ca. 80 u. Fucus vesiculosus ca. 3. — *„Arka"-Tee* (Arka-Tee-Vertrieb, Günther KORSCH, Berlin-Mariendorf), Herba Equiseti ca. 22, Folia Betulae ca. 33, Folia Mate ca. 10 u. Herba Millefolii ca. 35. — *Zahnpaste Prodenta* (nicht angegeben); das Tubenmaterial bestand aus fast 100% Pb neben Sb u. Zn u. war mangelhaft mit Sn plattiert. Die Paste enthielt trotzdem nur kleinste Spuren Pb. (Apoth.-Ztg. **48**. 600—02. 20/5. 1933. Breslau.) DEGNER.

—, *We Pe's Every Prelloil.* Berichtigung der Herstellerfirma zu der C. **1933**. II. 88 ref. gleichnamigen Arbeit von ROJAHN u. FACHMANN. Im Widerspruch zu ROJAHN wird u. a. behauptet, es sei ein Liniment mit nur ca. 42% W. u. 33% verschiedenen ath. Ölen. (Apoth.-Ztg. **48**. 657. 3/6. 1933.) DEGNER.

C. A. Rojahn, *Nochmals We Pe's Every Prelloil.* (Vgl. C. **1933**. II. 88.) Erwiderung auf die vorst. ref. Berichtigung der Herstellerfirma. (Apoth.-Ztg. **48**. 657. 3/6. 1933. Halle [Saale], Univ.) DEGNER.

L. E. Warren, *Einige Beobachtungen über die Konstanten des Öles von Mentha spicata (viridis) L.* Mehrere Muster wurden untersucht. Bei der Carvonbest. wurde das U.-S.-P.-Verf. dadurch ausführbar gemacht, daß zur Neutralisation eine Lsg. mit 35 (statt 5) % $NaHSO_3$ gebraucht wurde (vgl. SCHMALFUSZ, WERNER u. KRAUL, C. **1932**. I. 2104). Gefunden wurden $D.^{25}_{25}$ 0,9207—0,9270, n^{20} = 1,4810—1,4870, $[\alpha]^{20}$ = —45,05 bis —59,65, Carvon 53,6—66,1%; das Rektifikat eines mindestens 15 Jahre alten Musters zeigte nur geringfügige Abweichungen. Es wird die Festsetzung folgender Grenzforderungen für U.S.P. XI. vorgeschlagen: $[\alpha]$ = —48 bis —59° (U.S.P. X. —38 bis —56°), Carvongeh. nicht < 50% (U.S.P. X. nicht < 43%). (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 294—97. April 1933. Food and Drug Administration.) DEG.

E. Rupp, *Nochmals Ersatzmittelunfug.* Als „Phanodorm-Ersatz" an ein Krankenhaus gelieferte, als „Acid. diaethyl-Dipropylbarbituric." bezeichnete Tabletten enthielten das gleiche Gemisch von Phenazetin u. Phenylallylbarbitursäure wie die C. **1933**. I. 3102 erwähnten „Cyclohexenylbarbitursäure"-Tabletten. (Apoth.-Ztg. **48**. 629—30. 27/5. 1933. Breslau.) DEGNER.

E. Homann, *Per-Abrodil. Per-Abrodil* (I. G. FARBEN) ist 3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsaures Diäthanolamin. Das Präparat, intravenös angewendet, leistet als Kontrastmittel bei der Röntgenographie der Harnwege hervorragende Dienste. (Therap. d. Gegenwart **74**. 260—62. Juni 1933. Rheinhausen, Kruppsches Bertha-Krankenh.) FK.

—, *Zahnpastenbereitung.* Mengenverhältnisse der wichtigsten Grundstoffe. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **4**. 140. 145. Mai 1933.) ELLMER.

Wilhelm Westermann, *Desinfektionsversuche mit Isopropylalkohol und Äthylalkohol unter Zusatz eines Seifenpräparates Baktol.* Der Desinfektionswert der aliphat. Alkohole ist nicht gleich, sondern nimmt mit steigender Stellung in der Reihe der Homologen zu; durchweg erwies sich in den Verss. mit *A.* u. *Isopropylalkohol*, sowohl in vitro als auch im Händedesinfektionsvers., ein 50%ig. Isopropylalkohol von gleicher Wrkg. wie ein 70%ig. A. Sehr gute Desinfektionsergebnisse wurden mit 30%ig. Isopropylalkohol unter Zusatz von 1% *Baktol* erzielt, Reizungen der Hände wurden nicht beobachtet, der unangenehme Ä.-Geruch des Isopropylalkohols wurde durch Zusatz von Baktol aufgehoben. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **115**. 154—65. 8/4. 1933. Münster i. W., Univ., Hygien. Inst.) FRANK.

C. E. Coulthard, *Die Sterilisation pharmazeutischer Zubereitungen.* I. Über Hitzesterilisation. — II. Über die Sterilisation u. Abfüllung von Zubereitungen in Ampullen. — III. Einzelne Verff. der Hitzesterilisation. — IV. Sterilisation durch Filtration. — V. Sterilisation durch chem. Mittel. — VI. Anregungen für zukünftige Arbeiten. (Pharmac. J. Pharmacist **130** ([4] 76). 266. 14 Seiten bis 383. 6/5. 1933. Nottingham, Boots Pure Drug Co.) DEGNER.

W. Bonde, *Über Sterilisieren von Natriumbicarbonatlösung.* Das Verf. zur Sterilisation von $NaHCO_3$ nach MIHALOVICI (C. **1933**. I. 3737) wird abgelehnt, da nach verschiedenen Autoren (u. a. ESCHENBRENNER, C. **1933**. I. 3102) A. u. Ä. für gewöhnlich selbst nicht steril sind u. A. durchaus nicht alle Sporen abzutöten vermag. (Phar-

maz. Zentralhalle Deutschland **74**. 285—86. 11/5. 1933. Zwickau, Ap. d. Staatl. Krankenstiftes.) DEGNER.

Fride Körner, Berlin, *Herstellung von Carbonaten quaternärer Ammoniumbasen*, die wenigstens 1 Oxyalkylgruppe enthalten, durch Einw. von tertiären Basen auf Alkylenoxyde in Ggw. von W. u. CO_2. — Man leitet z. B. 44 g *Äthylenoxyd* u. 44 g CO_2 in eine Lsg. von 59 g *Trimethylamin* in 1 l W. Man erhält beim Eindampfen der M. in quantitativer Ausbeute *Cholincarbonat*. — Ebenso kann man *Triäthanolamin* zu *Tetraäthanolammoniumdicarbonat* (I) (Mol.-Gew. 255), — *Pyridin* zu *Oxypropylpyridiniumdicarbonat* (II) (Eintropfen von *Propylenoxyd* in wss. Lsg. von Pyridin bei 65° unter Einleiten von CO_2), — *Chinolin* zu *Oxyäthylchinoliniumdicarbonat* umsetzen. — Aus den Carbonaten lassen sich leicht reine Salze anderer Säuren, z. B. *Cholinrhodanid*, — das I entsprechende *Salicylat*, — das II entsprechende *Oleat*, — ferner aus trockenem *Trimethyläthanolammoniumcarbonat* in Amylalkohol oder Xylol durch mehrstd. Erhitzen mit *Oleinsäure* ein pastenförmiges Oleat erhalten. Auch Salze von Sulfonierungsprodd. lassen sich darstellen. — Die Prodd. sind für *Heilmittel* oder *Salbenbereitung*, die Salze auch für Textilbearbeitungszwecke brauchbar. (**E. P. 379 260** vom 28/4. 1932, Auszug veröff. 15/9. 1932. D. Prior. 29/4. 1931. **F. P. 736 107** vom 29/4. 1932, ausg. 19/11. 1932. D. Prior. 29/4. 1931.) ALTPETER.

Anticoman-Ges. m. b. H., Berlin-Halensee, *Herstellung wasserlöslicher Polymethylendiguanidinsalze*. Es wird in bekannter Weise *Deka-* oder *Dodekamethylendiamin* mit *Guanidinrhodanid* druch Zusammenschmelzen der Komponenten u. Umsetzen des Rk.-Prod. mit K_2CO_3 *Deka-* oder *Dodekamethylendiguanidincarbonat* hergestellt u. durch Umsetzen mit *Weinsäure* oder *Phosphorsäure* die entsprechenden diwein- oder diphosphorsauren Salze gewonnen. — Z. B. ist das Dekamethylendiguanidinditartrat ein farbloser Sirup, der ll. in W., unl. in Aceton, Chloroform u. CCl_4 ist. Das Dekamethylendiguanidindiphosphat vom F. 110° ist ebenfalls ll. in W., wl. in w. A. u. unl. in Ä. Die Salze finden zur Erniedrigung des Blutzuckers bei Diabetikern klin. Verwendung. (**F. P. 735 087** vom 17/4. 1931, ausg. 3/11. 1932. D. Prior. 1/9. 1930. **E. P. 376 806** vom 7/4. 1931, ausg. 11/8. 1932. **Schwz. P. 156 610** vom 7/4. 1931, ausg. 1/11. 1932.) EBEN.

Simon Joseph Dannenberg, New York, V. St. A., *Herstellung von wasserlöslichen Vitaminkonzentraten*. Vitaminhaltige Stoffe, wie *Reisschalen*, *Hefe*, *Weizenkeimlinge*, werden mit W., verd. Säure, A. oder anderen geeigneten Lösungsmm. extrahiert. Die erhaltene vitaminhaltige Lsg. wird mit Fullererde oder ähnlichen Stoffen behandelt, aus denen das absorbierte Vitamin mit alkal. Lsgg. gewonnen wird; man kann auch die Vitamine aus der Lsg. mit einem Gemisch von A. u. CCl_4 oder A. u. Chlf. abtrennen. (**E. P. 390 378** vom 15/7. 1932, Auszug veröff. 27/4. 1933. A. Prior. 7/5. 1932.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung herzwirksamer Stoffe in gereinigter Form*. Hierzu vgl. E. P. 371 550; C. **1932**. II. 1654. Nachzutragen ist, daß als Ausgangsstoffe Herzen, Muskeln, Serum, Blutkuchen, Drüsen, Organe, tier. Haut, verwendet werden können. Zur Fällung der von Phosphaten befreiten Extrakte kann man z. B. auch ammoniakal. Ag-Lsg. oder $HgCl_2$-Lsg. benutzen. (**Oe. P. 132 842** vom 6/3. 1931, ausg. 10/4. 1933. D. Prior. 14/3. 1930.) ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zum Desensibilisieren von kolloidalen Thoriumdioxydlösungen*. Kolloidale ThO_2-Lsgg., wie sie z. B. für Röntgendiagnostik benutzt werden, lassen sich durch Schutzkoll. stabilisieren, indem man z. B. ihnen 10% einer Amylose zusetzt. Diese wird z. B. derart hergestellt, daß man Reisstärke mit Oxalsäure u. W. 4 Stdn. bei 115—120° im Autoklaven kocht, dann dialysiert u. durch Eindampfen konz. Die mit Schutzkoll. versehene ThO_2-Lsg. wird neutralisiert. (**F. P. 740 229** vom 20/10. 1931, ausg. 23/1. 1933.) HORN.

Huco Chemische G. m. b. H., München (Erfinder: **R. Eberhard**), *Gewinnung von Humuskolloiden*, dad. gek., daß man auf humose Stoffe beliebiger Art, z. B. Torf, Braunkohle, Kaßlerbraun, wasserlösliche N-haltige organ. Verbb. mit neutraler oder schwach alkal. Rk. einwirken läßt, ausgenommen Amide von einwertigen einbas. Fettsäuren, wasserlösliche Oxime u. Anilide, aber einschließlich Carbanilid. — Geeignete organ. Stoffe sind: *Hexamethylentetramin*, *Harnstoff*, *Resorcin*, *Sulfoharnstoff*, *Pyridin o. dgl.* Die so gewonnenen Prodd. dienen für gewisse, nicht näher erläuterte *medizin. u. photograph. Zwecke*. (**Schwed. P. 73 304** vom 6/12. 1929, ausg. 22/12. 1931.) DREWS.

Siemens & Halske A.-G., Berlin, *Sterilisation von Flüssigkeiten mittels geringer Mengen von Metallen*. Die sich anod. lösenden *Metalle* werden in Form von Fäden

angewendet, wobei die Elektroden bipolar gekuppelt sind u. man mit Wechselstrom arbeitet. (**F. P. 743 096** vom 24/9. 1932, ausg. 23/3. 1933. D. Prior. 25/9. 1931.) SCHÜTZ.

G. Analyse. Laboratorium.

A. J. V. Underwood, *Graphische Schätzung der logarithmischen mittleren Temperaturdifferenz.* Für die Ermittlung des logarithm. Mittels Θ_m zweier Temp.-Differenzen Θ_1 u. Θ_2 nach der Formel: $\Theta_m = (\Theta_1 - \Theta_2)/(\log_e \Theta_1 - \log_e \Theta_2)$ werden verschiedene graph. Methoden vorgeschlagen. Einzelheiten vgl. Original. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **9**. 167—70. Mai 1933.) R. K. MÜLLER.

Eugene W. Blank, *Mikroschmelzpunktbestimmung mit dem Thieleschen Apparat.* Das Thermometer wird nicht direkt in die Fl. eingetaucht, sondern steht in einer genau fixierten Röhre, die Substanz befindet sich nicht in einer Capillaren, sondern zwischen zwei Stückchen Mikroskopdeckglas, das Schmelzen wird mit einem schwachen Horizontalmikroskop verfolgt. Auf stets gleich hohe Füllung des App. u. langsames Heizen muß geachtet werden. Die Korrektur für Kaliberfehler u. herausragenden Faden wird für verschiedene Tempp. mit reinen Substanzen von genau bekanntem F. bestimmt u. graph. interpoliert. Die Unsicherheit beträgt wenige Zehntel Grad. Die Methode ist der üblichen vorzuziehen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 74—75. 15/1. 1933. Allentown, Pa.) W. A. ROTH.

W. Gurr, *Heizbare Nutschen nach Büchner.* Vf. schildert die Vorteile der Filtration bei erhöhter Temp. u. beschreibt drei BÜCHNER-Nutschentypen mit dampfbeheiztem Mantel (n. u. doppelte Höhe) u. mit heizbarem Mantel u. Boden unter Angabe der Anwendungsgebiete. (Chem. Fabrik **6**. 248—49. 7/6. 1933. Spandau, Lab. der Porzellanmanufaktur W. Haldenwanger.) R. K. MÜLLER.

José Piazza, *Gasometrisches Verfahren zur Bestimmung von Dichten fester Stoffe.* Zur Best. der D. kleiner Substanzmengen verwendet Vf. zwei am einen Ende zu kleinen Kugeln erweiterte Capillarröhrchen, deren eines mit der zu untersuchenden Substanz beschickt wird. Die beiden Röhrchen werden dann in waagerechter Lage mit Hg gefüllt u. die Meniskusverschiebungen bei Druckänderungen mittels eines anschließenden Hg-Niveaugefäßes abgelesen. Mit Hilfe einer graph. Konstruktion läßt sich die D. bzw. das Vol. der eingewogenen Substanz ermitteln. (An. Inst. Invest. cient. tecnol. **1**. Nr. 3. 64—70. 1930.) R. K. MÜLLER.

Guido M. Dreosti, *Über Volumeter für feste Körper.* Eine einfache Vorr. nach dem Prinzip des Siphons wird empfohlen. Die durch den festen Körper verdrängte W.-Menge wird durch Abhebern gemessen. (Science, New York [N. S.] **76**. 598—99. 1932. Cape Town [Südafrika], Low Temp. Res. Lab.) SKALIKS.

Max Ulmann, *Über die Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation.* II. (I. vgl. C. **1932**. I. 256.) Zur Best. des osmot. Druckes werden ein Gefäß mit Lsg. u. ein Gefäß mit reinem Lösungsm. in einen evakuierten Raum gebracht, so daß das Lösungsm. von der einen Fl. zur anderen mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit isotherm überdest. kann. Die überdest. Fl.-Menge wird volumetr. gemessen. Die Oberfläche des reinen Lösungsm. wird in einer porösen Platte durch Capillarkräfte festgehalten u. kann außer dem Gewicht des Lösungsm. noch das Gewicht einer daran anschließenden Hg-Säule tragen. Durch Veränderung der Höhe dieser Säule läßt sich der Dampfdruck oberhalb des reinen Lösungsm. variieren; der Zug derjenigen Säule, welche den Dampfdruck des Lösungsm. gleich dem Dampfdruck der Lsg. macht, ist gleich dem osmot. Druck. Anstatt diese Höhe der Hg-Säule durch Einstellung der Destillationsgeschwindigkeit Null zu ermitteln („stat. Arbeitsweise") mißt Vf. die Destillationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Höhen der Hg-Säule („dynam. Arbeitsweise"). Bei jeder Höhe der Hg-Säule ist die überdest. Menge der Zeit proportional, der Proportionalitätsfaktor ist die Destillationsgeschwindigkeit; diese ist wiederum von der Höhe der Hg-Säule linear abhängig; daher kann die zur Destillationsgeschwindigkeit Null gehörige Hg-Höhe leicht graph. bestimmt werden. Unter Verwendung der prakt. Erfahrungen an Messungen wss. Lsgg. konstruiert Vf. eine Apparatur für *Eisessig*. Es erwies sich als notwendig, eine Platte mit feineren Poren zu verwenden als bei *W.*; man verwendet eine Jena Glasfilterplatte *G 5*, mittlere Porenweite 1,5 μ. Bei *Eisessig* gelingt es, die Dest. sowohl von der Lsg. zum Lösungsm. als auch in umgekehrter Richtung zu leiten, so daß der Nulldruck interpoliert werden kann. — Es werden Messungen an *Maltoseacetat* (F. 156—157°) u. *Pentaacetylglucose* (F. 112°) ausgeführt. Die aus der Strukturformel berechneten Molgewichte wurden

bei beiden Stoffen richtig erhalten, doch zeigten sich bei der zweiten Substanz bereits bei Konzz. von 0,2% Abweichungen vom VAN'T HOFFschen Gesetz, die vermutlich durch Assoziation verursacht sind. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 318—26. 1933. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie, Abt. HESS.) EISENSCHITZ.

Otto Feußner, *Zur Durchführung der technischen Spektralanalyse.* Die Voraussetzungen zur Erzielung reproduzierbarer Aufnahmen von Emissionsspektren elektr. Entladungen zum Zwecke quantitativer Auswertung werden erörtert. Die Art u. Intensität der auftretenden Linien ist von der Stromstärke der Entladung abhängig. Diese Stromstärke kann nicht etwa durch ein Amperemeter auf der Niederspannungsseite eines Transformators gemessen werden, dessen Hochspannungsseite den Entladestrom liefert. Sie ist vielmehr vom Verhältnis Induktivität: Kapazität im Hochspannungskreis, sowie von der Höhe der Entladespannung abhängig. Ferner muß eine vom Zufall abhängige Ausblendung eines Teiles des Lichtes vermieden werden; dies wird durch passende räumliche Anordnung der Elektroden erreicht. Durch richtige Einstellung der Kondensorlinse muß für gleichmäßige Schwärzung der Spektrallinien gesorgt, bei photometr. Auswertung der Einfluß der Schwärzungskurve berücksichtigt u. der Eintritt von Nebenlicht verhindert werden. Es wird eine elektr. Anlage beschrieben, die die Herst. reproduzierbarer Entladungen ermöglicht. (Arch. Eisenhüttenwes. **6**. 551—56. Juni 1933. Hanau, Phys. Lab. d. Fa. W. C. HERAEUS.) EITZ.

Judd Lewis, *Uran als Quelle kontinuierlicher ultravioletter Strahlung.* Das Funkenspektrum des U, das zweckmäßig mit Elektroden aus duktilem U hergestellt wird, ist kontinuierlich u. bis zu 2100 Å u. darunter verwendbar. Die U-Linien sind sehr schwach u. dünn u. stören daher die Kontinuität kaum. Es wird gezeigt, daß mit U-Elektroden als Lichtquelle sehr scharfe u. leicht auflösbare Ultraviolettspektren erhalten werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 464—65. 2/6. 1933.) R. K. MÜLLER.

G. Ribaud, *Die Messung des Faktors der totalen Transmission von Farbfiltern für heterochrome Photometrie.* Beim Vergleich einer Glühlampe mit der meist bei niedrigerer Temp. brennenden Vergleichslampe wird die Farbe der letzteren oft durch ein Blaufilter der Farbe der zu prüfenden Lampe angeglichen. Die Theorie der Messung u. die Best. der Totaltransparenz des Filters wird beschrieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 687—88. 6/3. 1933.) FRIESER.

N. Thompson, *Die direkte Aufzeichnung von relativen Intensitäten mittels eines Mikrophotometers.* Vf. beschreibt eine Zusatzeinrichtung zu einem selbstregistrierenden Mikrophotometer, welche gestattet, an Stelle der sonst normalerweise aufgezeichneten Transparenzen direkt die relativen Belichtungsintensitäten zu registrieren, welche die Schwärzung auf der Platte bewirkt hatten. (Proc. physic. Soc. **45**. 441—46. 1/5. 1933. Sheffield, Univ.) FRIESER.

R. Wildt, *Photographische Probleme der astronomischen Spektralphotometrie.* Vf. bespricht kurz die Methoden der astronom. photograph. Spektralphotometrie u. erwähnt die Schwierigkeiten, die durch das Fehlen einer über das ganze Spektrum gleichmäßig empfindlichen Emulsion sowie durch die Wellenlängenabhängigkeit der Gradation u. des Schwarzschildexponenten bewirkt werden. Auf die Wichtigkeit der neuen ultrarotempfindlichen Emulsionen für astronom. Unterss. wird hingewiesen, z. B. für die Best. der Temp. kälterer Sterne. (Photogr. Korresp. **69**. 81—86. Juni 1933. Göttingen, Univ., Sternwarte.) FRIESER.

Duncan A. Mac Innes und **Donald Belcher**, *Eine dauerhafte Glaselektrode.* Die Glaselektrode hat die Form eines Schlangenkühlers, dessen Spirale mit der zu messenden Fl. gefüllt ist u. die am untern Ende durch eine Brücke (konz. KCl-Lsg.) mit einer Bezugs-HgCl-Elektrode in Verb. steht. Der Raum zwischen Mantel u. Spirale ist mit 0,1-n. HCl gefüllt. Der obere Teil des Mantels hat Verb. mit einer AgCl-Elektrode. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 199—200. 15/5. 1933. New York, The Rockefeller Inst. for Medical Research.) ECKSTEIN.

G. A. Elliott, *Indicatoren.* Vortrag über die Wrkg. u. Anwendung von Indicatoren. (Chem. Engng. Min. Rev. **25**. 130—36. 5/1. 1933.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Earl J. King, *Eine neue Form des Filtrierstäbchens und seine Anwendung in der Gewichtsanalyse.* Das Filtrierstäbchen besteht aus einem Capillarrohr, das bis zur Hälfte in einem Glasrohr steckt. Ein dünner Gummischlauch hält beide Rohre zusammen u. gestattet ein leichtes Verschieben des Capillarrohres. Das Ende des Capillarrohrs ist etwa 2 mm von Ende des äußeren Rohres entfernt. Der freie Raum

wird mit Filterschleim ausgefüllt. Bei der Fällung z. B. von SiO_2 oder $BaSO_4$ wird die überstehende Fl. abgesogen u. nach Auswaschen des Nd. das Filter durch Eindrücken des Capillarrohres dem Nd. hinzugefügt. (Analyst **58**. 325—28. Juni 1933. Toronto, Univ.) ECKSTEIN.

J. Guzmán und **A. Rancaño**, *Makroelektroanalyse von Co, Zn, Cd, Ag und Hg.* (Vgl. C. **1932**. II. 3276. **1933**. I. 2988.) Mit einer Kathode aus Cu-Drahtnetz u. einem zum Rechteck gebogenen Draht aus passiviertem Fe als Anode kann *Co* aus einer 1 bis 1,5 g enthaltenden Lsg. unter Zusatz von 40 g $(NH_4)_2SO_4$, 20 g Na_2SO_3 u. 75 ccm konz. NH_4OH (D. 0,910) elektroanalyt. bestimmt werden (Klemmenspannung 2,8 V, Stromstärke anfangs ca. 2,4 Amp., später ca. 1,6 Amp.). — Für die elektroanalyt. *Zn*-Best. wird eine Lsg. von 5 g $ZnSO_4$ mit 15 ccm NH_4OH (D. 0,910), 1 g KCN u. 20 g $(NH_4)_2SO_4$ verwendet bei einer Elektrodenspannung von 4,2 V zu Beginn; während der Elektrolyse muß energ. gerührt werden. Der Nd. wird in einem elektr. Ofen bei einer Temp. nicht über 70° getrocknet. Der Kathodenrahmen besteht in diesem Falle aus Ag. Der Nd. wird vor der nächsten Best. durch Elektrolyse in 2%ig. Sodalsg. mit 3 Amp. u. Waschen mit einige Tropfen HNO_3 enthaltender H_2SO_4 entfernt. — *Cd* wird durch Elektrolyse einer ca. 1 g $CdSO_4$, 7 ccm NH_4OH u. 25 g $(NH_4)_2SO_4$ enthaltenden Lsg. mit 2,7 V (2,5—1 Amp.) bestimmt. — Für die *Ag*-Best. wird eine Cu-Drahtnetzkathode verwendet, die in einer durch Diaphragma von 1%ig. KCN-Lsg. (Cu-Anode) geschiedenen $KAg(CN)_2$-Lsg. (ca. 1 g Ag) elektrolyt. versilbert ist. Die Analyse erfolgt in einer ca. 1 g Ag als $AgNO_3$, 20 g $(NH_4)_2SO_4$ u. 5 g NaOH enthaltenden Lsg. mit 1,2 V Elektrodenspannung (1—0,2 Amp.). — Auch bei der *Hg*-Best. wird die Cu-Kathode vor dem Vers. versilbert, dann wird auf ihr elektrolyt. Hg abgeschieden, zum größten Teil (durch Elektrolyse in NaCl-Lsg.) wieder entfernt, von neuem versilbert usf. Als Analysefl. dient eine Lsg. von reinstem Hg in der gerade erforderlichen Menge HNO_3 (D. 1,2), die Elektrolyse wird mit konstanter Stromstärke von 1,5 Amp. (1,7—2,9 V) ausgeführt. Der Nd. wird mit Aceton gewaschen. (An. Soc. españ. Física Quim. **31**. 348—55. 15/5. 1933. Madrid, Nat. Inst. für Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

A. del Campo und **F. Sierra**, *Neue acidimetrische Bestimmung von Orthowolframaten mit Methylrot.* Bei Zusatz von Benzidinchloridlsg. zu einer Lsg. von Na_2WO_4 tritt die Rk. $Na_2WO_4 + Bzd \cdot 2\,HCl = Bzd \cdot H_2WO_4 + 2\,NaCl$ ein; gegenüber Methylrot reagiert der Nd. von $Bzd \cdot H_2WO_4$ neutral, die Reagenslsg. sauer; da ein Teil der letzteren am Nd. hydrolyt. adsorbiert wird, kann der Umschlag mit Methylrot, der in reiner Benzidinchloridlsg. erst bei etwas größerer Konz. erfolgt, zur Best. des Endpunktes der Fällung verwendet werden. Zur Darst. des Reagens werden 8 g Benzidinchlorid bei mäßiger Wärme in 1 l W. gel., die Lsg. abgekühlt, nach 24 Stdn. umgerührt, filtriert u. gegen eine Lsg. mit bekanntem Geh. an reinstem $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ eingestellt. Die bei der Best. verwendete Na_2WO_4-Lsg. wird vor Beginn der Analyse gegen Phenolphthalein genau neutralisiert. Der Umschlag erfolgt am besten in Lsgg., die nicht mehr als 0,1—0,2 g WO_3 in 20 ccm enthalten. (An. Soc. españ. Física Quim. **31**. 356—60. 15/5. 1933. Madrid, Naturw. Fak., Lab. f. chem. Analyse.) R. K. MÜLLER.

Organische Substanzen.

A. J. Anthony, *Zur Technik der Wasserstoffverbrennungsanalyse.* Beschreibung einer besonderen Verbrennungscapillare mit eingeschmolzener Pt-Heizspirale. Herst. L. HORNUTH-VETTER, Heidelberg. (Z. Biol. **93**. 405—06. 28/2. 1933. Hamburg, Eppendorfer Krankenhaus.) GROSZFELD.

A. W. Vervloet, *Gefährliche Wandbekleidung.* Auf Grund von Unterss. an einer Wandbekleidung aus Zuckerrohrfaser, die im Mittel 5 g As_2O_3 je qm enthielt, wird eine Perhydrol-H_2SO_4-Veraschungsmethode zur As-Best. in Pflanzenfasern als auch in Harn (hier auch zur Pb-Best.) mitgeteilt. Die Best. selbst erfolgt nach REITH (C. **1933**. I. 3746). Einzelheiten im Original. (Pharmac. Weekbl. **70**. 578—84. 10/6. 1933.) DEGNER.

Joseph Callaway jr. und **Solomon Reznek**, *Bestimmung kleiner Mengen von Benzylalkohol.* Beschreibung eines Verf., beruhend auf Oxydation mit $KMnO_4$ zu Benzoesäure bei Zimmertemp. Zur Best. kleiner Mengen in wss. Lsg. dient das Eintauchrefraktometer bei 20°. Einer Ablesung von *r* Skalenteilen entsprechen 0,193 (*r* — 14,40) g in 100 ccm. (J. Ass. off. agric. Chemists **16**. 285—89. 15/5. 1933. New York, U. S. Food and Drug Administration.) GROSZFELD.

Margrethe Sørensen und **G. Haugaard**, *Die Anwendung der Orcinreaktion auf die Bestimmung der Art und Menge von Kohlenhydratgruppen in Proteinen.* Vff. unter-

suchen die Brauchbarkeit der *Orcinrk.* (vgl. TILLMANS u. PHILIPPI, C. **1930**. I. 1662) für die quantitative Best. der Kohlenhydrate in Proteinen. — Für die Durchführung der colorimetr. Best. benutzen Vff. ein PULFRICHsches Stufenphotometer, in dem die Extinktionskoeff. der Lsgg. gemessen werden. Als bestgeeignete Temp. wird 80 bis 81° ermittelt, 2 ccm 2%ig. Orcinlsg. sind zuzusetzen (statt 0,5 ccm, wie TILLMANS u. PHILIPPI), die Konz. der Schwefelsäure soll 14,30 g-Äquivalente in 1000 g betragen. Die Dauer der Erhitzung ist sehr wesentlich, Vff. verfahren so, daß eine Reihe gleicher Ansätze (1 ccm Kohlenhydratlsg., 2 ccm 2%ig. Orcinlsg. u. 15 ccm Schwefelsäure) verschieden lange (5—30 Min.) erhitzt u. dann bis zur Messung in Eis gekühlt werden. — An einer Reihe von Monosacchariden (*Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Sorbose, Arabinose, Xylose* u. *Rhamnose*) wird gezeigt, daß dieses Verf. eine Unterscheidung der Zucker nach der verschiedenen Form u. Lage ihrer Zeit-Extinktionskurven erlaubt. Zum direkten Vergleich der einzelnen Verbb. benutzt man die „*Verhältniskurven*", das sind die Kurven, die man erhält, wenn das Verhältnis der Extinktion für das Filter *S 43* (10 mm-Zelle) zu der Extinktion für das Filter *S 53* (30 mm-Zelle) gegen die Zeit aufträgt. Der Einfluß der Zuckerkonz. wird so ausgeschaltet. — Komplexe Saccharide (*Lactose, Raffinose, Glykogen* u. *Inulin*) haben die gleichen Kurven wie Gemische aus den aufbauenden Monosacchariden, die Orcinrk. ist also ein additiver Prozeß. Das gleiche gilt für Nachweis u. Best. der Zuckerkomponente in Glykosiden (*Amygdalin* u. *Salicin*). — Die Anwendung der Methode auf einige *Proteine* gibt folgende Zahlen: *Eieralbumin* (7 mal umkrystallisiert) enthält 1,71% *Mannose*, eine *ll. Fraktion* von *Serumalbumin* (SORENSEN, C. **1931**. I. 2624) 0,47% *Mannose* + *Galaktose* (1 : 1), die *wl. Fraktion* dagegen kaum Kohlenhydrat (0,02%), *Pferdeserumglobulin* (5 mal umgefällt) 1,82% *Mannose* + *Galaktose*. In gut gereinigtem *Casein* findet man 0,31% *Galaktose* aber keine *Lactose*, ebenso in *Lactalbumin* nur *Galaktose* (0,44%). Eine *wl. Fraktion* von *Weizengliadin* (14 mal aus 60%ig. A. umgelöst) weist 0,20% *Mannose* auf. Das Original enthält 13 Tabellen u. 21 Kurventafeln. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **19**. Nr. 12. 44 Seiten. 1933.) ERLBACH.

A. Castiglioni, *Chinolin und Lignin.* Vf. prüft die Verwendbarkeit von tertiären Aminen zu Farbenrkk. mit *Lignin.* Unters. werden *Chinolin, Chinolinhydrochlorid, Chinolinsulfat, Chinaldin, Lepidin, Carbostyril, Isochinolin* u. *Acridin* in ihrem Verh. gegen das Holz von ca. 80 verschiedenen Bäumen resp. Sträuchern. Das Holz wird mit den alkoh. Lsgg., beim *Chinolinhydrochlorid* u. *-sulfat* auch mit den wss. Lsgg. durchtränkt u. dann mit konz. u. verd. HCl, verd. HNO_3 u. verd. H_2SO_4 behandelt. Folgende Resultate wurden erhalten: *Isochinolin* u. *Carbostyril* geben keine Färbung. *Acridin* gibt schon an sich in saurer Lsg. eine gelbe Färbung, die sich in Ggw. von Lignin nicht verändert. Bei Anwendung von *Chinolin* in 1%ig. alkoh. Lsg. gibt das Holz mit konz. HCl in wenigen Sek. eine intensiv weinrote Färbung. Mit verd. HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 wird eine lebhaft orangegelbe Farbe erhalten. *Chinaldin* gibt mit den verschiedenen Säuren in Ggw. von Lignin eine schwachgelbe Färbung, die mit der Zeit in Grün umschlagen kann u. dann wieder gelb wird. *Lepidin* bewirkt eine schwach weinrote Färbung, die mit der Zeit in Gelb umschlägt. *Chinolinhydrochlorid* u. *-sulfat* liefern in wss. Lsg. u. in 10%ig. alkoh. Lsg. sofort ohne Zusatz weiterer Säuren eine intensiv orangegelbe Färbung. Die Konz. des Reagenses ist von Bedeutung für das Auftreten u. die Intensität der Färbung. Es wird *Chinolin* in 1%ig. alkoh. Lsg. u. nachfolgende Behandlung mit konz. HCl oder *Chinolinhydrochlorid* oder *-sulfat* in 10%ig. wss. Lsg. zum Nachweis von Lignin empfohlen. Die genannten Farbenrkk. eignen sich auch zum mikroskop. Nachweis von Lignin, sowie zur quantitativen Best. der Holzmasse im Papier. — *Chinolin* gibt ähnliche Färbungen von Gelb bis Braun mit *Furfurol, Safrol, Eugenol, Zimtaldehyd* u. *Anethol*, keine Färbungen mit *Vanillin, Guajacol, Brenzcatechin* u. *Anisol.* Die erhaltenen gefärbten Verbb. sind Kondensationsprodd. von 2 Moll. Chinolin mit 1 Mol Aldehyd, Leukobasen, $R \cdot CH(C_9H_6N)_2$, analog dem Leukomalachitgrün. Ausgenommen Furfurol, das aus den Pentosanen des Holzes nur durch Säuren in der Wärme frei gemacht wird, gibt *Chinolin* also nur positive Rkk. mit Verbb. mit ungesätt. Seitenkette, was der Hypothese, nach der die Farbenrk. des Holzes an die Ggw. von Verbb. vom Vanillintypus geknüpft ist, widerspricht. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 469—73. 19/3. 1933.) FIEDLER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Max Haitinger und **Ludwig Linsbauer**, *Die Grundlagen der Fluorescenzmikroskopie und ihre Anwendung in der Botanik.* Es wurde versucht, analog den bekannten histolog.

Färbemethoden durch Färbung histolog. Präparate mit fluorescierenden Farbstoffen u. nachfolgende Betrachtung im Fluorescenzmikroskop Differenzierungen zu erzielen. Es wurden mehr als 50 verschiedene fluorescierende Körper untersucht, wobei beobachtet wurde, daß dem Verdünnungsgrade wesentliche Bedeutung zukommt. (Beih. Botanisch. Zbl. I. Abt. **50**. 432—44. 1933. II. physikal. Inst. d. Univ. Wien, u. Höhere Bundeslehranst. u. Bundesversuchsanst. f. Wein-, Obst- u. Gartenbau, Klosterneuburg. Sep.) LINSER.

V. H. Morris und **R. W. Gerdel**, *Colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Kaliums in pflanzlichen Geweben.* Der Preßsaft wird bei 55° im Wasserbad geklärt, mit 1% Tierkohle geschüttelt, filtriert u. in einem Zentrifugenglas 1 ccm davon mit 2 ccm EMMERTschem Natriumkobaltinitritreagens versetzt, zu dessen Herst. 5,1666 g reines Natriumkobaltinitrit in 40 ccm dest. W. gelöst werden, 27 g K-freies Natriumnitrit in anderen 40 ccm W., worauf beide Lsgg. gemischt, mit 6 ccm Eg. versetzt u. auf 100 ccm aufgefüllt werden. Nun wird 15—20 Min. stehen gelassen, wobei gelegentlich geschüttelt werden soll. Dann werden 10 ccm 70% Alkohol zugegeben u. zentrifugiert, abgegossen u. abermals zweimal gewaschen. Nun wird die Fällung in einen 100 ccm-Meßkolben gespült u. am Dampfbad erwärmt. Nach Lsg. u. Erkalten werden 25 ccm in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, mit 5 ccm 1%ig. Cholinchloridlsg. u. 5 ccm 2%ig. Kaliumferrocyanidlsg. geschüttelt, wobei eine der Menge des vorhandenen Kobalts direkt proportionale Grünfärbung entsteht, die colorimetriert wird. Die Methode von JACOBS u. HOFFMAN wurde also für pflanzliches Material adaptiert u. gibt gleichgute Werte wie die Chloroplatinatmethode, ist jedoch einfacher zu handhaben. (Plant. Physiol. **8**. 315—19. April 1933. Wooster, Ohio, Ohio Agric. Exp. Station.) LINSER.

R. E. Oltman, *Eine neue Methode und ein neuer Apparat zur quantitativen Bestimmung von Chlorophyll.* Zwischen eine elektr. Lampe, die von einer Batterie gespeist wird u. deren Lichtintensität durch einen Widerstand verändert werden kann u. eine photoelektr. Zelle, die mit einem Milliamperemeter in Verbindung steht, wird eine Küvette mit der zu colorimetrierenden Chlorophyllsg. gebracht. Vor die Küvette ist noch ein Rotglasfilter mit einer Durchlässigkeit von ca. 5600—7000 Å geschaltet. Die Herst. der zu colorimetrierenden Extrakte ist folgende: Die Blätter werden klein zerschnitten, bei 37° in einem elektr. Ofen getrocknet, pulverisiert u. dann etwa weitere 3—4 Tage weitergetrocknet. 0,5 g des trockenen Pulvers werden dann im Soxhlet mit einem Gemisch von Äther u. Aceton (1 : 1) ca. 24 Stdn. lang extrahiert, indem das Extraktionsmittel auf 50° (im Wasserbad) gehalten wird. Dann wird im Scheidetrichter das Aceton mit W. weggewaschen, die Anthocyane u. Flavone mit 1%ig. Natriumcarbonatlsg. u. anschließend abermals mit W. Dann wird mit 10 ccm gesätt. methylalkoh. KOH 24 Stdn. am Eis stehen gelassen, wobei das Kaliumchlorophyllin ausfällt, während Carotin u. Xanthophyll in Lsg. bleiben. Mit W. werden die Substanzen getrennt, die Kaliumchlorophyllinlsg. mit Ä. einmal ausgeschüttelt, auf 100 ccm gebracht u. colorimetriert. (Plant. Physiol. **8**. 321—26. April 1933. Oberlin, Ohio, Oberlin College.) LINSER.

Shirobee Hoshijima, *Über die Phosphorescenz in menschlichen Geweben.* II. *Über die Phosphorescenz von Ablagerungen und pathologisch verkalkten Geweben und den Einfluß der Glühtemperatur auf die Phosphorescenz geglühter Gewebe.* (I. vgl. C. **1933**. I. 3990.) Bei Gallen- u. Blasensteinen wird schwache Phosphorescenz, bei der Asche aus verkalkter Bronchialdrüse u. verknöchertem Muskelgewebe intensive Phosphorescenz beobachtet. Bei menschlichen Geweben verschwindet die Phosphorescenz, wenn eine Glühtemp. von 690° überschritten wird, während Knochen anderer Lebewesen auch bei Glühen bis 820° ihre Phosphorescenz nicht verlieren. Die Phosphorescenzspektren entsprechen denjenigen von Calcit + Apatit. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **21**. 15—20. 1 Tafel. Mai 1933.) R. K. MÜLLER.

Josef Koller, *Über die Durchführung der chemisch-analytischen Blutalkoholbestimmung nach Widmark und deren forensische Bedeutung.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. **1933**. I. 1819.) Vf. bespricht an einigen Fällen die große Bedeutung des chem. *A.-Nachweises im Blut* für die Rechtspflege. Die WIDMARKsche Mikrodest.-Methode wird als bewährt u. zuverlässig bezeichnet. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **21**. 269—74. 2/6. 1933. München, Univ., Gerichtl.-med. Inst.) FRANK.

Josef Koller, *Zur Methodik des spektroskopischen Kohlenoxydnachweises im Blut.* (*Natriumstannitlösung oder Ammoniumsulfid?*) Bei *CO*-Konzz. über 20% im Blut ergab die Verwendung von *Natriumstannit* sehr gute u. deutlichere Resultate als mit

$(NH_4)_2S$, unter 20% CO konnten weder mit $(NH_4)_2S$ noch mit Natriumstannit einwandfreie Resultate erzielt werden. Makroskop. war eine CO-bluthaltige Lsg. bis herunter auf 20% mit Natriumstannitzusatz deutlicher rot als die von n. Blut. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **21.** 275—77. 2/6. 1933. München, Univ., Gerichtl.-med. Inst.) FRANK.

L. Rosenthaler, *Analytische Notizen. III. Über den Nachweis des Blutes mit 2,7-Diaminofluorenhydrochlorid.* (II. vgl. C. **1933.** II. 97.) Das genannte, von J. SCHMIDT u. HINDERER (C. **1932.** I. 1126) zum Blutnachweis empfohlene Reagens gibt Blaufärbung auch mit Cl, Br, J, ClO′, $FeCl_3$, $FeSO_4 + H_2O_2$, $CuSO_4 + SCN'$, $Hg(CH_3COO)_2$, MnO_2, PbO_2, $Fe_2(CN)_3$, Cr_2O_7'', MnO_4', Chinon, Gummiarabicum-Oxydase, Tyrosinase u. Blutausschüttelung nach WEBER-SCHUMM, verhält sich also im großen Ganzen wie das Benzidin. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74.** 333—34. 1/6. 1933. Bern.) DEGNER.

J. Frangouli und **A. Vassiliou**, *Untersuchung und Bestimmung freier Säure in Säuresalzen des Chinins.* Der Umschlag des Methylrots bei der alkalimetr. Best. des *Chinin*dihydrochlorids oder -sulfats erfolgt, wenn die Hälfte der mit dem Alkali verbundenen Säure neutralisiert ist. Erfordert die erste Phase der Neutralisation mehr Alkali als die zweite, so liegt freie Säure enthaltendes Chininsalz vor. Die Prüfung erfolgt so: 25 ccm einer aus 4 g Chininsalz in 500 ccm W. hergestellten Lsg. werden nach Zusatz von 40 ccm absol. A. mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Methylrot als Indicator titriert. Zu einer zweiten, ebenso großen Menge der zu untersuchenden Lsg. werden doppelt so viel ccm NaOH gegeben, als bei dem ersten Vers. verbraucht wurden. Vorhandensein von freier Säure in dem Chininsalz zeigt sich nun in einer alkal. Rk. der Lsg. gegen Phenolphthalein. Titration des Alkaliüberschusses gibt den Betrag an freier Säure an. (Praktika **7.** 293—97. 1932.) HELLRIEGEL.

Bertil Sjögren und **Rudolf Lundgren**, *Über Bewertung von Thyreoideapräparaten des Handels.* Empfehlung der biol. Standardisierung nach KREITMAIR u. Beschreibung der chem. Thyroxinbest. nach MIDDLETON. In einer Tabelle sind die Resultate dieser Bestst. für in Schweden gangbare Präparate niedergelegt. (Svensk farmac. Tidskr. **37.** 261—65. 281—84. 10/5. 1933. Lab. d. Astra Akt.-Ges.) E. MAYER.

Walter Meyer, *Über die Notwendigkeit der Untersuchung gekaufter galenischer Zubereitungen — Lanolin und Unguentum molle, D. A.-B. 6.* (Vgl. RUNGE, C. **1933.** I. 3332.) Die genannten Salben des Handels weisen oft einen viel (bis zu 125%) zu hohen W.-Geh. auf. Zur W.-Best. in diesen Salben wird außer 4 anderen das folgende, schnell annähernd orientierende Verf. angegeben: 5—7 g einer nach gutem Mischen entnommenen Durchschnittsprobe mit der 3-fachen Menge Olein vorsichtig erwärmen, bis nur noch ganz vereinzelte Bläschen aufsteigen u. die gesamte Fettmenge durchsichtig klar ist. Gewichtsverlust = W.-Geh. (Pharmaz. Ztg. **78.** 483—84. 6/5. 1933.) DEGNER.

H. M. Burlage, **M. L. Jacobs** und **F. J. Le Blanc**, *Die Gehaltsbestimmung von Semen Strychni nach einem Methoxydifferenzverfahren.* Zur Best. von Strychnin neben Brucin im Alkaloidextraktionsrückstand aus Semen Strychni (AER.) wurde folgendes Verf. ausgearbeitet, das auf der Best. der beiden CH_3O-Gruppen des Brucins nach ZEISEL, der hieraus erfolgenden Berechnung des Brucins u. der Ermittelung des Strychnins aus der Differenz beruht: den bei 105—110° getrockneten u. gewogenen AER (*a g*) aus *d g* Droge in Erlenmeyer mit 10 ccm HJ (1,5—1,7; J-, S- u. P-frei) u. 5 ccm Eg. (8%) versetzen, in Glycerinbad (130—140°) stellen, durch $AgNO_3$-Lsg. (10%) gewaschenes CO_2 durchleiten (120—150 Blasen je Minute), CO_2-Strom weiterleiten durch ein System von 5 im W.-Bad (40—50°) stehenden Flaschen, 1. leer, 2. W., 3.—5. Lsg. von je 2% As_2O_3 u. K_2CO_3 enthaltend, von hier weiterleiten in eine Flasche mit W., in Erlenmeyer (150 ccm) mit 40 u. zuletzt in solchen mit 10 ccm alkoh. schwach HNO_3-saurer $AgNO_3$-Lsg. (0,1-n.); nach 2-std. Durchleiten die vorletzte Flasche ab- u. die letzte an ihre Stelle schalten; wenn alles CH_3J durchgetrieben (kein Nd. mehr) den Inhalt der beiden letzten Flaschen durch tarierten Gooch filtrieren, mit HNO_3-saurem W. waschen, bei 105—110° trocknen u. wägen (AgJ), Gewicht = x. Strychningeh. in der untersuchten Droge in % = $[100\,(a - 0{,}83970\,x)/d]$. Kontrollbest. in Filtrat u. Wasch-W. durch Titration des $AgNO_3$-Überschusses nach VOLHARD. 1 ccm 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. = 0,01972 g Brucin (W.-frei). (J. Amer. pharmac. Ass. **22.** 298 bis 304. April 1933. Univ. of North Carolina; South Dakota State Coll.) DEGNER.

L. Rosenthaler, *Über den Leuchtgasgeruch in Tolubalsamsirup (zu der Mitteilung von Dr. Brandrup).* (Vgl. BRANDRUP, C. **1933.** II. 99.) Das Auftreten eines leuchtgasähnlichen Geruches in Sirupus Balsami tolutani rührt von Styrol her, das unter

Einw. der Enzyme von Mikroorganismen, wie Aspergillus niger u. Penicillium glaucum (OLIVIERO, C. **1906**. II. 608) nach $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2$ aus der anwesenden Zimtsäure entsteht. (Pharmaz. Ztg. **78**. 532. 20/5. 1933.) DEGNER.

W. Küßner und **P. Wolff**, *Vergleichende Wertbestimmungen von Mutterkorn.* Trotz der Ablehnung ihres Verf. (C. **1932**. I. 3093) durch PEYER u. Mitarbeiter (C. **1933**. I. 3753) halten Vff. daran fest, daß ihr Verf. brauchbar sei, um in gröberen Abstufungen die Qualität von Mutterkorn einwandfrei zu erkennen. (Pharmaz. Ztg. **78**. 497. 10/5. 1933.) DEGNER.

W. Peyer, *Vergleichende Wertbestimmungen von Mutterkorn.* Erklärung zu der vorst. Erklärung von KÜSZNER u. WOLFF. (Pharmaz. Ztg. **78**. 497. 10/5. 1933.) DEG.

Vilh. Jensen und **Elsa Jensen**, *Über Bestimmung des Phenolkoeffizienten von Desinfektionsmitteln nach der Deckglasmethode.* Vff. modifizierten die in „SALOMONS' bakteriolog. Technik 1893" beschriebene Methode durch Trocknung des Vers.-Objekts auf einem Deckglase. Für zahlreiche Präparate wurde der Phenolkoeff. bestimmt, d. h. das Verhältnis zwischen der stärksten Verdünnung des Desinfektionsmittels dividiert durch die stärkste Verdünnung einer Phenolauflsg., die in 2 Min. Micrococcus aureus tötet. (Dansk Tidsskr. Farmac. **7**. 77—94. Mai 1933. Patholog. Inst. d. Univ. Kopenhagen.) E. MAYER.

George F. Leonard und **Edna Heacock**, *Eine Methode zur Bestimmung der Desinfektionskraft von Substanzen mit hoher bakteriostatischer Kraft.* Zur Feststellung feinerer Differenzierungen benutzten Vff. die Methode der doppelten Umimpfung. Näheres im Original. (Amer. J. Pharmac. **105**. 241—43. Mai 1933. New Brunswick [N. J.].) GRIMME.

Carl J. Engelder, Textbook of elementary qualitative analysis. New York: Wiley 1933. (243 S.) 2,25.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Walter Büche, *Das Absieben von Suspensionen.* Überblick über die zur Ausscheidung gröberer Teile aus Suspensionen verwendeten App. u. deren Anwendungsbereich: Siebschleudern, Filterpressen, Zellenfilter, Plansiebe, rotierende Siebtrommeln. Charakterist. Merkmale der naßarbeitenden Vibrationssiebe: infolge hoher Selbstreinigung u. günstiger Einw. auf die elast. Eigg. der Pasten haben sich die Visko-Siebe der MASCHINENFABRIK DORST A.-G., Oberlind i. Thür., im Dauerbetrieb anscheinend gut bewährt. (Chem. Fabrik **6**. 240—42. 7/6. 1933. Karlsruhe, T. H., Masch.-Lab.) R. K. MÜLLER.

Walther Deutsch, *Über die Koronaströmung in den Elektrofiltern.* Vf. untersucht experimentell u. rechner. die für den zu erzielenden Reinigungsgrad eines Elektrofilters wichtige Frage, in welcher Weise bei Paralleldrahtgitter als Elektrode die Verteilung der Ionenströme von den Dimensionen der Anordnung abhängt. (Physik. Z. **34**. 448—53. 1/6. 1933.) KOLLATH.

A. Besag, *Praktische Erfahrungen im Behälterbau für die Kälteindustrie unter besonderer Berücksichtigung von Schweißung und Verzinkung.* (Z. ges. Kälte-Ind. **40**. 42—46. 56—57. April 1933. Berlin-Adlershof.) LÜDER.

H. Seekamp und **W. Pfahler**, *Flaschenkühlung mit Rhodanammonium.* Kühlwrkg. binärer u. ternärer Salzgemische, von denen eine Komponente Rhodanammon ist; Temp.-Erniedrigung bis 38° (180 g NH_4CNS + 115 g NH_4NO_3 + 240 ccm W.). Beschreibung eines Kühlers; Ergebnisse von Kühlvers.; Kühlintensität u. Kühldauer. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **4**. 305—09. April 1933. Dortmund-Eving.) SCHUSTER.

Thomas O. Jones, Baltimore, übert. von: **John L. Brown**, Catonsville, *Herstellung von Kolloiden aus bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch nichtleitenden Substanzen.* Elektroden aus der betreffenden Substanz, z. B. aus *Si*, werden erhitzt u. der Lichtbogenzerstäubung in der Lsg. eines Red.-Mittels, der gegebenenfalls ein Schutzkolloid zugesetzt worden ist, unterworfen. Die Seele der Si-Elektroden besteht z. B. aus mit HCl angefeuchtetem Silicagel, so daß eine Leitungsmöglichkeit für den elektr. Strom gegeben ist. Die Lsg., in der die Zerstäubung stattfindet, enthält Na_2SO_4 oder

Na_2SO_3 u. eine geringe Menge von Gummiarabicum. (**A. P. 1 910 212** vom 13/12. 1930, ausg. 23/5. 1933.) DREWS.

L. Blake-Smith, San Francisco, übert. von: **Walter Arthur Brown** und **Gotthold Harry Meinzer**, Los Angeles, *Zerlegen von Emulsionen.* Zur Störung des Gleichgewichts wird die Emulsion zunächst durch Rühren in Bewegung gebracht u. sodann unter Fortsetzung des Rührens mit Quarzsand, Bentonit bzw. einem anderen zeolit. Material u. gegebenenfalls Metallsulfid behandelt. (**A. P. 1 911 797** vom 18/5. 1927, ausg. 30/5. 1933.) DREWS.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim, *Verfahren zum Binden von Gasen*, dad. gek., daß das Gas oder Gasgemisch mit *Lignin* oder Ligninderivv. in innige Berührung gebracht wird. Aus Gasgemischen wird z. B. Stickstoffdioxyd mit Lignin entfernt, welches dem Holzhydrolyseprozeß entstammt. Ebenso eignet sich Methyllignin zum Binden von NO_2. Auch H_2S, CO_2, NH_3, W.-Dampf, O_2 sollen mit Lignin gebunden werden können. (**D. R. P. 578 186** Kl. 12e vom 5/2. 1931, ausg. 10/6. 1933.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., (Erfinder: **Fritz Markau**), Frankfurt a. M., *Verfahren zur Verflüssigung kondensierbarer Gase aus Gasgemischen* unter Anwendung mehrstufiger Kompression, dad. gek., daß zwischen den einzelnen Kompressionsstufen nach Abführung der Kompressionswärme eine weitgehende Verflüssigung der kondensierbaren Gaskomponente durch Kältemittel erfolgt. Das Verf. dient z. B. zum Trennen von Chlor-Luftgemischen. (**D. R. P. 577 834** Kl. 12e vom 22/12. 1926, ausg. 6/6. 1933.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung polymorpher Stoffe in bestimmter Krystallmodifikation.* Die Stoffe werden in Ggw. solcher Stoffe einer Wärmebehandlung unterworfen, welche dieselbe Krystallstruktur wie die gewünschte Modifikation besitzen. Es wird z. B. TiO_2, das aus Anataskrystallen besteht, mit Mangansulfat auf 800° erhitzt. Das entstehende Prod. besteht aus Rutil. (**F. P. 744 295** vom 30/9. 1932, ausg. 18/4. 1933. D. Prior. 1/10. 1931.) HORN.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallkatalysatoren durch Reduktion von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle.* Das zu reduzierende Pulver, z. B. das auf einem Träger niedergeschlagene Metallsalz, wird erst durch eine Zone erhitzten H_2 u. dann durch eine k. Gaszone geführt. Die Zonen können untereinander angeordnet sein, oder so, daß das Pulver im einander entgegengesetzten Sinne die Zonen durchläuft. Das die Zonen bildende Rohr kann mit Klopfeinrichtungen, Pulverstreuern, Heiz- u. Kühleinrichtungen ausgestattet sein. (**E. P. 384 175** vom 27/4. 1932, ausg. 22/12. 1932. D. Prior. 5/5. 1931.) HORN.

III. Elektrotechnik.

M. Pirani, *Elektrische Öfen für die chemische und Metallindustrie.* Entw., gegenwärtiger Stand u. Vorteile der elektr. Öfen. (Chem. Fabrik **6**. 242—45. 7/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

H. Stach, *Isoliertechnik im Maschinenbau.* (Elektrotechn. Z. **54**. 563—65. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

Alfred Hermanni, *Die Isolierstoffe in der Installationstechnik.* (Elektrotechn. Z. **54**. 567—69. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

F. Moench, *Die Isolierstoffe in der elektrischen Nachrichtentechnik.* (Elektrotechn. Z. **54**. 561—63. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

E. Albers-Schönberg, *Die Isolierstoffe der Steatitgruppe.* (Elektrotechn. Z. **54**. 545—47. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

H. Warren, *Isolationen — Drahtumkleidungen. XI. Allgemeine Besprechung der technischen Aussichten.* (Vgl. C. **1933**. I. 3756.) Verwendung von Baumwolle, Seide, Asbest, Papier, Email usw. zur Isolierung von Drähten u. Eigg. dieser Isolationen. (Electrician **110**. 736—37. 9/6. 1933.) R. K. MÜLLER.

H. Krefft, **M. Reger** und **R. Rompe**, *Einige atomphysikalische Probleme der Lichterzeugung in Leuchtröhren.* Die Verschiedenheit der einzelnen Leuchtröhrenarten wird an Hand der am Mechanismus der positiven Säule einer Gasentladung beteiligten Elementarprozesse diskutiert. Es wird besonders die Wiedervereinigung im Gasraum behandelt u. auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Charakteristik der Säule u. dem Ablauf der Wiedervereinigung hingewiesen. (Z. techn. Physik **14**. 242 bis 246. 1933. Berlin.) KOLLATH.

Brown Co., Berlin, übert. von: **Charles B. Barton**, Berlin, New Hampshire, *Graphitelektrode.* Die Elektroden werden mit Öl u. Trockenmitteln imprägniert, die sich unter dem Einfluß der Atmosphäre schnell oxydieren. Die Elektroden werden alsdann ca. 6 Monate der Einw. der Atmosphäre ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeitdauer sind die Imprägnierstoffe vollständig oxydiert u. erhärtet, so daß sie bei Verwendung der Elektroden nicht mehr abfließen können. (**A. P. 1 909 800** vom 10/12. 1930, ausg. 16/5. 1933.) DREWS.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Homer H. Lowry**, Mountain Lakes, *Körnige Kohle aus Anthracen.* Das Ausgangsmaterial wird zerkleinert, gesiebt u. gewaschen, bis die gewünschte Körnung erhalten ist. Die in dem körnigen Material vorhandenen Fe-Verbb. werden in metall. Fe übergeführt. Letzteres wird auf magnet. Wege abgetrennt. Die so erhaltene Kohle findet Verwendung bei Telephonanlagen, Mikrophonen o. dgl. (**A. P. 1 907 843** vom 11/3. 1930, ausg. 9/5. 1933.) DREWS.

W. S. Daniel-Bek, U. S. S. R., *Galvanisches Cu-Zn-Element.* Die Zn-Elektrode befindet sich am Boden des Gefäßes in einer konz. NaCl-, $ZnCl_2$-, $MgCl_2$- oder $CaCl_2$-Lsg., während darüber eine spezif. leichtere Schicht von NH_4Cl gelagert ist, in die die Cu-Elektrode teilweise eintaucht. (**Russ. P. 26 747** vom 25/12. 1930, ausg. 30/6. 1932.) RICHTER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Georg Gaidies**, Berlin-Pankow), *Elektrische Gasentladungsröhre mit Lichtausstrahlung durch eine in Achsenrichtung sichtbare positive Säule,* bei der einem als Kathode geschalteten, ein leicht verdampfbares Metall, wie *Na, Cs* oder *Cd,* enthaltenden Metallbehälter eine ringförmige Anode vorangestellt ist, dad. gek., daß die Länge bzw. Tiefe des Kathodenbehälters den Abstand seiner mit einem zentralen Durchtrittsloch für die Entladung versehenen Behälterdeckwand von der ringförmigen Anode um mehr als das Doppelte übersteigt. — Bei dieser Konstruktion bildet sich nicht nur das gesamte Kathodenfallgebiet, sondern auch ein Teil der positiven Säule der Entladung im Innern der Kathode aus. Dadurch wird die Kathode stark erhitzt, u. das in der Kathode enthaltene Metall wird in hohem Maße zum Verdampfen u. zur Teilnahme an der Lichtausstrahlung gebracht. (**D. R. P. 578 151** Kl. 21f vom 18/11. 1931, ausg. 10/6. 1933.) HEINRICHS.

Rudolf Taussig, Elektrische Schmelzöfen. Wien: Springer 1933. (VI, 241 S.) 4°. M. 39.—. Lw. M. 40.50.

IV. Wasser. Abwasser.

E. Naumann, *Mangan im Trink- und Nutzwasser.* Überblick über das Vork. von Mn im Boden, den Übergang in das Grundwasser, die Nachteile des Mn für zentrale Versorgungsanlagen u. die Verff. zur Beseitigung des Mn durch Belüftung u. Filterung, Mn-Permutit oder auf biolog. Wege. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25.** 163—70. März 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Henri Carabelli, *Die Wasserreinigung in der Industrie.* Besprechung der bekannten mechan., elektr., therm. u. chem. Verff. für Speisewasserreinigung. Als besonders geeignet empfiehlt Vf. folgende Kombination: mittelbare Vorwärmung durch Kesselwasser, Abdampf etc. auf 104°, Zusatz von Na_2CO_3 u. NaOH entsprechend bleibender Härte, Rückführung von Kesselwasser in Höhe von ca. 10% unter Auskochen u. Entgasen, mit nachfolgender Abklärung. (Rev. Chim. ind. **42.** 118—24. Mai 1933.) MANZ.

Max Levine, *Reinigung von Rübenzuckerabwässern.* Bericht über 3-jährige Erfahrung in einer großen Zuckerfabrik. Angaben über Reinigung in Klärteichen u. biolog. Behandlung in Tropffiltern verschiedener Systeme. Über Einzelheiten vgl. Original. (Amer. J. publ. Health Nation's Health **23.** 585—90. Juni 1933. Ames, Iowa State Coll.) GROSZFELD.

P. Schneider, *Über die Fabrikation von Steinzeugrohren und ihre Anwendung in Abwasserleitungen.* Übersicht über die üblichen Verff. bei der Aufbereitung von Tonen, Formgebung u. Brennen der Steinzeugrohre. Die für Abwasserleitungen benutzten Steinzeugrohre sollen säure- u. laugenbeständig sein u. eine W.-Aufnahme von 5 bis 8% besitzen. (Gesundheitsing. **56.** 246—49. 27/5. 1933.) ELSNER v. GRONOW.

T. Wohlfeil und **W. Gilges**, *Über die praktische Bedeutung der Clarkschen Methode bei Trink- und Gebrauchswasseruntersuchungen.* Die nach der Clarkschen Methode erhaltenen Maßzahlen sind, da neben der Härte auch andere Einflüsse mit erfaßt werden, nicht als Härtegrade im üblichen Sinne, sondern als Schaumfähigkeitsgrade zur Beurteilung des Seifenverbrauches neben den Härtegraden von Wert. Die Clarkschen Werte liegen konstant über der Carbonathärte, meist unter der Gesamthärte nach Blacher oder Wartha-Pfeiffer; die beste Korrelation besteht zwischen Clark-Werten u. Carbonathärte. Die Clark-Werte werden durch viel freie Kohlensäure gelegentlich erhöht, der Einfluß der übrigen Faktoren ist gering. (Arch. Hyg. Bakteriol. **110.** 125—32. Mai 1933. Bonn, Hyg. Inst. d. Univ.) Manz.

Paul Weir, *Der neue Atlanta-Trübungsmesser.* Die Kontrolle der meist geringen Trübung des W. vor u. hinter den Filtern erfolgt in einem schwarz gestrichenen Gestell mit 500 ccm-Flaschen bei natürlicher oder künstlicher Beleuchtung mit Vergleichslsgg., die für den Bereich von 25—5 mg/l aus SiO_2, für den Bereich von 5 bis 0 mg/l aus Fullererde für 2 Wochen bereitet werden. (J. Amer. Water Works Ass. **25.** 584—89. April 1933. Atlanta, Ga.) Manz.

S. Hilpert und **R. Gille**, *Über die Bestimmung sehr kleiner Phenolmengen in wässeriger Lösung.* Unters. über günstige Bedingungen des Kupplungsvorganges des Hindenschen Reagenses zur quantitativen Best. kleiner Phenolmengen. Die Lsg. der Diazoverb. soll in annähernd der gleichen Konz., zweckmäßig ca. 0,0001 n., vorliegen, wie das zu bestimmende Phenol. Mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid verläuft die Kupplung bei $p_H = 8$—5 vollständig, sie wird durch alkal. Rk., auch durch kurzes Alkalisieren verzögert; deshalb ist Sodalsg. langsam zuzusetzen, nach der Kupplung aber schnell zu alkalisieren, um die Zers. der überschüssigen Diazoverb. zu vermeiden. Verf.-Vorschriften für Best. von Thymol, α-Naphthol mit diazotiertem p-Nitranilin, von Phenol, o- u. m-Kresol, β-Naphthol u. Resorcin mit diazotierter Sulfanilsäure. Einwertige Phenole, auch Rohphenolöl, lassen sich bis zu 0,1 mg/l direkt ohne Anreicherung bestimmen. Sulfitablauge läßt sich direkt bis zu einer Verdünnung 1 : 25 000 durch Azokupplung colorimetrieren, stört aber bis zu 1 : 50 000 die Best. von Teerphenolen in Flußwässern. (Angew. Chem. **46.** 326—28. 3/6. 1933. Braunschweig.) Manz.

V. Anorganische Industrie.

W. Gluud, **K. Keller** und **H. Nordt**, *Die Gewinnung von Sauerstoff mittels ammoniakalischer Kobaltsalzlösungen.* Im Hinblick auf eine techn. O_2-Gewinnung durch Absorption aus Luft untersuchen Vff. ammoniakal. Kobaltsalzlsgg., die leicht O_2 aufnehmen unter Ersatz eines Moleküls NH_3 durch ein halbes Molekül O_2 u. Superoxydbldg.; in der Wärme (55—70°) wird der aufgenommene O_2 wieder abgegeben u. das Ausgangsmaterial zurückgebildet. Die Abspaltung erfolgt aber nicht quantitativ, sondern ein Teil des O_2 oxydiert das ursprüngliche Kobaltosalz zu Kobaltisalz. Beschreibung der Herst. von Oxokobaltiaken aus Kobalthexamminsalzen; Eigg. u. Rkk. der festen Oxokobaltiake u. ihrer Lsgg.; Einfluß der Co-Konz., der NH_3-Konz., der Ggw. von Ammonsalz, der Temp. u. der Art der Anionen. Aufklärung des Rk.-Mechanismus. Verss. zur Zurückdrängung der Kobaltoxydation (Verwendung von Antioxydatoren, sowie von reinigenden Zusätzen, insbesondere Al- u. Mg-Salzen; Einfluß der Verunreinigungen, von denen vor allem Mn- u. As-Verbb. die Oxydation begünstigen; Veränderung der Abtreibebedingungen, um rasche Entfernung des abgespaltenen O_2 zu erzielen). Regeneration der oxydierten Kobaltverbb. durch Elektrolyse. Von Co-Komplexen, in denen das NH_3 durch organ. Basen oder andere Radikale ersetzt wurde, verhielten sich nur Äthylendiamin-, Methylamin- u. Äthanolaminkobaltsalze ähnlich gegen O_2, wenn auch weniger günstig. Ausführliche Beschreibung der Einzelverss. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **4.** 210—54. April 1933. Dortmund-Eving.) Schuster.

Witold Hennel, *Beitrag zur Theorie der Absorptionstürme.* II. *Sonderfall: Absorption von NO_2 in Sodalösungen.* (I. vgl. C. **1933.** II. 100.) Vf. untersucht die Anwendung der Gleichung $\ln y_0/y_H = K\,a\,V/G$ (y_0 = Konz. des zu absorbierenden Stoffes A im Gas bei Eintritt in den Absorptionsturm, y_H = Konz. von A bei Verlassen des Turms, K = Konstante, a = Berührungsfläche qm/cbm, G = Strömungsgeschwindigkeit in cbm/Stde.) auf die Absorption nitroser Gase durch Sodalsg. Während bezüglich NO_2 $y_0 = 0$ angenommen werden kann, liegt in verd. Sodalsgg. wahrscheinlich eine merkliche NO-Tension an der Berührungsfläche der Phasen vor, so daß die Gleichung

auf NO_2 bei allen Sodakonzz., auf NO jedoch nur in konz. Lsgg. anwendbar ist. (Chim. et Ind. **29**. 1042—44. Mai 1933.) R. K. Müller.

E. G. Sandmeier, *Synthetischer Korund für Edelsteinlager.* Vortrag (mit Diskussion) über die Herst. künstlicher Edelsteine u. deren Verwendung als Lager in elektr. Meßinstrumenten, Uhren usw. (J. Instn. electr. Engr. **72**. 505—14. 6 Tafeln. Juni 1933.) R. K. Müller.

Ken-ichi Yamamoto, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von japanischem Säureton.* VII. *Löslichkeit des japanischen Säuretones in alkalischen Lösungen und die Hauptbestandteile von Säureton.* 1. (VI. vgl. C. **1931**. II. 1894. **1933**. I. 923.) Die Analyse einiger japan. Säuretone ergibt verschiedene Werte für das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$, im allgemeinen 1 : 4—10. Als Mittel ist eine Zus. entsprechend der Formel $Al_2O_3 \cdot 8\,SiO_2 \cdot H_2O$ anzunehmen. Vf. gibt zwei Tabellen mit Analysen von 26 Säuretonen, schwarzen Schiefern, Bleicherden usw. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 38B—42B. Febr. 1933. Tokyo, Waseda Univ., Abt. f. angew. Chem.) R. K. Mü.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Eric Hall Salisbury**, Norton-on-Tees, *Gewinnung von Stickstoff bzw. von Stickstoff-Wasserstoffgemischen.* Ein durch therm. Zerlegung von NH_3 erhaltenes Gasgemisch wird ganz oder teilweise mit Luft verbrannt. Die bei der Verbrennung entwickelte Hitze wird zur Zers. des NH_3 benutzt, so daß sich die Verwendung sonstiger Wärmequellen erübrigt. Man kann die für die Verbrennung erforderliche Luftmenge variieren, so daß man als Endgas reinen N_2 oder ein Gemisch von N_2 mit wenig H_2 erhält. Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. (Hierzu vgl. E. P. 387 318; C. **1933**. I. 3116.) (**F. P. 743 586** vom 5/10. 1932, ausg. 3/4. 1933. E. Prior. 20/10. 1931. **E. P. 390 870** vom 20/10. 1931, ausg. 11/5. 1933.) Drews.

E. Merck, Deutschland, *Herstellung von Hydrazin.* Harnstoff wird in alkal. wss. Lsg. mit Alkalihypochlorit in Ggw. von organ. Koll., wie Leim, Gelatine o. dgl., auf ca. 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Hydrazin mit überschüssiger H_2SO_4 ausgefällt. (**F. P. 743 622** vom 6/10. 1932, ausg. 4/4. 1933. Oe. Prior. 28/12. 1931.) Drews.

Chemische Fabrik Budenheim A.-G., Mainz, *Calcinierte Trialkaliphosphate.* Wss. Lsgg. von Trialkali-, insbesondere von Trinatriumphosphat, werden unmittelbar in erhitzte Drehrohre gebracht, aus denen das Calcinierungsprod. in Form von kleinen Spänen mit Hilfe von Schabevorr. herausgebracht wird. Das Endprod. enthält nur 5% oder weniger W. Die Temp. der Trommel wird zwischen 100 u. 140° gehalten. (**E. P. 390 089** vom 19/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 21/10. 1931. **F. P. 744 347** vom 19/10. 1932, ausg. 18/4. 1933. D. Prior. 21/10. 1931.) Drews.

Harold E. White, Zelienople, *Verarbeiten von Tricalciumphosphat.* Ein Schachtofen wird mit den zur Umsetzung erforderlichen Mengen von Tricalciumphosphat, Schwermetallsulfid u. Koks beschickt. Die Temp. des Ofens wird unter der Dissoziationstemp. des CaS, aber doch hoch genug gehalten, um das Schwermetall aus dem Sulfid in Freiheit zu setzen. Man arbeitet unter leichtem Vakuum u. zieht von Zeit zu Zeit das Schwermetall u. die sulfid. Schlacke ab. Die entstehenden P-Dämpfe werden abgeleitet u. zur Kondensation gebracht. Neben dem P u. dem CaS wird das als Sulfid eingeführte Schwermetall gewonnen. — Beispiele: $2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,FeS + 16\,C = 6\,CaS + 3\,Fe_2P + P + 16\,CO$. — $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,PbS + 8\,C = 3\,CaS + 3\,Pb + 2\,P + 8\,CO$. — $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Cu_2S + 8\,C = 3\,CaS + 6\,Cu + 2\,P + 8\,CO$. — $Ca_3 \cdot (PO_4)_2 + 3\,ZnS + 8\,C = 3\,CaS + 3\,Zn + 2\,P + 8\,CO$. (**A. PP. 1908 090** u. **1 908 091** vom 9/2. 1928, ausg. 9/5. 1933.) Drews.

Henkel & Cie G. m. b. H., Düsseldorf, *Gewinnung von Alkali- oder Erdalkalisilicaten.* Alkalichloride u. SiO_2 werden, gegebenenfalls nach Zusatz von Erdalkaliverbb. bzw. anderen Flußmitteln, bei hoher Temp. mit W.-Dampf behandelt. Die benötigte Hitze wird im Innern der Ofenbeschickung durch elektr. Widerstandsheizung, wobei die Beschickung selbst als Widerstand dient, erzeugt. Der W.-Dampf wird durch die untere geschm. Schicht eingeleitet. (**F. P. 744 970** vom 29/8. 1932, ausg. 29/4. 1933.) Drews.

Silica Gel Corp., übert. von: **Gerald C. Connolly** und **Ernest B. Miller**, Baltimore, *Verfahren zur Herstellung von Gelen.* Zur Herst. harter, adsorbierender Gele, z. B. von *SiO_2-Gelen*, wird das Hydrogel mit h. W. gewaschen, wobei zur Erzielung eines Gels von geringer Dichte ein Waschwasser von höherer Temp., zur Erzielung eines Gels von höherer Dichte ein Waschwasser von niedrigerer Temp. verwendet wird.

Das gewaschene Hydrogel wird sodann in üblicher Weise auf das Gel weiter verarbeitet. (**A. P. 1 900 859** vom 25/7. 1930, ausg. 7/3. 1933. D. Prior. 27/4. 1928.) Horn.

Clay Reduction Co., Chicago, übert. von: **Svend S. Svendsen**, Chicago, *Entfernen von Kieselsäure aus diese enthaltenden Stoffen.* Man unterwirft diese Stoffe in trockenem Zustand der Einw. von NH_4F, wobei man letzteres in geringerer Menge anwendet, als zur völligen Überführung der SiO_2 in Silicofluorid notwendig ist. Hierbei wird die SiO_2 in $SiF_4 \cdot 2\,NH_3$ übergeführt, u. letzteres durch Verflüchtigen entfernt. (**A. P. 1 911 004** vom 1/2. 1930, ausg. 23/5. 1933.) Drews.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Julius F. Berliner**, Wilmington, *Verarbeiten von Polyhalit.* Das Mineral wird mit NH_3, CO_2 u. W. behandelt, wobei K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ erhalten werden. Gegebenenfalls wird das Mineral zur Entfernung des NaCl zuvor mit W. ausgelaugt. (**A. P. 1 909 606** vom 21/1. 1930, ausg. 16/5. 1933.) Drews.

Wintershall A.-G., Berlin, und **Curt Beil**, Kassel, *Herstellung von Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium über Kalimagnesia* gemäß D. R. P. 551 928, dad. gek., daß die Umsetzung von Kieserit mit Sulfatlauge bei hohen Tempp., möglichst über 50°, u. die Trennung der Kalimagnesia von der Umsetzungslauge bei tiefen Tempp., möglichst unterhalb 30°, vorgenommen wird. (**D. R. P. 577 051** Kl. 12 l vom 14/6. 1932, ausg. 22/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 551 928; C. 1932. II. 1056.**) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Kaliumnitrat aus Kaliumsulfat und Salpetersäure.* Die vom KNO_3 getrennten Mutterlaugen finden bei der Verarbeitung von Phosphaten Verwendung. Die Ausgangsstoffe, das K_2SO_4 sowie die HNO_3, werden in solchen Mengen benutzt, daß man nach der Abtrennung des KNO_3 eine an KNO_3 u. $KHSO_4 \cdot KNO_3$ gesätt. Lsg. erhält. Das K_2SO_4 kann durch Doppelsalze oder durch Gemische aus K_2SO_4 mit Na_2SO_4 bzw. $MgSO_4$ ersetzt werden, ohne daß der Reinheitsgrad des gewonnenen KNO_3 dadurch verändert wird. (**F. P. 744 495** vom 24/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 28/1. 1932.) Drews.

Paul Lanthier, Frankreich, *Gesonderte Gewinnung von Natrium- und Kaliumchlorid aus Kalisalzen, wie Sylvinit.* Aus der zunächst hergestellten gesätt. Lsg. des Kalisalzes werden durch Zusatz von NaOH u. Na_2CO_3 $MgCl_2$ u. $CaSO_4$ entfernt. Ein Teil der Lsg. wird bei einer Temp. von 55—56° verdampft, bis der Sättigungsdruck für KCl bei dieser Temp. erreicht ist. Das ausgeschiedene NaCl wird bei der gleichen Temp. durch Filtration entfernt. Anschließend wird die filtrierte Lsg. auf 15—20° gekühlt u. bei dieser Temp. ebenfalls durch Filtration von dem suspendierten KCl befreit. — Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**F. P. 744 574** vom 26/10. 1932, ausg. 24/4. 1933.) Drews.

R. Englert und **Dr. F. Becker Chemische Fabrik, Prag VII**, Tschechoslowakei, *Herstellung von voluminösem Speisesalz aus Steinsalz.* Steinsalz wird in einem Tiegel geschm. u. einige Zeit, um das Absetzen der Verunreinigungen zu bewirken, sich selbst überlassen. Anschließend wird die Schmelze in Form eines dünnen Strahles (Durchmesser nicht über 1 cm) in W. oder Mutterlauge fließen gelassen. Man erhält das Salz in Form von Krusten oder Körnern. (**F. P. 743 664** vom 29/7. 1932, ausg. 4/4. 1933. D. Prior. 27/1. 1932.) Drews.

Preußische Bergwerks- und Hütten-A.-G., Zweigniederlassung Salz- und Braunkohlenwerke, Berlin (Erfinder: **K. Büchner**, Staßfurt), *Herstellung von Natriumcarbonaten aus Kochsalz* in wss. Lsg. u. Magnesia bzw. $MgCO_3$ unter Einw. von CO_2 unter Druck, 1. dad. gek., daß die Rk.-Komponenten in solchen Konzz. u. bei solchen CO_2-Drucken zur Rk. gebracht werden, daß als Zwischenprod. das Doppelsalz $MgCO_3 \cdot 2\,NaHCO_3$ neben $MgCl_2$ enthaltender Endlauge entsteht, u. entweder a) aus dem Doppelsalz mit konz. NaCl-Lsg. u. Einw. von unter Druck stehender CO_2 $NaHCO_3$ als Bodenkörper gewonnen wird, oder b) aus dem Doppelsalz nach Erhitzen z. B. im Drehofen die Soda mit W. oder Sodamutterlauge ausgelaugt wird. — 2. dad. gek., daß die Doppelsalzbldg. in der im Verf. bei der Doppelsalzzers. anfallenden, mit W. verd. Mutterlauge unter Zusatz ausreichender Mengen $MgCO_3$ durchgeführt wird. — 3. dad. gek., daß in beiden Verf.-Stufen mit CO_2-Drucken von vorzugsweise 8 atü gearbeitet wird. (**D. R. P. 577 255** Kl. 12l vom 27/9. 1931, ausg. 30/5. 1933.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Chlorkalk mit geringem Wassergehalt.* Der hydrat. Kalk wird zuerst mit gasförmigem Cl behandelt. Man arbeitet hierbei diskontinuierlich unter solchen Bedingungen, bei denen noch nicht nennenswerte Mengen von Rk.-Wasser entweichen, so daß ein Rk.-Prod. mit mäßigem

Geh. an akt. Cl_2 erhalten wird, u. der Punkt, an dem die Zusammenballung des Prod. stattfindet, noch nicht erreicht ist. Alsdann entfernt man unter Fortsetzung der Cl-Zuführung zum Zwischenprod. aus letzterem in bekannter Weise das durch die Rk. gebildete W. Die in Rk. befindliche M. soll ihre pulverige oder körnige Struktur behalten. Die Entfernung des W. darf nicht so weit getrieben werden, daß hierdurch die Absorption des Cl vermindert wird. Die Entfernung des W. kann durch einen gegebenenfalls erhitzten Luftstrom, der durch den Rk.-Raum geleitet wird, beschleunigt werden. Während die Chlorierung in der 1. Phase bei Tempp. von ca. 25—35° erfolgt, arbeitet man in der zweiten Phase bei wenigstens 45°. Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**F. P. 744 800** vom 31/10. 1932, ausg. 26/4. 1933. D. Prior. 2/11. 1931.) Drews.

I. J. Baschilow und **P. S. Kundjakow**, U. S. S. R., *Darstellung von Calciummolybdat.* NH_4-Molybdat wird mit CaO oder $Ca(OH)_2$ gegebenenfalls unter Anwendung eines Vakuums erhitzt. (**Russ. P. 26 701** vom 16/5. 1931, ausg. 30/6. 1932.) Richter.

Walther Kangro und **Agnes Lindner**, Braunschweig, *Verfahren zur Gewinnung von Metallchlorverbindungen aus durch chlorierende Röstung gewonnenen Gasen*, dad. gek., daß den h. Rk.-Gasen Cl_2 oder HCl oder ein Gemisch beider untereinander oder mit fremden Gasen zugesetzt wird. Eisenoxyd wird z. B. bei etwa 1100° im Cl_2-Strom chloriert. Durch Einführen von k. Cl_2 in das mit 1100° aus dem Ofen austretende Gasgemisch erniedrigt sich die Temp. auf etwa 200°. Hierbei wird alles Eisenchlorid fest. (**D. R. P. 576 279** Kl. 12g vom 28/9. 1929, ausg. 9/5. 1933.) Horn.

Trefileries et Laminoirs du Havre, Frankreich, *Fällen von Metallen aus Salzlösungen.* Die Salzlsg. wird mit fein verteiltem metall. Al behandelt, wobei man in Ggw. eines Aktivators arbeitet, der die sich auf dem Al bildende Schicht von Al_2O_3 stets zers. Für die Verarbeitung von Cu-Lsgg. eignet sich H_2SO_4 als Aktivator, während man in anderen Fällen Alkalichloride u. NH_4Cl oder verd. Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, benutzt. Bei der Verarbeitung gewisser Ni-Mineralien erhält man eine Lsg. von Cu- u. Ni-Sulfat. Aus dieser kann man nunmehr das Cu mit Al ausfällen, während das Ni in Lsg. bleibt. Das ausgefällte Cu wird durch alkal. Waschung vom überschüssigen Al befreit. (**F. P. 743 183** vom 29/12. 1931, ausg. 25/3. 1933.) Drews.

Wilhelm Manchot und **Heinrich Gall**, München, *Herstellung von Nickelcarbonyl* durch Behandlung von Ni-Verbb. mit CO, dad. gek., daß man eine durch Fällung einer Ni-Salzlsg. mit H_2S oder Sulfiden erhaltene wss. Suspension von Ni-Sulfid bzw. -hydrosulfid bei gewöhnlicher Temp. u. bei gewöhnlichem Druck mit CO behandelt u. aus dem hierbei erhaltenen carbonylhaltigen Gas Ni-Carbonyl in üblicher Weise abtrennt. (**D. R. P. 577 144** Kl. 12 n vom 5/3. 1929, ausg. 24/5. 1933.) Drews.

Hans Hadert, Der Ruß, seine Herstellung, Eigenschaften und Verwendg. Berlin: Elsner Verlagsges. 1933. (83 S.) kl. 8°. = Elsner's chemische Taschenbücher. Bd. 6. nn M. 5.—

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

F. W. Cordt, *Rot als Glasur und Dekorationsfarbe.* Es werden 13 verschiedene Sätze für Rotglasuren angegeben u. die besonderen Eigenarten eines jeden sowie die Verwendungszwecke mitgeteilt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41.** 307—10. 15/6. 1933.) Löffler.

George Blumenthal jr., *Herstellung einer matten Chrom-Zinnglasur.* Angaben über Zus. u. Brenntemp. (Ceram. Ind. **20.** 222. 246. Mai 1933. Washington, D. C.) Schusterius.

Fausto Pozzi, *Anpassung und Korrektur von Überzügen und Glasuren für Majoliken und keramische Waren allgemein.* (Vgl. C. **1933.** I. 4011.) Zus. u. Eigg.; Tabelle der Zus. u. Wärmeausdehnung von 45 Schmelzen, Überzügen u. Glasuren; Beispiele für die Korrektur der Zus.; Beschreibung eines neuen Vers.-Ofens. (Corriere d. Ceramisti **14.** 135. 137. 139. 141. April 1933.) R. K. Müller.

—, *Salze als Ursache des Zusammenrollens von Glasur.* Während der Lagerzeit von vorgeschrühten Verblendern waren aus einer Kesselschlacke, mit welcher der Lagerplatz aufgefüllt war, unter dem Einfluß von Feuchtigkeit Salze in die Steine gelangt. Diese Salze erzeugten Glasurfehler, wobei ein tropfenförmiges Zusammenkriechen der Glasur u. weißliche Ausscheidungen beobachtet wurden. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41.** 293; Tonind.-Ztg. **57.** 544. 1933.) Schusterius.

Ludwig Stuckert, *Hochsäurefestes Email in der chemischen Technik.* Hochsäurefestes Email soll viel SiO_2, wenig B_2O_3 enthalten. Es kann vorläufig nur auf Gußeisen aufgeschmolzen werden. Die Zus. dreier Emails wird angegeben. Beschreibung des Emailliervorgangs. (Chem. Fabrik **6**. 245—48. 7/6. 1933.) Löffler.

Vielhaber, *Elastizität.* Erklärung des Begriffes Elastizität. Für viele Zwecke ist es vorteilhafter, weniger elast. Emails zu verwenden. Die Elastizität läßt sich nicht aus der Zus. errechnen. (Emailwaren-Ind. **10**. 185—86. 1933.) Löffler.

Oscar Knapp, *Löslichkeit von Bleiglas in bezug auf seinen Alkaligehalt.* Die Resultate der Arbeiten von Peddle, Turner, Tabata u. Karmaus werden besprochen u. die Unstimmigkeiten diskutiert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 520B—522B. 1932. Ujpest [Budapest], Kossuth-U. 20.) Schusterius.

Kyu-hei Kobayashi und **Ken-ichi Yamamoto**, *Löslichkeit von Tonen in alkalischen Lösungen.* Es wurden zahlreiche Tonsorten u. Tonmineralien zur Best. der einzelnen Tonkomponenten auf ihre Löslichkeit in alkal. Lsgg. untersucht. Daten werden nicht genannt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 522B—523B. 1932. Tokyo, Waseda Univ., Departm. of Applied Chem.) Schusterius.

—, *Trockenempfindliche Tone.* Künstliche Trocknung oder Freilufttrocknung im Hinblick auf die Trockeneigg. des Tones u. auf die wärmewirtschaftliche Seite einer solchen Anlage. (Tonind.-Ztg. **57**. 4—5. 2/1. 1933.) Schusterius.

O. Krause und **Alfred Laubenheimer**, *Über die Trockenaufbereitung von Rohkaolin.* Beschreibung einer Versuchsanlage für eine Aufbereitung von Rohkaolin zum Feinkaolin durch Windsichtung für 500 kg/Std. Materialumsatz. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**. 387—88. 8/6. 1933. Breslau, Techn. Hochsch.) Schusterius.

Erik Hüttemann, *Die Masseaufbereitung in der Dachziegelindustrie.* Techn. Einzelheiten der maschinellen Tonaufbereitung. (Tonind.-Ztg. **57**. 530—32. 557—58. 8/6. 1933.) Schusterius.

Carl Brignone, *Empirie oder Technik bei Ziegelöfen.* Überblick über die bei Errichtung von Ziegeleien zu beachtenden Probleme. (Corriere d. Ceramisti **14**. 133. 135. April 1933.) R. K. Müller.

Carl Kjehlsen, *Über die Herstellung von Sinterdolomit in Schacht- und Drehöfen.* Beschreibung einer Sinterdolomitanlage, bei der zum Brennen des stückigen Materials Schachtöfen zum Sintern des anfallenden Feinkorns jedoch Drehöfen verwendet werden. (Tonind.-Ztg. **57**. 533—34. 8/6. 1933.) Schusterius.

Walter Marschner, *Verfärbungen und Ausblühungen an Kacheln.* (Vgl. C. **1933**. I. 3483.) Vf. schlägt vor, daß man besser $BaCO_3$ als $BaCl_2$ als Tonzusatz zur Unschädlichmachung des Sulfates verwenden sollte, da das ll. $BaCl_2$ selbst zu Ausblühungen Veranlassung geben kann. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 284. 1/6. 1933.) Schusterius.

Warren L. Baker, *Korrosionsverhinderung bei Verwendung von mit Zement ausgekleideten Rohren.* Vf. zeigt, daß in der Praxis sich Zementrohre sowie mit Zement ausgekleidete Rohre für den Transport von Salzlsgg. oder von H_2S-Gemischen sehr gut geeignet haben. Das Problem der Korrosion kann nach Ansicht des Vf. durch Verwendung dieses Baumaterials auch in den Ölraffinerien sowie den Rohölleitungen gelöst werden. (Petrol. Engr. **4**. Nr. 8. 29. Mai 1933.) K. O. Müller.

Hans Hecht, *Die Entwicklung der Siebgewebeprüfung.* Fühlhebelschraublehren, Meßmikroskope u. Projektionsapp. als Prüfvorr. für genormte Siebe. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 295—98. 8/6. 1933.) Schusterius.

W. Gurr, *Wasserbestimmungsapparat nach Wefelscheid.* Es wird eine handliche Ausführung eines App. für die W.-Best. in Rohmaterialien mittels Dest. mit Xylol beschrieben. W.-Dampf u. Xyloldampf kondensieren sich in einem graduierten Rohr, das Xylol läuft von einer bestimmten Höhe wieder in den Siedekolben zurück, so daß der Vers. solange fortgesetzt werden kann, bis der Spiegel des kondensierten W. nicht mehr steigt. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **20**. 338. 18/5. 1933. Berlin-Spandau, Lab. der Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger.) Schusterius.

P. Grigorjeff, *Die Bestimmung von Borsäure in Glas und Email.* Die Substanz wird mit Na_2CO_3 aufgeschlossen, mit HCl die CO_2 entfernt, 2-mal mit $CaCO_3$ behandelt, im Filtrat mit Glycerin oder Mannit die B_2O_3 titriert. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**. 388. 8/6. 1933.) Löffler.

Felix Singer, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zum Aufschlämmen von Rohstoffen aller Art*, insbesondere von *keram. Rohstoffen* unter Verwendung von

Rührwerken, dad. gek., daß das Aufschlämmen ausschließlich durch den durch ein Rühr- oder Schlämmwerk in kreisender Bewegung erhaltenen Trübestrom ohne unmittelbare Einw. des Rühr- oder Schlämmwerks auf das aufzuschlämmende Gut erfolgt. — Der Vorteil des Verf. besteht neben der Verringerung des Kraftbedarfs darin, daß es ermöglicht, eisenfrei zu schlämmen bzw. jede Verunreinigung des Schlämmgutes durch Eisen oder andere Metalle auszuschalten, weil es nicht mehr notwendig ist, den Schlämmquirl starken mechan. Beanspruchungen auszusetzen, u. er daher aus Materialien hergestellt werden kann, die bei großer Schleiffestigkeit geringere Widerstandsfähigkeit gegen plötzlichen Stoß haben als Metalle, wie insbesondere dichte keram. Massen. (**D. R. P. 578134** Kl. 80a vom 17/12. 1930, ausg. 10/6. 1933.) HEINRICHS.

Hans Opalsky, Tschechoslowakei, *Betonmischung.* Es wird dem Zement während des Anmachens oder vorher Protein u. gleichzeitig ein Oxyd oder Hydroxyd eines Erdalkalimetalles beigemischt, u. zwar Protein bis zu 2,5 Gewichts-%, u. das Erdalkalioxyd oder -hydroxyd bis zu 12 Gewichts-% des trockenen Zements. Besonders geeignet ist als Protein Casein u. als Erdalkalimetall Calcium. Durch das Protein soll die Dichtigkeit u. Wasserundurchlässigkeit des Betons erhöht werden, der Erdalkalizusatz soll die als Folge des Proteinzusatzes sonst eintretende Verlängerung der Abbindezeit u. Herabsetzung der Festigkeit aufheben. (**F. P. 745145** vom 5/11. 1932, ausg. 5/5. 1933. Tschech. Prior. 21/12. 1931.) HEINRICHS.

Aluminum Comp. of America, Pittsburgh, V. St. A., übert. von: **Irving C. Honegger**, Texas, V. St. A., *Schutz für Beton beim Abbinden.* Der frische Beton wird mit einer dünnen Metallage, z. B. einer Aluminiumfolie, die sich der Oberfläche des Betons anschmiegt, abgedeckt. Die Abdeckung verhindert, daß dem Beton das für den Abbindeprozeß erforderliche W. durch die Einw. der Atmosphäre entzogen wird. (**A. P. 1909177** vom 1/8. 1930, ausg. 16/5. 1933.) HEINRICHS.

George Edward Heyl, London, *Mörtelmischung*, insbesondere zum Befestigen von Glasverkleidungen auf Wänden. Der Mörtel wird aus einem ölhaltigen Bitumen oder einem ölhaltigen Harz u. einer wss. Portlandzementmischung hergestellt. Es werden z. B. gemischt: 3—5 Gewichtsteile Sand, 3 Gewichtsteile Portlandzement u. 1 Gewichtsteil Bitumen (mit 5—10% Öl, das bei mehr als 100° dest.), oder 1 Gewichtsteil einer Harzmischung, bestehend aus 90 oder mehr % Kolophonium (mit 5—6% natürlichem Harzöl) u. 10 oder weniger % reinem Gummi. Die Glasplatten werden vor dem Aufdrücken auf das Mörtelbett mit einem Harzanstrich auf der Unterseite versehen. (**E. P. 391997** vom 7/6. 1932, ausg. 1/6. 1933.) HEINRICHS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Gipsmörtelmischung.* Der Mörtel enthält als Bindemittel Calciumsulfat in der Form des Anhydrits mit einem Beschleunigerzusatz. Z. B. wird gemahlenem Anhydrit von solcher Korngröße, daß mindestens 80% durch ein 180-Maschensieb hindurchgehen, als Beschleuniger 0,5% Kaliumsulfat u. 0,75% Zinksulfat oder auch Pottasche oder Borax beigemischt. Auch gelöschter Kalk oder Portlandzement kann zugegeben werden u. als Füllstoff schließlich Sand, Bimssand oder Farbstoffe. Der Mörtel ist besonders geeignet für das Spritzverf. (**Ind. P. 18703/1932** vom 1/2. 1932, ausg. 14/12. 1932. E. Prior. 4/2. 1931.) HEINRICHS.

Società Anonima Italiana per la Produzione Calci e Cementi di Segni, Italien, *Thermische Behandlung von Puzzolanen.* Um in natürlichen Puzzolanen, Vulkanerde, Vulkantuff, Basalt, Diabas, Trachit, Sienit, Trass, Diorit u. ähnlichen Gesteinen die Puzzolaneigg. zu wecken u. zu verstärken, werden die Steinmassen einem Rösten u. nachfolgendem Abschrecken unterworfen. (**F. P. 743255** vom 12/9. 1932, ausg. 27/3. 1933.) HEINRICHS.

American Face Brick Research Corp., Illinois, übert. von: **Sherman Q. Lee**, Madison, *Fördern des Aufschwellens von erdigen Stoffen.* Die erdigen, z. B. tonhaltigen Stoffe werden mit einer $FeSO_4$ u. Melasse enthaltenden Fl. behandelt u. gegebenenfalls geformt. Anschließend folgt sodann Erhitzen zwecks Verdampfung des Lösungsm. u. hierauf Schmelzen, wobei eine Gasentw. durch die M. hindurch einsetzt. Man erhält ein poriges Prod. — Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**A. P. 1903821** vom 3/7. 1930, ausg. 18/4. 1933.) DREWS.

United States Gypsum Comp., Chicago, übert. von: **George D. King**, Fort Dodge, V. St. A., *Schaum zur Herstellung von Leichtbetonbaukörpern.* In W. gel. Quillajarinde wird mit einer wss. Lsg. von Karayagummi gemischt. Die Mischung wird unter Zuführung von Luft zu Schaum geschlagen. Ein vorteilhaftes Verhältnis ist: ½ Gewichtsteil Quillajarinde, 75 Teile W. u. 1 Teil gepulverter Karayagummi. (**A. P. 1907982** vom 22/4. 1927, ausg. 9/5. 1933.) HEINRICHS.

Arthur Sprenger, Berlin, *Verfahren zur Herstellung feuerfester Baustoffe unter Verschmelzung von Oxyden des Chroms, Aluminiums, Magnesiums und Siliciums*, dad. gek., daß die Oxyde bzw. diese enthaltende Mineralien oder Verbb. in einem derartigen Verhältnis bei hohen Tempp. zusammengeschmolzen werden, daß prakt. in der erhaltenen M. die Oxydmengen im Verhältnis einfach molekularer Oxydverbb., rechner. annähernd den Oxydverbb. $MgOAl_2O_3$, $MgOCr_2O_3$, $Al_2O_3SiO_2$ entsprechend, vorliegen, wobei bei Benutzung eisenhaltiger Stoffe die Schmelzung reduzierend durchgeführt wird. — Die gemäß dem Patent hergestellten Massen besitzen einen sehr hohen Schmelzpunkt (um 2000° u. darüber), die Druckerweichungstempp. liegen um 1650° u. darüber; die Massen besitzen bei hohen Tempp. bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen chem. Angriffe, sie sind insbesondere zu Baukörpern für den Bau heißgehender Öfen geeignet. (Vgl. auch F. P. 662190; C. **1929**. II. 2595 u. A. P. 1886268; C. **1933**. I. 1189.) (**D. R. P. 577 932** Kl. 80b vom 13/10. 1927, ausg. 7/6. 1933.) Heinrichs.

Walter Jürges, Deutschland, *Herstellung von Isolierkörpern*. Man preßt oder saugt durch eine Isoliermasse, insbesondere aus *Kork*schrot, gegebenenfalls mit Zusatz eines Bindemittels, ein Gas, z. B. Luft, oder eine Fl., um dadurch eine schnellere Trocknung, Verfestigung oder Härtung der M. herbeizuführen. — Z. B. formt man ein auf 100—150° erwärmtes Gemisch aus gleichen Teilen Korkschrot u. Pech zwischen perforierten Stahlbändern zu Platten u. kühlt zugleich mittels eines Luftstromes. Dadurch wird die Verfestigung der M. außerordentlich beschleunigt u. nur eine kleine Apparatur zur Formung benötigt. (**F. P. 727 310** vom 1/12. 1931, ausg. 16/6. 1932.) Sarre.

William Kenyon & Sons Ltd., Dukinfield, und **Archie Jackson**, Manchester. England, *Wärmeisolierende Mörtel- oder Kunststeinmasse*. Eine Mischung von zerkleinertem Torf u. Gips wird gebrannt u. dann zu Pulver gemahlen. Asbest oder andere verstärkende Faserstoffe können beigemischt werden. Ein vorteilhaftes Mischungsverhältnis ist 3 Volumenteile Torf u. 1 Volumenteil trockener Gips. Die dieser gebrannten u. gepulverten Mischung beizugebenden Faserstoffe werden z. B. auf 15 bis 20 Gewichts-% bemessen. (**E. P. 389 663** vom 20/4. 1932, ausg. 13/4. 1933.) Heinr.

William Adamson, übert. von: **Hiram S. Lukens**, Philadelphia, *Wasserabweisende Kunststeinmasse*. Dem mit Bindemittel vermischten Steingerüst wird eine vorher gebildete Emulsion beigegeben. Diese Emulsion besteht aus einer Lsg. eines in W. unl. Stoffes in einem flüchtigen Lösungsm., sie wird in der Mischung durch ein wasserabweisendes Mittel zum Brechen gebracht. Es werden z. B. 1 Teil Magnesiumoxyd, 2 Teile Kies u. 5 Teile Sand mit Magnesiumchlorid trocken gemischt. Der Mischung wird eine Lsg. von Paraffin in Benzol mit Zusatz der gleichen Menge emulgierbaren Mineralöls beigegeben. (**A. P. 1 906 276** vom 30/6. 1926, ausg. 2/5. 1933.) Heinr.

Stefan Schless, Grodig bei Salzburg, und **Karl Höller**, Salzburg, *Kunststein aus Kalk*. Die Herst. des Steins geschieht in der Weise, daß der Kalk mit viel W. gelöscht, ein mineral. Füllstoff zugegeben wird, die M. durch Waschen gereinigt, dann getrocknet, gemahlen u. in die gewünschte Form gepreßt u. schließlich der fertige Stein mit Kohlensäure behandelt wird. Beispiel: 30 Gewichtsteile gebrannter Kalk werden mit 70 Gewichtsteilen W. gelöscht. Zu der Kalkmilch wird Füllstoff, z. B. Calciumcarbonat, im Gewichtsverhältnis 70 : 30 beigemischt. Die Mischung wird gewaschen, in einer Filterpresse gefiltert, auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 6% getrocknet, gemahlen u. unter einem Druck von 600 kg/qcm in Formen gepreßt. Die fertigen Körper werden 21 Tage lang der Wrkg. von Kohlensäure ausgesetzt. Die Körper haben reine weiße Farbe u. erlangen eine Festigkeit, die etwa der von gebrannten Ziegeln gleicht. (Hierzu vgl. auch F. P. 724 305; C. **1932**. II. 2512.) (**A. P. 1 907 369** vom 9/11. 1931. ausg. 2/5. 1933. Oe. Prior. 16/4. 1929.) Heinrichs.

Flintkote Corp., Boston, Mass., V. St. A., übert. von: **Harold L. Levin**, Nutley, New Jersey, V. St. A., *Kunststeinmasse für Fußbodenbeläge*. Zement, feiner mineral. Zuschlag u. eine wss. Gummidispersion werden gemischt, u. zwar derart, daß das Gewicht des Zements etwa das Doppelte des Gewichts des Gummis beträgt, während das Gewicht des Zuschlags mehr als das Gewicht der beiden anderen Bestandteile zusammen beträgt. (**A. P. 1 911 631** vom 21/5. 1930, ausg. 30/5. 1933.) Heinrichs.

Eugène Garapon, Frankreich, *Entfernen oder Verhüten von Salpeterausblühungen in Mauerwerk*. Die schadhaften Stellen werden abgebürstet, dann werden nacheinander fünf Waschungen vorgenommen mit einer Lsg. einer bakterientötenden Substanz in W., wobei vor jeder neuen Waschung das Mauerwerk völlig trocken sein muß. Als vorbeugende Maßnahme gegen die Bldg. von Ausblühungen wird eine erheblich schwächere Lsg. dem Fugen- oder Putzmörtel beigemischt. Die Fl. dringt in das Mauer-

werk ein u. setzt hier nach dem Trocknen Krystalle des schützenden Chemikals ab. Als bakterientötendes Chemikal ist Formaldehyd geeignet. (F. P. **744 222** vom 17/10. 1932, ausg. 15/4. 1933. Schwz. Prior. 14/6. 1932. Vgl. auch D. R. P. 534 184; C. **1931**. II. 3141.) HEINRICHS.

Charles F. Lytle, Sioux City, V. St. A., *Füllmasse für Ausdehnungsfugen in Mauerwerk, insbesondere Betonmauerwerk.* Sägespäne werden zunächst mit einer die Poren füllenden Substanz, z. B. mit Kerosin oder einem anderen leichten Öl gemischt, die so behandelten Sägespäne werden dann geschmolzenem Asphalt oder einer ähnlichen teerigen M. in solcher Menge zugesetzt, daß die Mischung in h. Zustande noch dickfl. ist. Diese Mischung wird h. in die Fugen eingegossen. (A. P. **1 909 202** vom 1/8. 1929, ausg. 16/5. 1933.) HEINRICHS.

Philip Carey Mfg. Comp., Ohio, V. St. A., übert. von: **Albert C. Fischer**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Füllung für Dehnungsfugen.* Bitumen mit unregelmäßig eingelagertem, langem, biegsamem Faserstoff wird zu plast. Bändern geformt, u. diese werden in die Dehnungsfugen eingefügt. Als Faserstoff ist Tampicofaser geeignet, die dem Bitumen im Verhältnis von 15 Gewichtsteilen zu 85 Gewichtsteilen beigemischt wird. (A. P. **1 911 140** vom 2/2. 1926, ausg. 23/5. 1933.) HEINRICHS.

Bruno Weber & Sohn, Basel (Schweiz), *Verfahren zum Färben von Tennisplätzen*, insbesondere solchen mit Mergelboden, dad. gek., daß roter Klebsand in gesiebtem oder ungesiebtem Zustand auf den Boden gestreut u. eingewalzt wird u. daß dann rotes Klinkermehl aufgestreut u. ebenfalls eingewalzt wird. (Schwz. P. **159 350** vom 1/4. 1932, ausg. 1/3. 1933.) HEINRICHS.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

Rudolf Lieske, *Neuere Untersuchungen über die Wirkung von Kohlen als Düngemittel.* In Verfolg der C. **1932**. I. 2081 mitgeteilten Verss. wird nach krit. Auseinandersetzung mit den diesbezüglichen Ergebnissen anderer Forscher erneut an Hand eigener Unterss. festgestellt, daß die Kohle selbst einen eigentlichen Pflanzennährstoff n i c h t darstellt. Als wirksame Faktoren sind in erster Linie die in der Kohle enthaltene Huminsäure u. deren Verbb. anzusehen, die die Plasmamembran der Pflanzen in dem schon l. c. geäußerten Sinne zu beeinflussen vermögen. (Angew. Chem. **45**. 121—24. 1932. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohleforsch.) PANGRITZ.

Frank Moser, *Das Calcium-Magnesiumverhältnis im Boden und seine Beziehung zum Wachstum.* Bei den Verss. war nicht das Ca-Mg-Verhältnis, sondern der absol. CaO-Geh. ausschlaggebend für das Wachstum, bei der Düngung deshalb auch nicht die Verschiebung des genannten Verhältnisses, sondern der Anstieg an reaktionsfähigem CaO. Durch Zugabe von $CaCO_3$ ließ sich MgO mobilisieren, nicht aber CaO durch $MgCO_3$. (J. Amer. Soc. Agron. **25**. 365—77. Juni 1933. Ithaca [N. Y.].) GRIMME.

W. H. Metzger, *Der Verlauf der Reaktion zwischen sauren Böden und fein verteilten Kalkdüngern.* Die Verss. wurden ausgeführt mit $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, dolomit. $CaCO_3$ u. gefälltem $CaCO_3$ in dreifach wiederholter Gabe. Am stärksten wirkten $Ca(OH)_2$ u. gefälltes $CaCO_3$, dann folgt der natürliche feingemahlene Kalkstein, während der dolomit. $CaCO_3$ bedeutend langsamer wirkte. (J. Amer. Soc. Agron. **25**. 377—83. Juni 1933. Wooster [Ohio].) GRIMME.

Raymond Chaminade, *Einwirkung von Kalkdüngern auf die Bodenreaktion.* CaO in fester Form wirkt anders ein auf einen sauren Boden wie eine Lsg. von $Ca(OH)_2$ infolge ungleichmäßiger Lösungsvorgänge. Deshalb ist bei der prakt. Düngung stets eine beträchtliche Überdosierung nötig. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **19**. 696—99. 7/6. 1933.) GRIMME.

R. S. Holmes, *Veränderungen im Basenaustausch bei einem Schlemmlehm von Leonardtown unter Düngungs- und Wachstumskontrolle.* Als wichtigste Tatsache wurde ein fortschreitender P_2O_5-Entzug festgestellt, während der Aufschluß von K_2O, Mn, MgO, CaO u. N unter Einfluß des Pflanzenwachstums stetig vor sich geht. Für eine gute Kultur genügt somit die Zufuhr von l. P_2O_5. (J. agric. Res. **46**. 161—68. 15/1. 1933.) GRIMME.

Charles Thom und **N. R. Smith**, *Die Beziehungen der Bodenaciditäl zur Zersetzung organischer Rückstände.* Die Zers. von organ. Substanz durch Mikroorganismen verlief in genügend CaO-reichen Böden ca. 2—3-mal so schnell als in sauren Böden. Obenauf gegebene organ. Substanz wird vor allem durch aerobe Bakterien, Pilze u. dgl. zers., wobei auch der Untergrund weitgehend biolog. beeinflußt wird. Untergepflügter

Gründünger wird in der Hauptsache bakteriell zers., im Untergrund befindliche Wurzelrückstände wirken bei der Zers. vor allem auf p_H des Bodens ein. (J. Amer. Soc. Agron. **25**. 392—96. Juni 1933. Washington [D. C.].) Grimme.

Trénel und **Harada**, *Zur Kenntnis der sogenannten „Neutralsalzzersetzung" durch Torf und Humus.* Künstlicher u. natürlicher Torf werden der Elektrodialyse unterworfen u. mit Neutralsalzlsgg. behandelt. Während der Elektrodialyse gehen beträchtliche Mengen Al_2O_3, CaO u. Alkalien in Lsg. Im Gegensatz zu Kappen nehmen Vff. keinen direkten Al-Austausch an, sondern erklären den Vorgang so, daß das Neutralsalz zunächst mit Tonerde unter Freiwerden von Alkali reagiert, welches darauf durch organ. Säuren abgebunden wird. Al ist im Torf entweder komplex gebunden oder liegt in fein verteilter Form vor. Die Acidität der Neutralsalzauszüge wird ferner noch bedingt durch organ. Säuren, die in Neutralsalzlsgg. eine höhere Löslichkeit aufweisen, sowie durch Adsorption der Base des Neutralsalzes. Die Anwesenheit freier organ. Säuren wird durch elektrometr. Titration bestätigt; jedoch läßt sich nicht sicher sagen, in welchem Maße daneben noch freie Mineralsäuren vorliegen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **28**. 298—313. 1933. Berlin, Preuß. Geolog. Landesanstalt.) W. Schultze.

W. Nagel, *Vergleichende Laboratoriumsversuche über die fungizide Wirkung kolloidaler und nicht kolloidaler Stoffe.* Die Verss. wurden ausgeführt mit einem Präparat, welches 40% kolloidalen S enthielt, einer kolloidalen komplexen Cu-Verb. mit 12,5% Cu, einem kolloidalen $BaSiF_6$-Präparat mit 50% wirksamer Substanz u. einem fl. $BaSiF_6$-Präparat gleicher Stärke, aber in nicht kolloidaler Form. Die Unterss. wurden mit auf Pflaumenagarplatten gezogenen Schimmelkulturen durchgeführt, welche auf je 50 ccm Pflaumenagar mit 0,01—1% obiger Mittel übergeimpft wurden. Näheres im Original. Nach dem Ausfall der Verss. zeigten das S- u. das Cu-Präparat keine genügende Wrkg., während beide $BaSiF_6$-Präparate befriedigende Wrkg. zeigten, das kolloidale die beste. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 346—50. Juni 1933. Frankfurt a. Main.) Grimme.

Warren Moore, *Eine neue Entwicklung in der Nicotinfixierung.* (Vgl. C. **1932**. II. 2358.) Ein neues unl. Nicotininsektizid wurde hergestellt durch Erhitzen wss. Lsgg. von Nicotin, Resorcin u. Formaldehyd. Es bildet sich ein feiner Nd., welcher gewaschen u. an der Luft getrocknet ca. 22% Nicotin enthält. Letzteres löst sich nur sehr schwer (0,004 g: 100 ccm) u. ist somit 5-mal schwerer l. als Tannat. In Mischung mit Öl zeigte es gleiche Toxizität gegenüber Apfelmotten wie das Tannat. Durch Atmosphärilien wird es nur sehr schwer abgewaschen. (J. econ. Entomol. **26**. 723—26. Juni 1933. Rutgers College.) Grimme.

R. C. Roark, *Die chemische Verwandtschaft verschiedener insektizid wirkender Arten aus der Fabaceengattung.* Umfassende Unterss. ergaben die Anwesenheit von *Rotenon* in den Gattungen Cracca, Derris, Lonchocarpus, Millertia, Mundulea u. Ormocarpum, von *Deguelin* (ein Rotenonisomeres) u. *Tephrosin* (ein Oxydeguelin) in den Gattungen Cracca, Derris u. Lonchocarpus, *Toxicarol* in den Gattungen Cracca u. Derris. Näheres über Geh. u. dgl. im Original. (J. econ. Entomol. **26**. 587—94. Juni 1933. Washington [D. C.].) Grimme.

C. A. Weigel und **Floyd F. Smith**, *Der augenblickliche Stand der Kenntnisse über die Gladiolenthrips in den Vereinigten Staaten.* Eintauchen der Knollen in Semesanlsg. oder Räucherung mit Naphthalin bzw. Äthylendichlorid-CCl_4-Mischung bewirkten absol. Abtötung, doch ist bei dem letzten Mittel Überdosierung u. zu lange Einw. zu vermeiden. (J. econ. Entomol. **26**. 523—28. Juni 1933.) Grimme.

Floyd F. Smith und **R. H. Nelson**, *Lebensbeschreibungen der Gladiolenthrips.* (Vgl. vorst. Ref.) Sammelbericht über die Lebensbedingungen des Schädlings. (J. econ. Entomol. **26**. 528—36. Juni 1933. Washington [D. C.].) Grimme.

Floyd F. Smith und **Henry H. Richardson**, *Vorläufige Mitteilung über die Bekämpfung der Gladiolenthrips auf gelagerten Knollen.* (Vgl. vorst. Reff.) $Ca(CN)_2$ tötet alle Stadien des Schädlings sicher ab, nur nicht die Eier, so daß eine Wiederholung der Behandlung nach 10 Tagen erforderlich ist. 24-std. Begasung mit Äthylendichlorid-CCl_4 tötet sicher ab. 4-std. Behandeln der Knollen mit W.-Dampf von 110° F bei einer relativen Feuchtigkeit von 95% oder ein 20 Min. langes Eintauchen in W. von 110 bis 116° F tötet die Eier sicher ab. Wirksam scheint auch eine Behandlung mit Phenollsg. 1 : 80 bis 1 : 120 zu sein, dagegen versagte $HgCl_2$. Gut wirkten Räucherungen mit Naphthalin u. Eintauchen in Semesanlsg. (J. econ. Entomol. **26**. 536—45. Juni 1933.) Grimme.

Henry H. Richardson und **R. H. Nelson**, *Feldbekämpfung der Gladiolenthrips. (Taeniothrips Gladioli M. und S.)* (Vgl. vorst. Reff.) Feldverss. mit Spritzmitteln (Pariser Grün, Pb-Arsenat, Nicotinlsgg., Pyrethrum- u. Derrisseifen) u. Bestäubungsmitteln (Pyrethrum, Schwefel, Nicotin) mit besonderer Berücksichtigung der Abtötung des Schädlings u. der Wrkg. auf Entw. u. Blühigkeit der behandelten Pflanzen, sowie etwaiger Schädigungen. Näheres im Original. (J. econ. Entomol. **26**. 546—54. Juni 1933. Washington [D. C.].) GRIMME.

Clyde C. Hamilton, *Gewächshaus- und Feldversuche zur Bekämpfung der Gladiolenthrips. (Taeniothrips Gladioli M. und S.)* (Vgl. vorst. Reff.) Vergleichende Verss. mit zahlreichen Bekämpfungsmitteln im Gewächshause u. auf dem freien Felde. Näheres im Original. (J. econ. Entomol. **26**. 555—65. Juni 1933.) GRIMME.

Chukichi Harukawa, *Die Giftwirkung verschiedener Chemikalien auf Wasseroligochäten.* (Vgl. C. **1933**. I. 1499.) KOH u. $Ca(OH)_2$ zeigten eine ausgesprochene Giftwrkg. auf die japan. Wasseroligochäte „Yuri-mimizu". Es genügt schon eine Konz. von 0,005% $Ca(OH)_2$ zur Abtötung. Mischung mit Erde verringert die Giftwrkg., wohl infolge chem. u. physikal. Festlegung. Die Verwendung von KOH zur prakt. Bekämpfung des Schädlings kommt wegen der Rk.-Verschiebung im Reisboden nicht in Frage. (Ber. Ōhara-Inst. landwirtsch. Forschg. **5**. 447—56. 1932—1933. [Orig.: engl.].) GRIMME.

H. Kemper, *Versuche mit einem festen, zur Raumentwesung dienenden Schwefelkohlenstoffpräparat.* Bericht über Vers. mit „festem" CS_2, unter der Bezeichnung Venoxiol von der DEUTSCHEN DESINFEKTIONS-BEDARFS-A.-G. Berlin-Charlottenburg in den Handel gebracht. Konz. 96% CS_2. Entwesungswrkg. befriedigend. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 319—26. Juni 1933. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Bruno Tesch, *T-Gas, das Mittel zur Entwesung einzelner Räume inmitten bewohnter Gebäude.* Sammelbericht über T-Gas, seine Eigg. u. Verwendung. Es eignet sich gut vor allem zur Einzelzimmerentwesung. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 326—42. Juni 1933. Hamburg.) GRIMME.

R. H. Carter und **E. J. Newcomer**, *Arsenrückstände auf Äpfeln, festgestellt an der Nordwestküste während einer Spritzperiode mit Bleiarsenat.* Je später die Spritzungen, desto größer der As-Rückstand auf den geernteten Früchten. (J. econ. Entomol. **26**. 572—80. Juni 1933.) GRIMME.

Albert L. Weber und **Harry C. McLean**, *Die Entfernung von Blei- und Arsenspritzmittelrückständen von Äpfeln.* HCl allein oder in Mischungen mit „Vatsol" bzw. „Alkanol B" löst mit Sicherheit die As-Rückstände von Äpfeln, alkal. Waschungen dagegen versagten. (J. econ. Entomol. **26**. 727—30. Juni 1933. New Brunswick [N. J.].) GRIMME.

Joseph M. Ginsburg, *Der Einfluß verschiedener Seifen auf Bleiarsenat in Spritzflüssigkeiten.* Vergleichende Verss. mit Trankaliseife, Na-Oleat, K-Oleat, NH_4-Oleat u. Triäthanolaminoleat zeigten, daß Seifen starker Basen stärker lösend auf Pb-Arsenat u. somit stärker ätzend auf die grünen Pflanzenteile wirken als die schwacher Basen. (J. agric. Res. **46**. 179—82. 15/1. 1933.) GRIMME.

Joseph M. Ginsburg, *Verträglichkeit von Ölemulsion-Kresylsäurespritzmitteln mit Fungiziden.* Frisch bereitete Bordeauxbrühe gab eine beständige Mischung mit 0,5% Kresylsäure enthaltenden Ölemulsionen, dagegen verträgt sich Schwefelkalkbrühe nicht mit der Emulsion. Diese Unverträglichkeit wird aufgehoben durch Beigabe von Magermilchpulver oder anderen Schutzkolloiden. Die Mischungen zeigten keine erhöhte Giftigkeit auf Eier von Aphiden u. roten Milben, doch ist ihre Anwendung in der Schädlingsbekämpfungspraxis aus prakt. u. ökonom. Gründen zu empfehlen. (J. econ. Entomol. **26**. 566—72. Juni 1933.) GRIMME.

J. L. Vidal, *Spritzmittel gegen die Rebenchlorose.* Für leichte Fälle empfiehlt Vf. eine dreifach wiederholte Spritzung mit 1%ig. $FeSO_4$-Lsg. Schwere Fälle treten vor allem auf CaO-reichen Böden auf. In diesem Falle gibt man außer obiger Spritzung um die Pflanzen einen Guß von 10 l 5%ig. $FeSO_4$-Lsg. (J. Agric. prat. J. Agric. **97**. 505—06. 24/6. 1933.) GRIMME.

F. B. Smith, **P. E. Brown** und **O. R. Neal**, *Ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Düngerbedürftigkeit gewisser Böden.* Als Vers.-Boden diente Carringtonlehm, auf dem schon eine $NaNO_3$-Gabe eine gewisse Wachstumssteigerung u. Mobilisierung der P_2O_5 ergab. 20%ig. Superphosphat wirkte ertragssteigernd proportional der gegebenen Menge, dagegen zeigte KCl-Gabe keinen merklichen Erfolg. Von den Laboratoriumsmethoden zeigten die Aspergillus niger-, die

NEUBAUER- u. TRUOG-Methode gute Übereinstimmung mit dem Gewächshausvers. (J. Amer. Soc. Agron. **25**. 383—91. Juni 1933. Ames [Iowa].) GRIMME.

P. H. Brewer und **R. B. Rankin**, *Ein Vergleich der Elektrodialyse mit der Neubauer-Methode zur Bestimmung eines Mineralnährstoffmangels in Böden.* Die durch Elektrodialyse gefundenen Werte zeigten gute Übereinstimmung mit denen der NEUBAUER-Methode. Der Vorteil liegt in der schnellen Durchführung der Best., für P_2O_5 8 Stdn., für K_2O 12 Stdn. Beschreibung der Vers.-Anordnung im Original. (J. Amer. Soc. Agron. **25**. 414—17. Juni 1933. Lafayette [Ind.].) GRIMME.

Lynn H. Dawsey, *Eine Methode zur Bestimmung der Menge zurückgehaltenen Mineralöls auf der Blattoberfläche nach dem Spritzen.* (Unter Mitarbeit von **A. J. Haas jr.**) Die Schwierigkeit der Best. liegt darin, daß beim Abspülen mit flüchtigen Solventien außer Mineralöl auch noch natürliche Bestandteile der Blattoberfläche, wie Wachs, Chlorophyll u. dgl., mit in Lsg. gehen. Vf. arbeitet wie folgt: 100 Blattabschnitte von 30 mm Durchmesser werden in geeignetem Kolben nach Zusatz von 0,1 g Marcolöl (Mineralöl) mit 50 ccm Ä. geschüttelt, nach dem Abgießen der Lsg. zweimal mit je 25 ccm Ä. abgespült u. die vereinigten Lsgg. ohne Filtration zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird bei Zimmertemp. in Ä. + absol. A. (1 : 1) gel., $^1/_4$ Stde. auf —30° abgekühlt, wodurch Wachs flockig ausfällt, durch einen Kühltrichter (—20°) abfiltriert u. das Wachs dreimal mit je 10 ccm Ä.-A.-Mischung von —30° nachgewaschen. Eindampfen auf 10 ccm u. Überführen in ein BABCOCK-Glas unter Nachspülen mit dreimal je 5 ccm Ä., Ä. durch Einstellen in w. W. verjagen, tropfenweises Zugeben von 6 ccm HNO_3 (D. 1,42), nach Nachlassen der Rk. durch Einstellen in sd. W. erhitzen, bis zur Klärung, Auffüllen mit HNO_3 zur Marke u. zentrifugieren. $D._{15,5}$ des Mineralöls wird zu 0,8447 angenommen. Korrektur je Grad über oder unter 15,5° = 0,00061. Näheres u. Resultate der Bestst. mit Camphor-, Hikory- u. Satsumaorangenblättern im Original. (J. agric. Res. **46**. 41—49. 1/1. 1933.) GRIMME.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

R. G. Heggie, *Versuche über die Krystallisation von Ingots.* Auf Grund von Krystallisationsverss. mit Stearinsäure u. mit Sn kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Bei ungestörter Erstarrung erfolgt säulenförmige Krystallisation im Zentrum des Ingots. Bei festen Lsgg. tritt unterhalb einer bestimmten krit. Abkühlungsgeschwindigkeit, die vom Erstarrungsbereich der festen Lsg. abhängt, äquiaxiale, oberhalb derselben säulenförmige Krystallisation ein. Durch Bewegung wird der Übergang von säulenförmiger zu äquiaxialer Krystallisation beeinflußt u. zwar am stärksten bei einem Zustand des dynam. Wärmegleichgewichts. Dieses ist besonders deutlich erkennbar bei der Krystallisation von Stearinsäure, die in ihrem Verlauf Analogie mit den Beobachtungen an Stahl aufweist. Unterkühlung scheint auf das Auftreten äquiaxialer u. die Form säulenartiger Krystallisation bei Stearinsäureingots unter n. Bedingungen ohne Einfluß zu sein. (Trans. Faraday Soc. **29**. 707—21. 4 Tafeln. Juni 1933. Sheffield, Univ., Metallurg. Abt.) R. K. MÜLLER.

Edgar Parkinson und **Frank V. Faulhaber**, *Über die Fertigstellung von Spritzgußstücken.* (Iron Age **131**. 783. Anzeigen-Teil S. 14. 18/5. 1933.) EDENS.

E. Maurer und **W. Bischof**, *Das Verhalten von Mangan beim sauren Siemens-Martin-Verfahren.* Deckt sich inhaltlich mit der C. **1932**. II. 3612 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. **125**. 103—32. 1932. Freiberg/Sachsen.) EDENS.

H. C. H. Carpenter und **J. M. Robertson**, *Die Austenit-Perlitumwandlung.* (Vgl. C. **1931**. II. 3383.) An 3 Stählen mit 0,43, 0,73 u. 0,81% C wird der Einfluß verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeiten auf die Art der Perlitausbldg. aus Austenit bei der A_1-Umwandlung näher untersucht. Es wird angenommen, daß die Ferrit- u. Zementitlamellen gleichzeitig von der Ecke eines Austenitkrystalls aus in den Austenit hineinwachsen. Hinsichtlich des Einflusses des C-Geh. zeigt sich, daß bei langsamer Abkühlung u. niedrigem C-Geh. die Perlitflächen keine Neigung zeigen, eine besondere Form anzunehmen. Mit steigendem C-Geh. u. zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit neigt der Perlit zu radialer Ausbldg. Außerdem neigen die Ferritkrystalle dazu, eine längliche Form anzunehmen, die Perlitkrystalle dagegen nehmen sphär. Form an. Bei dem Übergang von Perlit in Austenit bei der Erhitzung wird die A_1-Umwandlung erhöht, außerdem löst sich der Ferrit schneller im Austenit als der Zementit, so daß sehr leicht Zementitreste im Austenit vorhanden bleiben. Die Bldg. des Austenits beginnt auf den Ferrit-Perlit-Korngrenzen, die Ausbldg. der Austenitkrystalle ist

unabhängig von der Ausbldg. des Perlits. (J. Iron Steel Inst. **125**. 309—38. 1932. Royal School of Mines.) EDENS.

Fritz Regler, *Statische und dynamische Beanspruchung von Stahlkonstruktionen im Lichte der Röntgenstrahlen.* (Vgl. C. **1933**. II. 115.) Es werden neue, vom Vf. ausgearbeitete röntgenograph. Methoden zur quantitativen Best. von inneren Spannungen u. zur zahlenmäßigen Erfassung von stat. bzw. dynam. Beanspruchung von Stahl- u. Metallkonstruktionen beschrieben. — I. Stat. Beanspruchung. a) Methode der radialen Interferenzliniendicke. Spannungen bedeuten Schwankungen der im entspannten Material konstanten Netzebenenabstände u. äußern sich in einer radialen Verbreiterung der Interferenzlinien. Die Ausmessung der radialen Interferenzlinienbreite im FRAUNHOFERschen Mikrometer wird an verschiedenen Stellen vorgenommen u. über die erhaltenen Werte gemittelt. Messungen an verschiedenen Stählen zeigen, daß die radiale Interferenzlinienbreite im elast. Gebiet wie im Gebiet der bleibenden Verformung mit dem Spannungszustand in kg/qmm linear ansteigt. — b) Methode der peripheren Interferenzpunktbreite; bereits referiert C. **1932**. II. 435. — Meßgenauigkeit der beiden Methoden $\pm$ 0,1 kg/qmm. — II. Wechselbeanspruchung. Ein Probestab aus Flußstahl wurde gebogen u. die gezogene Fläche vor u. nach dem Biegen röntgenograph. untersucht: Zunahme der radialen Interferenzliniendicke als auch der peripheren Interferenzpunktbreite. Bei Rückbiegung in die ursprüngliche Form neuerliche Zunahme der radialen Interferenzliniendicke u. Abnahme der peripheren Interferenzpunktbreite. Beim Biegen in entgegengesetzter Richtung nahm die radiale Interferenzliniendicke weiter zu, u. auch die periphere Interferenzpunktbreite wurde wieder größer. Der Vorgang ist bis zum Bruch des Materials wiederholbar. — Verss. mit einem Dauerbiegestab (10^7 Lastwechsel) zeigten, daß auch bei der Dauerbiegung eine Art Streckgrenze (Ermüdungsgrenze) existiert; die radiale Interferenzliniendicke erreicht an der Bruchstelle denselben Wert wie an der Bruchstelle durch stat. Belastung. Sowohl der Dauerbruch als auch der Gewaltbruch beruhen folglich auf einer Überbeanspruchung der Gitterzellen. Die an verschiedenen Stellen des untersuchten Dauerbiegestabes gefundenen radialen Interferenzliniendicken ergeben ein Bild der Spannungsverteilung. Diese Gitterstörungen können auch im Ruhezustand als bleibende Spannungen nachgewiesen werden. — Hierdurch ist es erstmalig möglich, bei rotierenden Körpern (Wellen) die durch Dauerbeanspruchung am meisten gefährdeten Stellen zu ermitteln u. festzustellen, wieviel Umdrehungen bei gleicher Belastung der Körper noch ausführen kann, ehe Bruch eintritt. — Ferner gestatten die Methoden des Vf. eine sichere Unterscheidung, ob der Bruch oder der Spannungszustand des Materials auf eine dynam. oder stat. Beanspruchung zurückzuführen ist. Bei einer stat. oder Härtespannung ist nämlich immer eine mehr oder minder starke Zunahme der peripheren Interferenzpunktbreite zu erkennen. — An Stählen, die im Röntgendiagramm keine Interferenzpunkte erkennen lassen (Mn-Stähle), ist die Unterscheidung stat. Belastungen von dynam. auf anderem Wege möglich. Vf. konnte nachweisen, daß alle Interferenzlinien bei stat. Kaltverformung des Materials eine Zunahme ihrer radialen Dicke erkennen lassen, ausgenommen (002), deren Dicke sowohl für den vollkommen entspannten als auch für den zerrissenen Probestab exakt gleiche Werte ergibt. Dies ist ein Beweis für die Überführung des Krystallgitters des Fe aus dem kub.-raumzentrierten in den rhomboedr. Zustand. — Einige Anwendungen werden geschildert, u. es wird erwähnt, daß mit der Apparatur des Vf. Expositionszeiten von einer Minute erzielt wurden. (Mitt. techn. Versuchsamtes **21**. 31—46. 1932. Wien, Vers.-Anst. f. röntgentechn. Materialunterss.) SKALIKS.

—, *Zink und seine Legierungen.* Zusammenfassendes krit. Sammelwerk mit Literaturverzeichnissen. (Bur. Standards J. Res. Circular Nr. **395**. 214 Seiten. 1931.) SKALIKS.

Am. Matagrin, *Das Aluminium. Korrosionswiderstand und Verwendung des Metalls in der chemischen und verwandten Industrien.* Korrosionsfestigkeit von Al u. Al-Bronze gegenüber verschiedenen Substanzen im Vergleich mit derjenigen von Cu, Spezialmessing, austenit. Gußeisen, Si-Guß u. rostfreiem Stahl (Tabelle). Mechan. Verarbeitungsverff. für Al. Anwendung in der chem. Industrie. Korrosionsschutz durch Oberflächenoxydation u. metall. oder nichtmetall. Überzüge. (Rev. Chim. ind. **42**. 66—72. 99—102. 128—32. Mai 1933.) R. K. MÜLLER.

Theodore C. Coté, *„Antianlaufstoff“.* Schilderung der Herst. u. Eigg. von imprägnierten Geweben, die darin eingepackte Silbergegenstände vor dem sonst unvermeid-

lichen Schwarzwerden schützen. (Vgl. A. P. 1 628 610; C. **1927**. II. 520 u. A. P. 1 766 646; C. **1930**. II. 1327.) (Text. Colorist **55**. 316—18. Mai 1933.) FRIEDEMANN.

A. Sy, *Die Bearbeitung keramischer Werkstoffe mittels Hartmetall.* Im wesentlichen Wiedergabe der C. **1932**. I. 3333 referierten Arbeit von FEHSE u. KINDT. (Metallbörse **23**. 797—98. 24/6. 1933.) ALTERTHUM.

J. R. Stewart, *Neue Fortschritte beim Schneiden von Stahl mit Sauerstoff.* An Hand prakt. Beispiele zeigt Vf. die Anwendung des autogenen Schneidbrenners für verschiedene Formgebungsarbeiten. (Iron Steel Canada **16**. 73—75. Mai/Juni 1933. Montreal.) LÜDER.

D. J. Macnaughtan, S. G. Clarke und **J. C. Prytherch**, *Über die Bestimmung der Porosität von Zinnüberzügen auf Stahl.* Unterss. der Vff. ergeben, daß beim Eintauchen von verzinntem Eisen in h. W. während längerer Zeit sich Rostflecken auf den Oberflächen bilden, die scharf begrenzt sind u. stark anhaften. Um die maximale Anzahl Rostflecken zu erhalten, muß das W. einen außerordentlichen Reinheitsgrad besitzen, ferner muß die H-Ionenkonz. des W. in den Grenzen von $p_H = 4,5—7$ liegen, d. h. das W. muß neutral oder leicht sauer, nicht aber alkal. reagieren. Die Temp. der Verss. soll nicht unter 95° liegen, die Dauer 6—8 Stdn. oder 3 Stdn. betragen, falls die Probe noch nachträglich 18 Stdn. in W. von Raumtemp. bleibt. — Da die Verb. $FeSn_2$ auf die Prüfung nicht anspricht, muß das Rosten von Rißstellen oder von feinen Poren in dem Sn-Überzug ausgehen. Weiterhin werden die Ergebnisse dieser Verss. verglichen mit den Ergebnissen des Ferricyanidprüfverf., wobei auch auf den Einfluß von NaCl-Zusätzen zu dem Ferricyanid untersucht wird. Die endgültig verwendete Lsg. enthielt 1% $K_3Fe(CN)_6$ u. 0,5% NaCl. Dieses Prüfverf. ist allerdings unzweckmäßig zur Unters. von k. verformten Blechen; in diesem Falle eignet sich das zuerst beschriebene Verf. besser. (J. Iron Steel Inst. **125**. 159—89. Metal Ind., London **40**. 671. 1932. Woolwich, Res. Dept.) EDENS.

Silica Gel Corp., Baltimore, *Verfahren zum Regenerieren von zum Trocknen von Hochofenwind verwendeten Gelen.* Die Verwendung von Hochofengichtgas zum Regenerieren von Gelen, wie Kieselsäuregel, welche zum Trocknen des Hochofenwindes gedient haben. — Das Gichtgas ist wegen seines geringen W.-Dampfgeh. für diesen Zweck vorzüglich geeignet. Die Regenerierung wird zweckmäßig in der Weise vorgenommen, daß das Gas über das Adsorptionsmittel geleitet wird. (**D. R. P. 575 026** Kl. 18a vom 15/1. 1926, ausg. 22/4. 1933. A. Prior. 4/9. 1925.) HABBEL.

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges., Lautawerk, Lausitz, *Verfahren zur Erzielung dichter Gußblöcke aus stark krystallbildenden Metallen, besonders Leichtmetallen* gemäß Patent 553653, dad. gek., daß die Blockform nach erfolgter Drehung während des Erstarrungsvorganges in an sich bekannter Weise derart bewegt wird, daß der Inhalt hin- u. hergehende Bewegungen in waagerechter Richtung ausführt. — Die Ausbldg. von stengelartigen Krystallen soll vermieden werden. (**D. R. P. 572 092** Kl. 31c vom 16/12. 1931, ausg. 10/3. 1933. **Zus. zu D. R. P. 553 653; C. 1932. II. 4391.**) GEISZLER.

General Reduction Co., Detroit, übert. von: **William H. Smith**, Detroit, *Metalle, die ohne Schmelzung aus den Oxyden gewonnen sind,* werden dadurch von der Gangart befreit, daß sie mit einem Flußmittel von niedrigerem F. als dem des Fe vermischt, zu Briketts geformt u. auf Tempp. gebracht werden, die unterhalb des F. des Metalles liegen, aber so hoch sind, daß die Gangart sich mit dem Zuschlag (z. B. Alkalimetallcarbonate) bindet, ohne die Brikettform zu verlieren. Die Flußmittelzugabe ist geringer als die Verunreinigungen des Fe. Dann werden die Briketts auf Schmelztemp. gebracht, wodurch die gebundenen Verunreinigungen mit der Schlacke abfließen. Bei C-Überschuß im Metall werden die Briketts mit Fe-Oxyden gemischt gepreßt. — Man erhält ein *reines Eisen* mit niedrigem C-Geh. (**A. P. 1 892 740** vom 22/10. 1929, ausg. 3/1. 1933.) HABBEL.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Krefeld, *Verfahren zur Herstellung von Werkzeugstählen, insbesondere Schnellarbeitsstählen,* nach Patent 561051, dad. gek., daß eine Ce-Vorlegierung verwendet wird, deren F. bei etwa 1100° u. darüber liegt; in der Vorlegierung sollen annähernd gleiche Gehh. an Fe u. Ce vorhanden sein, z. B. 60% Fe u. 40% Ce. — Es tritt nur eine geringe Verschlackung ein, fast das ganze Ce kann als Legierungsbestandteil nutzbar gemacht werden. (**D. R. P. 574 807** Kl. 18d vom 10/10. 1928, ausg. 20/4. 1933. **Zus. zu D. R. P. 561 051; C. 1933. I. 1007.**) HABBEL.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Herstellung von Chromlegierungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.* Ferrochrom mit hohem C-Geh. u. Eisen mit niedrigem C-Geh. werden zur Herst. einer Schmelze benutzt, die mindestens so viel Cr enthält, wie die Fertiglegierung enthalten soll; die Schmelze enthält C im Überschuß u. ist mit einer Schlacke bedeckt; dann wird Chromit zur Schlacke gegeben u. die Schmelze zwecks Entkohlens auf hoher Temp. gehalten, wobei die Schlacke sich mit Cr anreichert; ohne die Schlacke abzustechen, wird dann das Metall durch Zugabe von Si zur bas. bleibenden Schlacke desoxydiert u. ein wesentlicher Teil des Cr aus der Schlacke zurückgewonnen. Da die Desoxydation statt mit einer Carbidschlacke jetzt mit einem C nicht enthaltenden, reduzierenden Mittel erfolgt, ist die Gefahr einer Rückkohlung vermieden, in der Fertiglegierung werden C-Gehh. unter 0,05% erzielt. (**A. P. 1 897 017** vom 12/3. 1927, ausg. 7/2. 1933.) HABB.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Werkstoff für Dauermagnete*, bestehend aus 15—55% Co, 40—80% Fe, 5—20% W. Cr, Mo, Mn, V, Be, Al, einzeln oder zu mehreren u. höchstens 0,2% C. Außerdem können Ni bis zu 2% u. Si bis zu 5% zugegen sein. Die Legierung wird von einer oberhalb 800° liegenden Temp. abgeschreckt. (Vgl. auch F. P. 716514; C. **1932**. I. 2234.) (**E. P. 386 990** vom 24/4. 1931, ausg. 23/2. 1933. D. Prior. 12/5. 1930.) GEISZLER.

Harry G. Wildman, Westmount, Quebec, und **Carl H. Fowler**, New York, *Aufarbeitung von Zinnobererzen.* Den Erzen wird das Hg durch Laugen mit einer Lsg. von Na_2S entzogen, aus der dann HgS mit SO_2 ausgefällt wird. Das HgS wird an der Luft unter Bldg. von Hg u. SO_2 oxydiert. SO_2 wird als Fällungsmittel für HgS wieder verwendet. (**A. P. 1 896 876** vom 21/11. 1931, ausg. 7/2. 1933.) GEISZLER.

Petersson Alloys Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Harry Petersson**, Montreal, *Herstellung von Gußstücken aus Wolframcarbidlegierungen.* Gepulvertes W oder ein Oxyd dieses Metalles wird in einem Kohlerohr, das sich in einem kippbaren Ofen befindet, auf etwa 100° unter seinen F. erhitzt. Im gleichen Rohr ist außerdem eine Gußform aus C untergebracht. Wenn die angegebene Temp. erreicht ist, dann wird der Ofen gekippt, so daß das Kohlerohr senkrecht steht, u. mittels einer Exzenterstange rasch in senkrechter Richtung auf u. ab bewegt. Die geschmolzene Beschickung läßt man in die Form fließen. Ein etwaiger Überschuß an C, der aus dem Kohlerohr aufgenommen wurde, wird vor dem Gießen durch Zugabe von Oxyd oxydiert. Durch die Schüttelbewegung soll eine Ausscheidung von C aus der Legierung, was einen brüchigen Werkstoff bedingt, vermieden werden. (**A. P. 1 896 643** vom 5/8. 1929, ausg. 7/2. 1933.) GEISZLER.

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges., Lautawerk, Lausitz (Erfinder: **Hans Ginsberg**, Lautawerk, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe i. B.), *Verfahren zur Elektrolyse von Aluminiumoxyd.* Verf. zur Verringerung des Übergangswiderstandes zum Kohleboden bei der Elektrolyse des Al_2O_3, dad. gek., daß das Al auf einer auf dem Kohleboden der elektrolyt. Zelle lagernden Bleischicht abgeschieden wird. (**D. R. P. 574 479** Kl. 40c vom 6/12. 1931, ausg. 13/4. 1933.) GEISZLER.

Beryllium Development Corp., New York, *Verfahren zur Rekrystallisation von aus einem Eutektikum und anderen Gefügebestandteilen bestehenden Legierungen, besonders von Beryllium-Aluminiumlegierungen*, deren Rekrystallisationstemp. über dem F. des Eutektikums liegt, dad. gek., daß die Erhitzung der Legierungen auf Rekrystallisationstemp. in einer Atmosphäre aus inertem Gas unter solchem Überdruck erfolgt, daß ein Ausseigern des Eutektikums vermieden wird. — Bei Be-Al-Legierungen erfolgt die Erhitzung in einer Atmosphäre von He, das unter einem Druck von 10,5 kg/qcm steht. Vor der Erhitzung auf Rekrystallisationstemp. geschieht die Verformung des Werkstückes zweckmäßig durch Flachpressen zwischen zwei ebenen Platten. Nach der Rekrystallisation kann k. gewalzt werden. (**D. R. P. 576 293** Kl. 40d vom 18/12. 1931, ausg. 9/5. 1933. A. Prior. 27/1. 1931.) GEISZLER.

Albert Strasser, Rorschach, und **Walter Germann**, Frauenfeld, Schweiz, *Aluminiumlegierung* von besonders hoher Korrosionsfestigkeit gegen Seewasser u. Atmosphärilien. Die Legierung enthält neben Al 0,5—5,8% Ti, 0,5% Mn, 0,98—5,9% Pb u. 0,02—0,1% Na. Das Pb wird mit dem Na legiert u. in dieser Form der Schmelze der übrigen Komponenten zugesetzt. (**E. P. 387 562** vom 17/5. 1932, ausg. 2/3. 1933.) GEISZLER.

Duramin Engineering Co. Ltd., Willesden, und **Edward Lewis Oglethorpe**, Harrow, England, *Herstellung von Flaschen für unter hohem Druck stehende Gase.* Der

zylindr. Teil der Flasche besteht aus einem gezogenen oder gepreßten Rohr aus einer *Aluminiumlegierung* hoher Festigkeit, während die Endstücke aus Schmiede- oder Preßstücken aus einem ähnlichen Werkstoff hergestellt werden, die mit dem zylindr. Teil verschraubt u. dann verschweißt oder verlötet werden. Die Flasche besitzt den Vorteil geringen Gewichtes. (**E. P. 387 054** vom 26/10. 1931, ausg. 23/2. 1933.) GEISZL.

Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid* mit gekühlten Metallkathoden, dad. gek., daß die unter dem Niveau des Bades in das Elektrolysiergefäß eingeführte Kathode an ihrem außerhalb des Elektrolysiergefäßes befindlichen Teil durch Luftkühlung nur soweit gekühlt wird, daß das sich abscheidende, in Berührung mit dem Elektrolyten befindliche Mg noch nicht erstarrt. — Die Kathode kommt mit der an Cl_2 reichen Atmosphäre des Gefäßes nicht in Berührung, wodurch eine Oxydation des Fe, aus dem die Kathode vorzugsweise hergestellt ist, vermieden wird. (**D. R. P. 575 975** Kl. 40c vom 18/2. 1931, ausg. 5/5. 1933.) GEISZLER.

Southern Mineral Products Corp., New York, übert. von: **Byramji D. Saklatwalla** und **Holbert Earl Dunn**, Crafton, *Verarbeiten von eisenhaltigen Titanerzen.* Die Erze werden mit kalkhaltigen Stoffen u. mit einer Alkaliverb. erhitzt, wobei sich Ca-Titanat u. Fe-Oxyd bilden. Letzteres wird mit verd. Säure entfernt. (**A. P. 1 911 396** vom 29/11. 1932, ausg. 30/5. 1933.) DREWS.

Walter Kangro und **Agnes Lindner**, Braunschweig, *Herstellung von Metalllegierungen* oder -mischungen. Ein Metall wird aus seiner Verb. mit einem einatomigen Säurerest (Halogenid) mit Hilfe eines anderen Metalles, das mit dem ersten Metall eine Legierung eingeht, frei gemacht. Die dabei gebildete Verb. des zweiten Metalles wird durch Verflüchtigung entfernt. Das Verf. ist besonders bei Metallen anwendbar, die sonst in reiner, legierungsfähiger Form nur schwer zu erhalten sind, wie z. B. bei *Be, Ti, V, W* oder *Ge.* Zur Zers. der Verbb. kommen besonders *Al, Fe, Zn* u. *Mg* in Frage. (**E. P. 386 621** vom 13/4. 1931, ausg. 16/2. 1933. D. Prior. 17/4. 1930.) GEISZL.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Blankglühen* von durch einen Glühofen hindurchgezogenen Drähten oder Bändern unter Verwendung von reduzierendem Schutzgas im Glühraum, dad. gek., daß das im Glühraum vom reduzierenden Schutzgas umgebene Glühgut vor u. hinter dem Glühraum gleichzeitig von in Vorkammern aufgespeichertem Gas umspült wird, das für die Bedienung unschädlich u. gegenüber dem Glühgut indifferent ist (also weder reduzierend, noch oxydierend, noch aufkohlend, noch entkohlend wirkt). — Als reduzierendes Gas kommt z. B. CO oder Leuchtgas, als indifferentes Gas kommt z. B. Stickstoff oder eines der Edelgase, etwa Argon, in Frage. Durch das Verf. wird eine Mischung des reduzierenden Schutzgases mit Luft u. auch ein Austreten von giftigen Gasen aus dem Ofen vermieden. (**D. R. P. 575 683** Kl. 18c vom 2/6. 1926, ausg. 2/5. 1933.) HABBEL.

Wilhelm Schöne, Hohenlimburg, *Verfahren zum Blankkühlen nach dem Blankglühen* von blank gewalztem Bandeisen, blank gezogenen Drähten u. dgl. unter Verwendung eines Kühlgefäßes, in welches der Glühtopf eingesetzt wird u. welches nach dem selbsttätigen Ausströmen der sich erhitzenden Luft luftdicht verschlossen wird, dad. gek., daß unmittelbar nach dem Verschließen des Kühlgefäßes eine weitere Luftverdünnung durch Absaugen vorgenommen wird, dann die Saugwrkg. unterbrochen u. die Weitertreibung der Luftverdünnung in an sich bekannter Weise durch die allmähliche Abkühlung des Gutes stattfindet. — Infolge der erhöhten Luftverdünnung bleibt das Gut völlig blank. (**D. R. P. 570 660** Kl. 18c vom 3/7. 1929, ausg. 18/2. 1933.) HABBEL.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: **George Lutz**, Rocky River, V. St. A., *Schweflungsprodukt des Chinoidins.* Chinoidin wird geschmolzen, Schwefel zugesetzt u. das Erhitzen fortgesetzt, bis die Temp. zu steigen beginnt (auf 135—140°), worauf man noch etwa $^1/_4$ Stde. nacherhitzt. Man kann Prodd. mit 5—20% S-Geh. herstellen, die sich als Sparzusätze für *Metallbeizen* eignen. (**A. P. 1 908 773** vom 16/12. 1931, ausg. 16/5. 1933.) ALTPETER.

Clemens Holzhauer, Ermüdungsfestigkeit von Kesselbaustoffen und ihre Beeinflussung durch chemische Einwirkungen. Berlin: VDI-Verl. 1933. 73 S. 8° = Mitteilungen d. Materialprüfungsanst. an d. Techn. Hochschule Darmstadt. H. 3. M. 6.50.

Giovanni Poggiali, L'alluminio e le sue leghe. Brevi cenni tecnologici per uso degli artigiani. Roma: Europa 1932. (26 S.) 16°.

IX. Organische Industrie.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, übert. von: **Samuel Clyde Carney**, Berkeley, Californien, V. St. A., *Chlorierung organischer Verbindungen.* Dieselbe wird in einer Rektifizierkolonne unter beständiger Wegführung u. Trennung der Rk.-Prodd. u. Rk.-Komponenten aus der Rk.-Zone u. Einführung einer geeigneten Fl., z. B. von fl. Ausgangsprod., das während des Prozesses zurückerhalten wurde, in die Rk.-Zone zwecks Regulierung der Rk.-Temp. durch Aufnahme der überflüssigen Rk.-Wärme unter Verdampfung durchgeführt. Mit Hilfe einer schemat. Zeichnung der Apparatur wird das Verf. für die Chlorierung von Butan zu *Butylchlorid* unter Belichtung näher erläutert. Die Bldg. unerwünschter Nebenprodd. wird in Ausübung des Verf. weitgehend hintangehalten. (**E. P. 372 028** vom 16/3. 1931, ausg. 26/5. 1932. A. Prior. 8/10. 1930.) R. Herbst.

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Herstellung von symmetrischem Dichloräthylen.* Cl_2 wird mit einem großen Überschuß Acetylen bei Tempp. über 100° über Silicagel geleitet. Z. B. wird durch ein vertikales Rohr von 3 cm Durchmesser u. 100 cm Länge, das zum Teil mit zerkleinertem Quarz u. im restlichen Raume mit Silicagel gefüllt ist, pro Stde. ein Gemisch von 4,5 l Acetylen u. 1,8 l Cl_2 geleitet, wobei das Mischen der Gase in dem Quarzabschnitt erfolgt u. die Temp. im Silicagelkontaktraume auf 170° gehalten wird. In 24 Stdn. werden dabei 95 g *symm. Dichloräthylen*, bestehend zu $^2/_3$ aus dem *tiefsd. Isomeren* desselben, u. 70 g *Tetrachloräthan* erhalten. HCl findet sich in den Rk.-Prodd. nur in Spuren; ebenso ist freies Chlor darin nicht vorhanden. (**F. P. 744 359** vom 20/10. 1932, ausg. 19/4. 1933.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Runge**, Dessau, und **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Darstellung von Diolefinen*, dad. gek., daß man *3-Halogenbutanol-1* oder seine Homologen oder Gemische aus *1,3-Butylenglykol* oder seinen Homologen u. Halogenwasserstoff in wesentlich größeren Mengen, als dem Verhältnis 1 Mol des Glykols zu 1 Mol Halogenwasserstoff entspricht, über Katalysatoren bei erhöhter Temp. leitet, gegebenenfalls in Ggw. von Gasen oder Dämpfen oder unter Anwendung von Vakuum. — Man leitet z. B. *3-Chlorbutanol-1* in Dampfform durch ein auf 350° erhitztes u. mit Al_2O_3 gefülltes Porzellanrohr u. erhält *Butadien.* Als Katalysatoren eignen sich ferner $BaCl_2$ u. *Titanoxyde.* (**D. R. P. 578 038** Kl. 12o vom 15/4. 1930, ausg. 12/6. 1933.) Dersin.

Henry Dreyfus, England, *Hydratation von Olefinen.* Olefine werden in geeigneten anorgan. Säuren, wie H_2SO_4 oder H_3PO_4, die 2—40% organ. Ester dieser Säuren, wie Monoschwefelsäure- oder Monophosphorsäureester des Glykols, Glycerins, Oxystearinsäureschwefelsäureester usw., enthalten, u. in einer Konz. von 60 bis 90% angewendet werden können, oder in sauren Alkylsulfaten allein bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck absorbiert, worauf die Rk.-Mischung unter Zugabe von W. u. Erhöhung der Temp. der Hydrolyse unterworfen wird. Je nach den zur Hydrolyse verwandten W.-Mengen werden *Äther* oder *Alkohole* gewonnen. Die Absorption kann weiterhin zugleich in Ggw. von geeigneten Katalysatoren, wie Ag-, Pb-, Ca-, Hg-Sulfat, Ag oder Cu erfolgen; die zu beobachtenden Tempp. schwanken in bekannter Weise mit der Natur des Olefins. Olefingemische können unter Beobachtung selektiver Arbeitsbedingungen in bekannter Weise getrennt werden. Das Verf. kann auch in einer Phase durchgeführt werden, indem die Olefine mit W. oder W.-Dampf bei Tempp. zwischen 100—350° u. gegebenenfalls bis auf 25 at erhöhtem Druck in die sauren Rk.-Fll. eingeleitet werden, wobei die gebildeten Hydratationsprodd. abdest. Z. B. führt man Äthylen in eine 90%ig. H_2SO_4, die 5% Glykolmonoschwefelsäureester u. 10% Sulforicinolsäure enthält, bei ca. 70° u. 2 at. Nach der Absorption wird mit der 3-fachen Gewichtsmenge W. verd. u. der gebildete *A.* abdest. (**F. P. 744 164** vom 14/10. 1932, ausg. 14/4. 1933. E. Prior. 2/11. 1931.) R. Herbst.

Henry Dreyfus, England, *Hydratation von Olefinen.* Olefine werden mit W.-Dampf durch eine höchstens 50%ig. wss. Lsg. einer wenig flüchtigen, starken anorgan. Säure, wie H_2SO_4 oder H_3PO_4, oder eines sauren Salzes, die außerdem geeignete Katalysatoren, wie Ca-, Ag-, Pb-, Fe-Sulfat, Cu oder Ag, enthalten kann, bei erhöhten, 100° übersteigenden Tempp. u. zweckmäßig bei erhöhtem Drucke, beispielsweise zwischen 15 u. 25 at, geleitet. Zweckmäßig wird das Olefin-Wasserdampfgemisch im Kreislauf durch die saure Fl. geleitet u. nach jedem Durchgang die entstandenen Hydratationsprodd. in geeigneter Weise abgeschieden. Z. B. wird eine Mischung aus 3 Voll. Äthylen u. 2 Voll.

W.-Dampf auf 150° erhitzt u. im Kreislauf durch eine 10%ig. Schwefelsäure von 200° bei einem Druck von 25 at unter Beobachtung einer Berührungszeit von ca. 30 Sek. mit der sauren Fl. geführt. Nach dem Abscheiden des gebildeten *A.* wird das nicht veränderte Äthylen nach Zumischen einer neuen Menge W.-Dampf erneut durch die Rk.-Fl. geleitet. Die W.-Dampfmenge ist so zu bemessen, daß die Konz. der sauren Rk.-Fl. konstant bleibt. Aus Propylen erhält man nach dem Verf. *Isopropylalkohol.* (**F. P. 744 482** vom 24/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. E. Prior. 22/12. 1931.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Leonid Andrussow** und **Felix Duerr**, Mannheim, *Phosphate enthaltende Katalysatoren für die Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.* Metalle, wie Ce, Th, Bi, U, Al, Cd, Fe, die in W. unl., in Phosphorsäure aber l. Phosphate bilden, deren Oxyde, Hydroxyde oder Salze, die sich in konz. Phosphorsäure lösen, werden in einem Überschuß von 89 bis 100%ig. Phosphorsäure, etwa der doppelten bis 10-fachen Menge, gegebenenfalls unter Erhitzen gel., worauf nach Erkalten der Rk.-Fl. durch Eingießen in W. die Phosphate ausgefällt u. durch Abnutschen u. Waschen isoliert werden. Diese Phosphate können durch Zufügen anderer Metalle oder ihrer Verbb. aktiviert werden, deren Phosphate in konz. Phosphorsäure nicht l. sind. Diese zusätzlichen Substanzen können vor dem Lösen oder zu der Lsg. in konz. Phosphorsäure zugegeben werden. Als solche zusätzliche Substanzen kommen Sb, Cr, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Ag, W, Zn, Sn oder deren Verbb., wie die Oxyde oder Phosphate, in Frage. Die so gewonnenen Kontaktmassen eignen sich beispielsweise für die Herst. von *Formaldehyd* durch Oxydation von Methan mit Luft, von *Acetaldehyd* aus Acetylen u. W.-Dampf oder *Formaldehyd* u. *Acetaldehyd* aus Äthylen u. O_2 oder *A.* aus Äthylen u. W. Z. B. werden 2 Teile U-Oxyd u. 1 Teil Bi-Chlorid in 10 Teilen 89%ig. Phosphorsäure bei 160° gel. Nach dem Abkühlen wird in 75 Teile W. gegossen. Der Nd. wird mehrmals dekantiert, abgesaugt, gewaschen u. bei 120° getrocknet. Die nach dem Verf. gewonnenen Kontaktmassen zeichnen sich durch eine hohe Aktivität, Porosität u. große Stabilität bei höheren Tempp. aus. (**A. P. 1 882 712** vom 28/2. 1931, ausg. 18/10. 1932. D. Prior. 13/3. 1930.) R. Herbst.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **Horace Finningley Oxley** und **Walter Henry Groombridge**, Spondon bei Derby, England, *Regulierung der Temperaturen bei exothermen chemischen Reaktionen.* Mit Hilfe von Vorr., die durch Zeichnungen näher veranschaulicht werden, werden bei katalyt. Rkk. durch Wärmeaustausch zwischen Rk.-Zone u. einem an den inneren Wandungen eines engen vertikalen Wärmeaustauschkörpers emporkletternden Film einer Fl., wie W., die Rk.-Tempp. durch Abführung der überflüssigen, frei werdenden Wärme reguliert. Der Fl.-Film wird durch den Dampf der im unteren Teil des Austauschkörpers sd. Fl., die ihrerseits im Wärmeaustausch mit den h. Rk.-Prodd. steht, emporgezogen, während die Dämpfe aus dieser Fl. in dem sich über die Rk.-Zone hinaus erstreckenden Körper dazu dienen, ebenfalls durch Wärmeaustausch die im Gegenstrom ankommenden Rk.-Komponenten vorzuwärmen. Diese Methode kann z. B. bei der katalyt. Oxydation von Alkoholdämpfen zur Herst. von *Acetaldehyd* in Anwendung gebracht werden. (**E. P. 390 186** vom 24/9. 1931, ausg. 27/4. 1933.) R. Herbst.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Thomas Sherlock Wheeler**, Northwich, Chester, England, *Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols.* Toluoldampf wird mit Cl_2 durch auf 250—600° erhitzte Rk.-Räume geleitet, u. zwar mit um so größerer Geschwindigkeit, je höher die Temp. ist. So wird für ein Temp.-Intervall von 250 bis 350° eine Raumgeschwindigkeit pro Minute von 2 bis 5, von 500 bis 600° jedoch eine solche von 500 bis 2000 angegeben. Die Teile der Apparatur, die mit den h. Gasen u. Dämpfen in Berührung kommen, sollen aus nichtmetall. Material bestehen. Es werden ausschließlich in der aliphat. Seitenkette substituierte Prodd., wie *Benzylchlorid* u. *Benzalchlorid*, erhalten; in Ggw. von Katalysatoren wie $FeCl_3$ u. J_2 bilden sich jedoch auch kernsubstituierte Prodd. Bei Anwendung von Tempp. zwischen 400—600° soll zwecks Vermeidung von Entflammung u. Verkohlung das Cl_2-Vol. der Ausgangsmischung nicht mehr als das halbe Vol. des Toluoldampfes betragen. Z. B. wird eine Gasmischung aus 1 Vol. Cl_2 u. 2,2 Voll. Toluoldampf durch ein Porzellanrohr, das bei einem leichten Durchmesser von 0,5 cm auf eine Länge von 15 cm auf 510° erhitzt ist, mit einer Raumgeschwindigkeit pro Minute von 520 geleitet. 30,9% des Toluols werden dabei in *Benzylchlorid* u. 2,8% in *Benzalchlorid* übergeführt. Wird jedoch die obige Mischung unter Zugabe von 1% J_2, berechnet auf das Gewicht des Toluols, durch den auf 500° erhitzten Rk.-Raum mit einer Raumgeschwindigkeit pro Minute von 500 geführt, so werden 12% des Toluols in *Benzylchlorid*, 4% in *Benzal-*

chlorid u. 16,9% in *Chlortoluole* umgewandelt. (**E. P. 378 866** vom 16/5. 1931, ausg. 15/9. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Reduktion von Phenolen.* Man führt die Phenole in Dampfform bei hohem Druck mit H_2 bei 400—500° über Katalysatoren, die die Red. der OH-Gruppe begünstigen, z. B. solche, die *Sulfide* oder *Selenide* des *Mo, W* u. *V* enthalten. Man arbeitet so, daß der Partialdruck der Phenole niedrig gehalten u. jeweils nur ein Teil der eingebrachten Phenole, z. B. 60—90%, reduziert wird. Dadurch soll die Bldg. hydrierter KW-stoffe vermieden werden. (**F. P. 743 570** vom 5/10. 1932, ausg. 3/4. 1933. D. Prior. 30/10. 1931.) DERSIN.

Z. H. Taiwan Hatsumei Kyokai, Formosa, *Umlagerung von Terpenalkoholen.* Kettenförmige Terpenalkohole oder deren Ester mit organ. Säuren werden in isomere Alkohole oder Ester umgelagert durch Erhitzen in einem mit inerten Gasen gefüllten Druckgefäß auf 100—300° bei 30—500 at Druck u. durch nachfolgende fraktionierte Dest. (**Japan. P. 94 448** vom 4/6. 1931, ausg. 3/2. 1932.) BUCHERT.

Z. H. Taiwan Hatsumei Kyokai, Formosa, *Umlagerung von Terpenalkoholen.* Ausführung des Verf. des Hauptpat. in Ggw. eines isomerisierenden oder ringschließenden Katalysators (W., Säuren, Alkalimetalle, Pt, Pd, Ni, Cu, Fe, Co, Hydroxyde, organ.-saure Salze oder Carbonate von Alkalien oder Erdalkalien, Halogenverbb. von Al, Hg, Zn, Bi, Sn, Fe, Tonerde, Silicagel, akt. Kohle). (**Japan. P. 98 967** vom 7/5. 1932, ausg. 11/1. 1933. **Zus. zu Japan. P. 94 448; vgl. vorst. Ref.**) BUCHERT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Edward T. Howell**, *Halogenierungsprodukte von 2-(4'-Aminobenzoyl)-benzoesäure* durch Behandlung derselben mit Halogen in konz. H_2SO_4 bei mäßiger Temp. In eine Lsg. von *2-(4'-Aminobenzoyl)-benzoesäure* in der 20-fachen Menge H_2SO_4 66° Bé leitet man bei gewöhnlicher Temp. Cl, bis eine Probe einen Cl-Geh. von 22,9% aufweist u. scheidet die *2-(3',5'-Dichlor-4'-aminobenzoyl)-benzoesäure* durch Eingießen in W. ab. Wird die Chlorierung bei einem Cl-Geh. von 12,9% beendet, so erhält man *2-(3'-Chlor-4'-aminobenzoyl)-benzoesäure.* Ebenso werden unter Zusatz einer Spur J die entsprechenden Bromderivv. erhalten. Die gleichen Verbb. erhält man auch durch Halogenierung der Acidylderivv. in einem Lösungsm. u. darauffolgende Abspaltung der Acidylreste. Durch Ringschluß mittels konz. H_2SO_4 gehen die Halogenierungsprodd. in die entsprechenden Aminohalogenanthrachinone, z. B. *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon*, F. 239°, u. *1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon*, F. 224°, über. (**A. P. 1 832 211** vom 23/2. 1928, ausg. 17/11. 1931.) HOPPE.

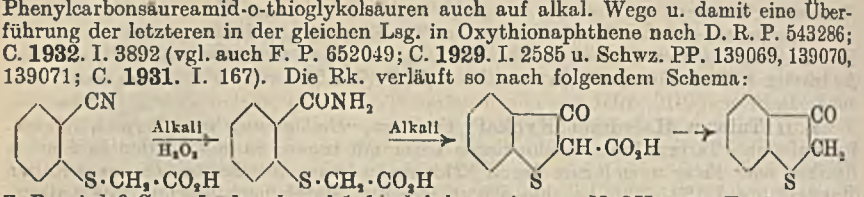
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Edward T. Howell**, *Herstellung von 2-Amino-9-anthronen* durch Ringschluß von 2-(4'-Aminobenzyl)-benzoesäure oder deren leicht hydrolysierbaren N-Substitutionsprodd., wie Acetyl, Phthaloyl-, Benzoyl-, Harnstoff-, Benzyliden-, Arylsulfonylderivv. u. dgl., mittels konz. H_2SO_4. — Man erhitzt *2-(4'-Aminobenzyl)-benzoesäure* mit der 15-fachen Menge H_2SO_4 66° Bé kurze Zeit auf 75—80°, oder mit Monohydrat auf 50°, gießt in W. u. neutralisiert mit NH_3. Das *2-Amino-9-anthron*, gelbes Pulver, kann z. B. mit $FeCl_3$ zu *2-Aminoanthrachinon* oxydiert werden. (**A. P. 1 840 036** vom 2/7. 1928, ausg. 5/1. 1932.) HOPPE.

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, *Herstellung von Äthylenoxyd.* Das Verf. gemäß F. P. 739 562 (s. u.) zur Oxydation von Äthylen zu *Äthylenoxyd* als Zwischenprod. auf dem Wege zur Gewinnung von *Äthylenglykol* u. seinen Derivv. in Ggw. von Katalysatoren, W. u. H_2 mit Luft wird verbessert, wenn man als Katalysatoren mit kleinen Mengen Au, Cu u. Fe aktiviertes Ag oder die Metalle Au, Cu u. Fe für sich oder in Mischung benutzt, dem Gasgemisch vor der Rk. CO_2 zuführt u. unter vermindertem Druck arbeitet. (**F. P. 41 811** vom 19/12. 1931, ausg. 21/4. 1933. **Zus. zu F. P. 739 562; C. 1933. I. 2607.**) R. HERBST.

D. I. Mirlis, U. S. S. R., *Gewinnung von Furfurol.* Pentosanhaltige Stoffe werden im Autoklaven mit einer 5—15%ig. NaCl-Lsg. hydrolysiert. Die gebildeten gasförmigen Prodd. werden zwecks Neutralisation der Essigsäure durch ein Gefäß mit Kreide geleitet u. dann einer Rektifizierkolonne zugeführt. (**Russ. P. 27 049** vom 17/12. 1929, ausg. 31/7. 1932.) RICHTER.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **Fredus N. Peters jr.**, Evanston, V. St. A., *Reduktion von Furfurol.* Man unterwirft Furfurol der Einw. von H_2 unter Druck in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren, z. B. einem Gemisch von *Ni* mit *MgO* oder *Kieselgur*, u. erhält je nach der Höhe des Druckes u. der Temp. *Furfurylalkohol* oder *Tetrahydrofurfurylalkohol.* (**A. P. 1 906 873** vom 26/4. 1928, ausg. 2/5. 1933.) DERSIN.

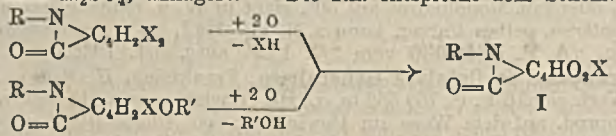
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Hoffa**, Frankfurt a. M., und **Fritz Müller**, Höchst a. M.), *Darstellung von Phenylcarbonsäureamid-o-thioglykolsäuren* durch Verseifung der entsprechenden Cyanphenyl-o-thioglykolsäure, dad. gek., daß man eine Cyanphenyl-o-thioglykolsäure mit H_2O_2 in alkal. Lsg. bei mäßig erhöhten Tempp. behandelt. — Das Verf. ermöglicht die techn. Darst. der Phenylcarbonsäureamid-o-thioglykolsäuren auch auf alkal. Wege u. damit eine Überführung der letzteren in der gleichen Lsg. in Oxythionaphthene nach D. R. P. 543286; C. **1932**. I. 3892 (vgl. auch F. P. 652049; C. **1929**. I. 2585 u. Schwz. PP. 139069, 139070, 139071; C. **1931**. I. 167). Die Rk. verläuft so nach folgendem Schema:



Z. B. wird *2-Cyan-5-äthoxybenzol-1-thioglykolsäure* in wss. NaOH unter Erwärmen auf 40° gel. u. mit 3%ig. H_2O_2 versetzt. Unter Zulaufen weiterer Mengen einer 3%ig. H_2O_2-Lsg. läßt man die Temp. auf 70° steigen u. hält einige Zeit dabei. Durch Ansäuern der Lsg. kann das gebildete *Carbonsäureamid* ausgefällt werden. Zweckmäßig versetzt man jedoch die Lsg. mit NaOH u. erhitzt 6—7 Stdn. auf 95° bis zur Beendigung der NH_3-Entw., säuert an u. filtriert das entstandene *6-Äthoxyoxythionaphthen* ab. (**D. R. P. 568 670** Kl. 12o vom 18/8. 1927, ausg. 9/3. 1933.) Schottländer.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Justin F. Wait**, *Alkalischmelze organischer Verbindungen.* Man unterwirft pulverförmige organ. Stoffe vor dem Eintragen in die Alkalischmelze einer solchen Behandlung, daß die scheinbare Dichte vergrößert wird, u. Luft, sowie Feuchtigkeit u. flüchtige Stoffe möglichst ausgetrieben werden. Insbesondere werden bei der Herst. von *Indigo* aus *Phenylglycin* folgende Maßnahmen angewendet: Der aus Anilin, Formaldehyd u. Alkalicyanid erhaltene pulverförmige Ausgangsstoff wird in ein indifferentes Gas, insbesondere NH_3, gebracht u. gegebenenfalls zusammengepreßt. Eine erhöhte Dichte wird auch erzielt, wenn das Anilin u. W. enthaltende Phenylglycin kurze Zeit auf Tempp. über 140° erhitzt wird. An Stelle von Anilin können hierbei auch andere Fll., wie Bzl. oder Solventnaphtha, zugegen sein. (**A. P. 1 820 684** vom 31/12. 1924, ausg. 25/8. 1931.) Hoppe.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. (Erfinder: **Erich Haack**), Radebeul-Dresden, *Darstellung von Abkömmlingen von Monohalogen-N-alkyl-2-pyridonen*, dad. gek., daß man 1.) 3- bzw. 5-Halogen-5- bzw. -3-alkoxy-N-alkyl-2-pyridone bzw. 3,5-Dihalogen-N-alkyl-2-pyridone mit HNO_3, gegebenenfalls bei Ggw. von wasserentziehenden Mitteln, wie H_2SO_4, oxydiert, — 2.) die HNO_3 durch Gemische von salpetersauren Salzen mit starken Säuren ersetzt, — 3.) Anlagerungsprodd. von HNO_3 an 3,5-Dihalogen-N-alkyl-2-pyridone abtrennt u. diese Prodd., z. B. durch Erhitzen über den F., oder durch Einw. von starker H_2SO_4, umlagert. — Die Rk. entspricht dem Schema:



Übergießt man z. B. *3,5-Dichlor-N-methylpyridon* (II) mit rauchender HNO_3, so tritt Lsg. ein, u. nach 1 Stde. scheiden sich Krystalle ab, F. 139—140°, deren Menge durch Eingießen der Mutterlauge in W. vermehrt wird. — Aus *3,5-Dibrom-N-methyl-2-pyridon* (III) erhält man in gleicher Weise eine *Anlagerungsverb.* vom F. 137—138°. — Erhitzt man die erstgenannte HNO_3-Verb. vorsichtig wenig über den F., so entsteht eine der Formel I entsprechende *Verb.* (X = Cl), F. 159—160°. Das gleiche Prod. entsteht auch aus *3-* bzw. *-5-Chlor-5-* bzw. *-3-äthoxy-N-methyl-2-pyridon* (erhältlich aus *3,5-Dichlor-N-methyl-2-pyridon* mit Na-Äthylat) durch Erhitzen mit konz. HNO_3, oder durch Zutropfen von rauchender HNO_3 zu einer Lsg. von II in H_2SO_4. — Aus III wird die I entsprechende *Br-Verb.* erhalten, F. 146—147°. — Die entsprechende *J-Verb.* hat F. 183 bis 184°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. (**D. R. P. 574 839** Kl. 12p vom 11/6. 1932, ausg. 20/4. 1933.) Altpeter.

W. D. Ljatschtenko, U. S. S. R., *Darstellung von Chinaldin.* Salzsaures Anilin wird mit Acetaldehyd kondensiert, erhitzt u. nach dem Abkühlen mit einer k. gesätt. Lsg. von NaCl, Na_2SO_4 oder $CaCl_2$ versetzt. Der ausgeschiedene Nd. wird abfiltriert

u. in üblicher Weise mit $ZnCl_2$ verschmolzen. (**Russ. P. 26 668** vom 15/2. 1930, ausg. 31/5. 1932.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Wulff** und **Wilhelm Breuers**, Ludwigshafen a. Rh.), *Dehydrierung von hydrierten heterocyclischen Verbindungen*, dad. gek., daß man die zu dehydrierenden Stoffe bei erhöhter Temp. mit Metalle der 6. Gruppe des period. Systems oder deren Verbb. enthaltenden Katalysatoren, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivatoren, behandelt. — Man leitet z. B. bei 400° über reine *Molybdänsäure* (I) ein durch SKRAUPsche Synthese aus *ar-Tetrahydro-β-naphthylamin* u. Glycerin erhaltenes Gemisch von *5,6-* u. *6,7-Tetramethylenchinolin* unter Zusatz von H_2, wobei ein aus *Naphthochinolin* u. *α-Anthrapyridin* bestehendes Gemisch erhalten wird. — Ebenso wird *Piperidin* zu etwa 74% in *Pyridin*, *1,2,3,4-Tetrahydrochinolin* in *Chinolin*, — *Tetrahydro-α-naphthochinolin* in *α-Naphthochinolin*, — *Py-Tetra-hydrochinolin* in *Chinolin*, — *Tetrahydrodiphenylenoxyd* in *Diphenylenoxyd* (Krystalle aus A., F. 81°), — *Tetrahydrocarbazol* in *Carbazol* übergeführt. — Als Katalysatoren kann man auch Gemische von I, ZnO u. MgO verwenden; zweckmäßig werden die Kontakte vor der Rk. bei 400° mit H_2 behandelt. — Die Dehydrierung gelingt auch in N_2-, CO_2-, W.-Dampfatmosphäre. (**D. R. P. 579 146** Kl. 12p vom 14/11. 1931, ausg. 21/6. 1933. **E. P. 387 567** vom 4/2. 1932, ausg. 2/3. 1933. **F. P. 744 595** vom 27/10. 1932, ausg. 24/4. 1933. D. Prior. 13/11. 1931.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Goll**, Leverkusen), *Herstellung von Oxyverbindungen des Phenazons* (I), dad. gek., daß man *Phenazon-2-mono-* bzw. *-2,7-disulfonsäure* der Alkalischmelze unterwirft. Man erhält z. B. *2-Oxyphenazon* aus der 2-Sulfonsäure mit NaOH-KOH bei 200—220°; F. 275°, l. in starker Säure, — ferner *2,7-Dioxyphenazon*, ll. in h. Pyridin, F. über 300°, — *2-Oxyphenazon-7-sulfonsäure* aus der *2,7-Disulfonsäure* mit KOH bei 180—200° (½ Stde.), als Na-Verb. aussalzbar, die HCl-Lsg. ist rot, kuppelt in alkal. Lsg. mit Diazoverbb. — I liefert eine *Diacetylverb.*, F. 239°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für *Farbstoffe* u. *Heilmittel*. (**D. R. P. 577 631** Kl. 12p vom 31/5. 1932, ausg. 2/6. 1933.) ALTPETER.

J. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung von Ketocholansäuren*, dad. gek., daß man Oxycholansäuren in Form ihrer Ester in einem indifferenten, wasserunl. Lösungsm. bei milden Tempp. mit wss. Chromsäure oxydiert, worauf man die erhaltenen Ketocholansäureester in üblicher Weise verseift. — Man tropft z. B. zu einer Lsg. von *Cholsäuremethylester* (I) in Xylol u. 30%ig. H_2SO_4 in 2—3 Stdn. bei 30—40° $Na_2Cr_2O_7$-Lsg. Der entstehende *Dehydrocholsäuremethylester* wird mit NaOH verseift; die erhaltene *Dehydrocholsäure* hat F. 234°. Ebenso läßt sich der I entsprechende *Äthylester* verarbeiten. Aus *Desoxycholsäure* erhält man *Diketocholansäure*. (**D. R. P. 576 965** Kl. 12o vom 5/4. 1931, ausg. 22/5. 1933.) ALTPETER.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Raffaele Sansone, *Schnell fixierbare basische Farbstoffe im Baumwolldruck.* Sehr klare Muster erzielte Vf., indem er zu einer Lsg. von 432 W., 69 Weizenstärke, 60 Teilen 6½%ig. Drachengummipaste, 48 Teilen Essigsäure 6 Bé. u. 5 Teilen bas. Farbstoff bei 30° eine Lsg. von 100 Teilen Eieralbumin in 100 W. zugab, mit h. W. auf 1000 Teile einstellte, druckte, den Stoff bei 100° dämpfte u. möglichst h. trocknete. Man kann die fixierende Wrkg. des Albumins noch verstärken, wenn man es allein, z. B. in Form farb- u. geruchlosen Blutalbumins, anwendet. Echte Drucke erzielt man, wenn man zu einer Druckpaste aus Weizenstärke, Gummi, Essigsäure u. bas. Farbstoff eine Lsg. von 50 Teilen Gerbsäure in 50 Teilen Essigsäure 8 Bé. zugibt, trocknet, 2 Stdn. dämpft u. wieder trocknet; die Fixierung geschieht erst beim Trocknen u. langen Dämpfen, unter Umständen ist zur völligen Fixierung noch eine Passage durch Brechweinstein nötig. Vf. schlägt den Farbstoffproduzenten vor, feingemahlene Gemische von bas. Farbstoff, Gerbsäure u. Brechweinstein zu liefern, die in einer Albuminpaste oder auch in einer Stärke-Gummipaste gedruckt werden könnten. Die Mischungen könnten auch die Albumin- usw. Verdickung schon enthalten, so daß sie k. gel. u. k. gedruckt werden könnten. Bei schnellem Fixieren wäre ein Auslaufen der Drucke nicht zu fürchten. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **69**. 495—96. 12/6. 1933.) FRIEDEMANN.

Douglas Kermode, *Das Färben von loser Wolle und Baumwolle.* Prakt. Ratschläge für das Färben von Wolle u. Baumwolle für geringerwertige Stoffe. Wollen geringer Qualität, gewaschene u. carbonisierte Wollen, Fehler in carbonisierter Wolle, Färben auf Färberstöcken u. auf verschiedenen Maschinen, selbstentladende Maschinen u. ihre Vorzüge, Färbeverff. für *Blauholz, Gelbholz,* Chromfarbstoffe für Vor- u. Nachchromierung u. für walkechte saure Farbstoffe. Färben von Baumwolle auf der *Rhodes-Maschine,* Färben von *Schwefelschwarz,* besonders auch mit Blauholzaufsatz. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **69**. 341—42. 449—50. 497—98. 12/5. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Klare Töne auf Vorgespinst.* Herst. licht- u. walkechter Färbungen auf Wolle in Form von Vorgespinst oder Kammzug. (Wool Rec. Text. Wld. **43**. 1293—95. 1/6. 1933.) FRIEDEMANN.

R. O. Framlington, *Nachbehandlungsmethoden in der Strumpffärberei.* Färben von Strümpfen mit diazotierten u. entwickelten Farbstoffen. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **69**. 605—06. 9/6. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Zur Färberei von Gloria-Geweben.* Rezepte. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **8**. 419. Mai 1933.) FRIEDEMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen,* gek. durch die Verwendung von Druckpasten mit einem Geh. an Oxy-, Amino- oder Arylsulfaminoanthrachinonen, Anthrachinonsulfon- oder -carbonsäuren oder deren Salzen bzw. Red.-Prodd. dieser Verbb., die noch Sauerstoff in ms-Stellung enthalten. Der Farbstoff kann in reduzierter oder unreduzierter Form zur Anwendung gelangen. Anthrachinon, hydrotrope Mittel, Glycerin oder ähnliche mehrwertige Alkohole u. Küpenfarbstoffe können mit verwendet werden. (**E. P. 378 553** vom 20/5. 1931, ausg. 8/9. 1932.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Drucken mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen,* gek. durch die Verwendung von Druckpasten mit einem Geh. an Anthrachinonmercaptanen oder -thiocyanaten oder Dianthrachinonylmono- oder -disulfiden, deren Substitutions- u. Red.-Prodd., die noch Sauerstoff in ms-Stellung enthalten, z. B. Anthrachinon-1- oder -2-mercaptan, -1,5-, -2,6- oder -2,7-dimercaptan, 1-Chloranthrachinon-2-thiocyanat, 5-Chloranthrachinon-1-thiocyanat, 4-Oxyanthrachinon-1-thiocyanat, Anthrachinon-1-thioäthyläther, 2-Carboxyanthrachinon-1-thiocyanat, Anthrachinon-1-phenylmercaptansulfonsäure, 1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Dianthrachinonylmono- oder -disulfid. Hydrotrope Mittel, Glycerin oder ähnliche mehrwertige Alkohole sowie andere Anthrachinonderivv. von druckverbessernder Wrkg., auch Anthrachinon selbst, können mit verwendet werden. (**E. P. 379 360** vom 28/5. 1931, ausg. 22/9. 1932.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Fixieren von Küpenfarbstoffen im Zeugdruck.* Man stapelt mit Küpenfarbstoffen unter Verwendung von Celluloseester oder -ätherverdickungen bedruckte u. mit Red.-Mitteln behandelte oder mit Red.-Mittel enthaltenden Küpenfarbstoffdruckpasten bedruckte Ware auf einer Siebplatte auf, die über einem Dampfentwicklungsgefäß angebracht ist, bedeckt sie mit einer geeigneten Schutzhülle u. packt sie in ein saugfähiges Füllmaterial, wie Sand, Kies u. dgl., so ein, daß nur der Dampf, aber nicht die Luft Zutritt hat. Beim Dämpfen durchdringt der Dampf die Ware, während das Kondenswasser von dem Füllmaterial aufgesaugt wird. Im Kleinbetrieb von Hand gedruckte Ware kann so in verhältnismäßig großen Partien ohne Dampfverlust unter Vermeidung ungleichmäßiger Fixierung u. vorzeitiger Oxydation unter geringen Kosten gedämpft werden, u. zwar besonders dann, wenn als Dampfquelle die Küpe selbst verwendet wird. (**Holl. P. 28 266** vom 1/6. 1929, ausg. 15/11. 1932. D. Prior. 3/1. 1929.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Färben bzw. Drucken von Gebilden oder Lacken aus Celluloseestern und -äthern, insbesondere Celluloseacetat,* gek. durch die Verwendung von Kondensationsprodd. aus aromat. Aldehyden, Nitrosoverbb. oder Ketonen u. Verbb. mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe, wie Pyrazolonen, Dioxychinolinen, Barbitursäuren, Sulfazonen, Methylindolen, Diketohydrindenen, Chinaldinen, Methylimidazolen, Acetyl- u. Benzoylacetonen, Dihydroresorcinen, Benzylcyaniden, Cyanessigsäuren, deren Estern u. Aryliden, Cyanacetophenonen, Rhodaninen. — Man verwendet z. B. das Kondensationsprod., erhalten durch Erhitzen von 1-(2′-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in verd. HCl, in Dispersion, desgleichen Kondensations-

prodd. aus Cyanessigsäureäthylester u. p-Dimethylaminobenzaldehyd, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. p-Nitrosodimethylanilin. 87 tabellar. aufgeführte Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung des Verf. (**F. P. 737 337** vom 20/5. 1932, ausg. 9/12. 1932. Schwz. Prior. 23/5. 1931.) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Immunisieren von Geweben aus Cellulosefasern gegen Küpen-, Schwefel- und Direktfarbstoffe*, dad. gek., daß man auf die mit Alkalien, zweckmäßig in alkoh. Lsg. vorbehandelten Gewebe heterocycl. Verbb., welche die Gruppierung Hal·C=N enthalten, wie Cyanurchlorid, Dichlormaleinhydrazid, Dichlorchinazolon u. danach gegebenenfalls Verbb. mit austauschbaren H-Atomen, wie Diäthyläthylendiamin oder Piperazin oder Verbb., in denen das austauschbare H-Atom durch austauschbares Metall ersetzt ist, einwirken läßt. (**Holl. P. 27 186** vom 3/1. 1930, ausg. 15/6. 1932. Schwz. Prior. 27/7. 1929.) Schmalz.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **George Rivat**, Paterson, New Jersey, *Verfahren zum Weiß- und Buntreservieren von Anilinschwarz auf Celluloseestern und -äthern, insbesondere Acetatseide, oder diese enthaltenden Geweben.* Man bedruckt das Gewebe mit Reserven, die ein Pigment, wie Zinkoxyd, ein Quellungsmittel, wie A., Glykolderivv., Pyridin oder Triäthylamin, ein Red.-Mittel, wie Na-, K-, Zn-Hydrosulfit oder besser Zinkformaldehydsulfoxylat, ferner Alkali u. zweckmäßig Na- oder Al-Acetat zur Vermeidung von Höfen enthalten, überklotzt mit Anilinschwarzklotz, dämpft u. macht wie üblich fertig. Beim Ätzreservedruck wird zuerst der Anilinschwarzklotz aufgebracht, dann die Reserve aufgedruckt u. gedämpft. Zum Buntreservieren lassen sich Küpen-, SRA- u. einige Direktfarbstoffe für Acetatseide verwenden. (**A. P. 1 900 167** vom 13/4. 1929, ausg. 7/3. 1933.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Filip Kačer**, Mannheim), *Herstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die durch Kondensation von 1-Halogen-2-ω-dichloracetaminoanthrachinonen mit 1-Mercapto-2-aminoanthrachinonen erhältlichen Halogenanthrachinonylamide von Anthrachinonthiazol-μ-carbonsäuren mit Mitteln, die Halogen durch Schwefel zu ersetzen vermögen, in der Wärme behandelt. — In vielen Fällen gelingt es, die Kondensation der 1-Halogen-2-ω-dichloracetaminoanthrachinone mit 1-Mercapto-2-aminoanthrachinonen u. die Behandlung der Halogenanthrachinonylamide von Anthrachinonthiazol-μ-carbonsäuren mit Alkalisulfiden usw. ohne Abtrennung der Halogenanthrachinonylamide von Anthrachinonthiazol-μ-carbonsäuren in einer Operation durchzuführen. — Man kocht *1-Chlor-2-ω-dichloracetaminoanthrachinon* mit *1-Mercapto-2-aminoanthrachinon* in Pyridin u. saugt das nach dem Erkalten in Form eines hellen Krystallbreies ausgeschiedene Kondensationsprod. ab; dieses Prod. wird mit wasserfreiem Na_2S u. Schwefel in Phenol 3 Stdn. gekocht, kühlt u. fügt bei 70—80° A. zu, der ausgeschiedene gelbe Farbstoff stimmt mit dem *Dianthrachinondithiazol* des D. R. P. 421236 überein u. zeichnet sich durch seine Reinheit aus. *1-Chlor-2-ω-dichloracetaminoanthrachinon, 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon* u. entwässertes Na-Acetat kocht man 1 Stde. in Phenol, dann gibt man Na_2S u. Schwefel zu u. kocht 3 Stdn. (**D. R. P. 578 066** Kl. 22b vom 5/2. 1932, ausg. 9/6. 1933.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky** und **Alfred Ehrhardt**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von äthylierten Di- und Polyaminoanthrachinonen*, dad. gek., daß man Di- u. Polyaminoanthrachinone mit $SO_2(OH)\cdot(OC_2H_5)$ in der Wärme behandelt. — Die auf diese Weise leicht zugänglichen N-äthylierten Aminoanthrachinone sind wertvolle *Acetatseidefarbstoffe*. Z. B. wird *1,4-Diaminoanthrachinon* in *$SO_2(OH)(OC_2H_5)$* (I) gel., die Lsg. auf ca. 140—145° erwärmt u. so lange bei dieser Temp. gehalten, bis eine neutralisierte Probe sich in Aceton blau löst. Man gießt in W. neutralisiert u. saugt ab. Das *Rk.-Prod.* färbt Acetatseide kräftig *rotstichigblau*. Es ist nicht einheitlich; durch fraktionierte Krystallisation mit CH_3OH läßt sich aus ihm u. a. das *1,4-Dimonoäthylaminoanthrachinon*, F. 197—198°, abtrennen. — In ähnlicher Weise erhält man aus I u. *1,4,5-Triaminoanthrachinon* ein Acetatseide kräftig *blau* färbendes *N-Äthylaminoderiv.*, in Aceton mit blauer Farbe l., — u. aus I u. *1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon* ein Acetatseide etwas grünstichiger als der Ausgangsstoff färbendes *Prod.* mit vorzüglicher Abendfarbe, in 20%ig. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe l. (**D. R. P. 576 623** Kl. 12q vom 22/12. 1931, ausg. 12/5. 1933.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Auf Anthrachinonderivv., die in 1- u. 4-Stellung gegen Iminoradikale austauschbare Gruppen enthalten, läßt man 4-Aminodiphenyl (I), seine Homologen oder seine keine weitere NH_2 enthaltenden Substitutionsprodd. einwirken u. sulfoniert. Die Farbstoffe färben Wolle grün. Man erhitzt eine Mischung aus *Leukochinizarin, Chinizarin* u. Borsäure unter Rühren mit **I** auf 140—150° im N-Strom, bis die Farbe der Schmelze rein grün geworden ist; hierauf leitet man Luft ein, dest. das überschüssige **I** im Vakuum ab, reinigt den Farbstoff durch Auskochen mit A. u. krystallisiert aus A. um, bronzeglänzende Krystalle, F. 252—254°, der erhaltene Farbstoff wird bei 0° mit 5%ig. Oleum sulfoniert, die Sulfonsäure färbt Wolle aus saurem Bade echt grün. — Man erhitzt *1,4-Dichloranthrachinon* mit **I** u. wasserfreiem Na-Acetat zum Sieden, bis die Schmelze rein grün geworden ist. Nach dem Sulfonieren erhält man den oben beschriebenen Farbstoff. Mit *3-Methyl-4-aminodiphenyl* erhält man eine Verb., blaue Nadeln aus Chlorbenzol, F. 263—264°, die nach dem Sulfonieren einen Wolle grün färbenden Farbstoff liefert. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit *4-Amino-4'-chlordiphenyl.* Verwendet man an Stelle des 1,4-Dichloranthrachinons das *1,4-Dichlor-5,8-dioxyanthrachinon*, so erhält man eine Verb., rotbraune Nadeln aus Chlorbenzol, dessen Sulfonsäure Wolle gelbgrün färbt. — Man erhitzt *1,2-Benzo-5,8-dichloranthrachinon* mit **I** unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat auf 270—280°, die Schmelze wird unter Entweichen von Essigsäure violett, man erwärmt allmählich auf 320°, bis die Schmelze grün geworden ist. Die erhaltene Verb., blauschwarze Krystalle aus Chlorbenzol, liefert eine Wolle gelbstichiggrün färbende Sulfonsäure. An Stelle des **I** kann man *4-Aminodiphenyl-4'-carbonsäureäthylester*, F. 86—87°, darstellbar durch Nitrieren von Diphenyl-4-carbonsäureäthylester, abscheiden des *4-Nitrodiphenyl-4'-carbonsäureäthylesters*, F. 113—115°, u. darauffolgende Red., verwenden. (**E. P. 392 056** vom 26/9. 1932, ausg. 1/6. 1933. D. Prior. 26/9. 1931. **F. P. 743 330** vom 26/9. 1932, ausg. 28/3. 1933. D. Prior. 26/9. 1931.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Greune**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen.* (**Russ. P. 25 535** vom 6/9. 1924, ausg. 29/2. 1932. D. Prior. 21/7. 1924. — C. **1927**. I. 1230 [E. P. 256 989].) Richter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Greune**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Weitere Ausbldg. des Verf. nach Russ. P. 25 535, dad. gek., daß die erhaltenen Kondensationsprodd. in üblicher Weise halogeniert werden. (**Russ. P. 27 658** vom 22/3. 1929, ausg. 31/8. 1932. D. Prior. 6/9. 1926. **Zus. zu Russ. P. 25 535; vgl. vorst. Ref.!**) Richter.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Robert J. Goodrich** und **Edward T. Howell**, South Milwaukee, Wisconsin, *Herstellung von Anthrachinonküpenfarbstoffen.* Brommethoxydibenzanthrone vermischt man bei Tempp. unter 30° mit H_2SO_4 von 76—95% u. trennt den ausgeschiedenen Teil von der Lsg. — Man löst Bromdimethoxydibenzanthron bei 10—15° in Monohydrat, gibt im Laufe mehrerer Stdn. unter 20° W. zu, hierbei scheidet sich das reine Bromdimethoxydibenzanthron krystallin. aus, es färbt gelbstichiger u. lebhafter als der Ausgangsfarbstoff, das aus der Lsg. ausgeschiedene Prod. ist anscheinend durch Bromdioxydibenzanthron verunreinigt, da die Färbungen dieses Farbstoffes nicht säureecht sind. (**A. P. 1 905 088** vom 8/8. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Alexander J. Wuertz**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von Küpenfarbstoffen.* Man erhitzt eine Mischung aus Benzanthron, Anilin, KOH u. Nitrobenzol u. verschm. das erhaltene Zwischenprod., wahrscheinlich 2-Bz.-1-benzanthronhydroacridin, mit einem Gemisch von A., KOH, dem vorher metall. Na zugesetzt wurde. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in dem gleichen Farbton wie Violanthron. Die Chlorierungsprodd. färben etwas rotstichiger. (**A. P. 1 909 385** vom 23/12. 1929, ausg. 16/5. 1933.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Alexander J. Wuertz**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von Benzanthronacridinen.* Man erhitzt eine Mischung von *Benzanthron*, Anilin, KOH u. Nitrobenzol auf 95—100° bis zum Eintreten einer exothermen Rk., kühlt, filtriert, hydrolysiert u. reinigt. Zu einer Suspension von Benzanthron in Anilin gibt man wasserfreies granuliertes KOH u. Nitrobenzol u. erhitzt $^1/_2$—1 Stde. auf 95—100° unter lebhaftem Rühren, dann tritt eine starke exotherme Rk. ein, wobei die Temp. auf 170—180° steigt u. sich ein metall. glänzendes krystallin. Prod. bildet, nach Beendigung der Rk. läßt man auf 75—100° abkühlen, filtriert, wäscht mit Anilin,

suspendiert in h. W. u. kocht, hierbei wird das K-Salz des Benzanthronderiv. zu der orangeroten krystallin. Base hydrolysiert; durch Umkrystallisieren aus Eg. Chlorbenzolen, Anilin, oder Nitrobenzol kann das Prod., 2-Bz.-1-Benzanthronhydroacridin, gereinigt werden; lange orange rote Nadeln aus Nitrobenzol u. Dichlorbenzol. An Stelle des Anilins kann man auch p- oder auch o-Toluidin verwenden. (**A. P. 1 909 386** vom 23/12. 1929, ausg. 16/5. 1933.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein, Heinrich Vollmann, Hermann Boedeker**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Hans Becker**, Hofheim, Taunus), *Darstellung von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 574 966, dad. gek., daß hier 5-Amino-2,1-anthrachinonacridone mit halogenierten, aromat. oder aromat.-aliphat. Ketonen oder Polyketonen offener oder cycl. Struktur ohne Chinoncharakter zur Umsetzung gebracht werden. — *5-Aminoanthrachinon-2,1-acridon* erhitzt man mit *p,p'-Dibrombenzophenon*, Na-Acetat, Cu-Acetat in Nitrobenzol, bis die rote Lsg. rotviolett geworden ist, der erhaltene Farbstoff, violette Nadeln, färbt die pflanzliche Faser tropfenecht violett. Der in analoger Weise aus *5-Aminoanthrachinon-2,1-acridon* u. *1,4-Di-(p-brombenzoyl)-benzol* darstellbare Farbstoff färbt Baumwolle rotviolett. (**D. R. P. 576 404** Kl. 22b vom 19/5. 1931, ausg. 10/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 574 966; C. 1933. I. 4046.**) Franz.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

W. A. La Lande jr., *Harzstudien.* II. *Eine Untersuchung und Erweiterung der Liebermannschen Farbreaktion auf Abietinsäure.* (I. vgl. C. **1931**. II. 1202.) Aus einer eingehenden qualitativen Unters. der Farbrk. von *Abietinsäure* (I) mit Säureanhydriden u. -chloriden in Ggw. von konz. H_2SO_4 ($HClO_4$, $ZnCl_2$ etc. versagen) u. dem Vergleich mit analogen Farbrkk. anderer Verbb. zieht Vf. den Schluß, daß in I eine $\Delta^{x,8(9)}$-*m-Menthadien*-Gruppierung vorliegen könnte. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1536—40. April 1933. Univ. of Pennsylvania.) Bersin.

G. E. Haefely, *Geschichtete Materialien.* Beschreibung der Herst. von Isoliermaterialien aus Papier u. Bakelit. (Brit. Plastics moulded Products Trader **4**. 548—51. Mai 1933.) W. Wolff.

Wilder D. Bancroft und **Esther Coe Farnham**, *Aluminiumlacke.* Durch Erhitzen von $Al(NO_3)_3$ gewonnenes Al_2O_3 adsorbiert *Alizarinsäure* nur wenig, aus $AlCl_3$-Lsg. mit NH_3-Lsg. gefälltes, durch Suspendieren in A. entwässertes u. bei 100° getrocknetes $Al(OH)_3$ ist ein mäßig gutes, frisch gefälltes u. gewaschenes $Al(OH)_3$ ein gutes Adsorbens. Alizarinsäure wird aus alkoh. Lsg. durch $Al(OH)_3$ nur absorbiert ohne Bldg. einer Verb., mit wss. u. alkoh. Lsgg. von *Orange II* findet Bldg. einer Verb. AlX_3 statt (vgl. Reinmuth u. Gordon, C. **1930**. II. 2698); bei niedrigen Konzz. wird Orange II adsorbiert. Das Na-Salz von Orange II bildet mit $Al(OH)_3$ keine definierte chem. Verb. Herst. von Al-Lacken im Einstufenverf. (Behandlung einer $AlCl_3$- oder $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. mit der berechneten Menge Standard-Alkali u. sofortiger Zusatz der Farbstofflsg. oder Zusatz einer Mischung von Alkali u. Farbstoff) ergibt, daß NaOH u. Na-Alizarat bei der Fällung u. Dispergierung von $Al(OH)_3$ fast äquivalent sind. Die durch Peptisation mit Na-Alizarat gebildeten Lacke werden durch NaCl u. Na_2SO_4 unbeständig infolge Adsorption von Na-Ionen; es findet eine Umkehr der Reihenfolge der Anionen wie bei Albumin statt. Die Farbänderung gelb ⟶ rot ⟶ violett ⟶ purpur (blau) von Alizarinsäurelsgg. mit steigendem p_H beruht offenbar auf tautomeren Umwandlungen. Mit steigendem Zusatz von W. geht infolge wachsender Alkalität die gelbe Farbe der Lsgg. von Alizarin in trockenem Pyridin in rot u. purpur über. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Al- u. *Sn*-Alizarinlacke in allen Farben herstellen. (J. physic. Chem. **36**. 3127—37. 1932. Cornell Univ.) Krüger.

H. W. Haines, *Neuzeitliche Lösungsmittelspezifikationen.* Die Prüfung der Nitrocelluloselösungsmittel erstreckt sich auf Acidität, Siedeverhalten, Farbe, Wassergeh., Geh. an Nichtflüchtigem, Geruch, Reinheit (Esterzahl), spez. Gew., Widerstand gegen weißes Anlaufen, Korrosionsvermögen, Verdünnungsfähigkeit, Verdunstungsgeschwindigkeit, Flammpunkt, Viscosität, Wasserlöslichkeit u. Geh. an reduzierenden Substanzen. (Paint, Oil chem. Rev. **95**. Nr. 10. 27—28. 18/5. 1933.) Scheifele.

E. W. Colledge, *Trockendestilliertes Holzterpentinöl gegen andere Lacklösungsmittel.* Trockendestilliertes Holzterpentinöl ist ein wasserhelles, mildriechendes Prod. von hoher Lösefähigkeit u. günstigem Einfluß auf die Haltbarkeit damit hergestellter Lack- u. Ölfilme. (Paint, Oil chem. Rev. **95**. Nr. 10. 13. 18/5. 1933.) Scheifele.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schladebach** und **Herbert Hähle**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von rostschützenden Überzügen* durch Verwendung der Celluloseätherlacke gemäß Patent 570738 als Rostschutzüberzug auf einem bzw. zwischen zwei Anstrichen aus trocknendem fettem Öl. — Man wählt hierbei das Lösungsm. im Celluloselack so, daß eine zu weitgehende Erweichung des fetten Lackes nicht eintritt. (**D. R. P. 576 240** Kl. 75c vom 29/11. 1928, ausg. 9/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 570 738; C. 1933. I. 4507.**) Brauns.

Mantle Lamp Co. of America, Amerika, *Schutzmittel gegen schädliche Strahlen.* Ein Kondensationsprod., erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Äthylenglykol u. Phthalsäureanhydrid, der eine geringe Menge $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ zugesetzt ist, wird in einem geeigneten Lösungsm., wie Aceton, Dichloräthyläther, Dioxan oder Methylcellosolve gel. Es entsteht ein beständiger *Lack*, mit dem die zu schützenden Gegenstände bestrichen werden. Als organ. Stoff kann auch ein Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod., als Metallsalz auch Cu-acetat, $CoCO_3$, Co-Acetat oder Salze des Cd, Ag u. a. Verbb. verwendet werden. (**F. P. 741 899** vom 18/8. 1932, ausg. 22/2. 1933. A. Prior. 20/8. 1931.) Grote.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Formkörper aller Art*, bestehend aus schmelzbaren Harzen u. 10—1000 Gewichts-% an festen, inerten, feingepulverten, unschmelzbaren oder höher als die Harze schmelzbaren Füllstoffen. Man verwendet natürliche Harze, z. B. *Kolophonium* oder künstliche Harze, wie *Alkydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Novolake, Resole*, Harze aus aromat. Sulfamiden u. Aldehyden oder Harze, die man durch Erhitzen von monocycl. Ketonen, z. B. *Cyclohexanon* mit alkal. Kondensationsmitteln erhält. Die Füllstoffe sind die bei den Kunstmassen allgemein üblichen, die den obigen Forderungen entsprechen. Zur Herst. der Formkörper schm. man die Harze, vermischt sie mit den Füllstoffen u. gießt die M. in Formen. Ein kleiner Zusatz von *Asbest* (1% oder weniger) setzt das Schwinden der M. stark herab. Man kann die M. auch auf Unterlagen aller Art aufgießen u. dort erstarren lassen. Die Körper besitzen den Vorteil, durch Schmelzen eines Teils des Körpers ausgebessert oder ganz umgeschmolzen werden zu können. (**F. P. 731 431** vom 15/2. 1932, ausg. 2/9. 1932. D. Priorr. 14/2., 4/4., 30/6. u. 10/8. 1931.) Sarre.

Panelyte Corp., übert. von: **George J. Crossman**, Trenton, V. St. A., *Herstellung von Schichtkörpern mit Phenolharz als Bindemittel.* Man vermischt feingepulverten *Glimmer* in einer Kolloidmühle o. dgl. mit W., gegebenenfalls unter Zusatz eines Emulgierungsmittels, setzt die so erhaltene Paste einem Farbstoffbrei im Holländer zu u. etwa 10—30% Glimmer, berechnet auf die trockenen Fasern, mischt innig u. formt aus dem Brei in üblicher Weise Bahnen, die mit Phenolharz getränkt, aufeinandergeschichtet u. h. zusammengepreßt werden. Die so erhaltenen Schichtkörper sind vorzügliche Dielektrika u. sehr fest. (**A. P. 1 868 566** vom 28/5. 1931, ausg. 26/7. 1932.) Sarre.

Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., Harburg-Wilhelmsburg a. Elbe, *Herstellung von Proteinoplasten mit perlmutterähnlichem Aussehen.* Man setzt den Massen vor der Formung kleine Mengen von pulverförmigen, weißen oder weißlichen wasserunl., nicht krystallin. Substanzen von kleiner Teilchengröße zu, wie Bi-Verbb., insbesondere $Bi(OH)_3$ von einer Teilchengröße von nicht mehr als 10 μ, gegebenenfalls mit Zusatz von silberfarbigen Metallpulvern, z. B. 0,2—0,5% einer Bi-Verb. u. 0,2% Metallpulver, bezogen auf die M. An Stelle der Bi-Verbb. kann man auch Talkum verwenden, ferner *Benzanilid*, wasserunl. Salicylate u. Benzoate. (**E. P. 390 007** vom 3/5. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 6/8. 1931.) Sarre.

P. F. Djatschenko, U. S. S. R., *Reinigung von Pflanzencasein.* Das in üblicher Weise gewonnene Pflanzencasein wird zwecks Entfernung der Gerb- u. Farbstoffe mit Alkali- oder Erdalkalisuperoxyden behandelt. (**Russ. P. 26 702** vom 12/8. 1931, ausg. 31/7. 1932.) Richter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Weichmachungsmitteln* für Massen aus Albuminoiden, wie *Casein* oder *Blutalbumin*, dad. gek., daß tier. oder pflanzliche Fette oder Öle mit 10—40 Gewichts-% H_2SO_4 sulfuriert u. mit flüchtigen Basen, z. B. Ammoniak, auf schwache Alkalität eingestellt werden. Die so erhaltenen Prodd. lösen sich klar in W., fallen schon in schwach saurer Lsg. aus u. sind aschefrei. Sie dienen insbesondere als Weichmacher für Caseindeckfarben auf Leder. (**F. P. 734 656** vom 5/4. 1932, ausg. 25/10. 1932. D. Prior. 10/4. 1931.) Sarre.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Gustav Günther, *Abgrenzung der Bezeichnungen „Kautschuk" und „Gummi"*. (Chemiker-Ztg. **57**. 393. 20/5. 1933.) H. MÜLLER.

D. F. Twiss, *Industrielle Anwendungen von Latex.* (Vgl. C. **1933**. I. 4053.) Zusammenfassendes über die Eigg. u. die verschiedenartige Verwendungsmöglichkeit von Latex. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 410—16. 12/5. 1933.) H. MÜLLER.

Erich Wurm, *Praktische Winke für die Fabrikation. Häufig auftretende Fehler und ihre Vermeidung.* Bedeutung des Rezeptwesens in der Gummiindustrie; Verwendung der richtigen Walzengröße für Mischungen; Herst. von Kalanderplatten; einiges über die Vorbehandlung von Rohmaterialien u. deren Lagerung. (Gummi-Ztg. **47**. 861—64. 19/5. 1933.) H. MÜLLER.

Otto Merz, *Über die Stabilität von Chlorkautschuk.* Nach einem Schrifttumsüberblick über die Stabilität von Chlorkautschuk wird über Unterss. des Chlorgeh. an sechs Proben berichtet. (Kautschuk **9**. 86—87. Juni 1933.) H. MÜLLER.

Werner Esch, *Sind heißvulkanisierte Tauchgummiwaren gesundheitsschädlich?* Heißvulkanisierte Tauchgummiwaren sind nicht gesundheitsschädlich, auch dann nicht, wenn sie Zinkoxyd (meist nicht über 1%) u. S enthalten oder mit Benzolhilfe vulkanisiert sind. (Gummi-Ztg. **47**. 939. 9/6. 1933.) FROMANDI.

Kluckow, *Gummiwalzen in Buchdruckmaschinen.* (Gummi-Ztg. **47**. 911. 2/6. 1933.) FROMANDI.

William Davis, *Eigenschaften von Gummifäden, die für Textilien gebraucht werden.* Angabe von Prüfmethoden für Gummifäden, zahlreiche Zahlentabellen u. Abbildungen im Original. (J. Text. Inst. **24**. Trans. T. 44—53. Jan. 1933.) H. MÜLLER.

—, *Latexbehandeltes Fasermaterial für Bau- und Isolierzwecke. Möglichkeit zu billiger Produktion.* Fasern jeglicher Art, Jute, Wolle, Stroh, Hanf, Cocosnußhaare usw. werden mit Latex behandelt, die nötigen Füllstoffe zugesetzt u. vulkanisiert. Man kann je nach Abänderung des Verf. ein wasserbeständiges u. gut isolierendes Material erhalten. (India Rubber J. **85**. 511—14. 6/5. 1933.) H. MÜLLER.

—, *Neue Schutzanstriche für Automobilreifen.* Der neue patentierte Schutzanstrich besteht aus einem sogenannten Sulfofirnis — hergestellt aus fetten Ölen, die man bei 120—150° mit 3—8% Schwefel kocht. Durch Zusatz von Quarzsand oder Siliciumcarbid wirkt der Anstrich auch als Gleitschutz. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **73**. 423—24. 15/6. 1933.) H. MÜLLER.

Josef Talalay, *Die Kerbzähigkeit von Kautschukmischungen.* Vf. beschreibt geeignete Prüfstücke u. ein Verf. zur Prüfung der Kerbzähigkeit von Gummimischungen. (Kautschuk **9**. 82—85. Juni 1933.) H. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbinden von Flächen mittels Kautschukklebstoffen*, gek. durch die Verwendung von *Latex*, der mindestens 45% Kautschuk u. eine Viscosität von weniger als 91,1° Redwood bei 20° besitzt. Vulkanisationsmittel (I) u. Beschleuniger (II) können zugesetzt werden, z. B. indem man die eine Fläche mit einem Gemisch von Latex u. I u. die andere mit einem solchen von Latex u. II bestreicht, oder indem man die Flächen mit einem Gemisch von Latex u. I bestreicht u. darauf mit einem organ. Lösungsm. anfeuchtet, das II enthält. (**E. P. 376 114** vom 9/10. 1931, ausg. 28/7. 1932. D. Prior. 9/10. 1930.) SARRE.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Karl Kollmann, *Beziehung zwischen Auslaugezeit, Saftabzug und Zuckerverlust.* Die Arbeit basiert auf der (vgl. C. **1932**. II. 2551) abgeleiteten Diffusionsgleichung u. befaßt sich dabei eingehend mit den Ausführungen MEHRLES (vgl. C. **1932**. II. 2551) über obiges Thema. Auf Grund zahlreicher mathemat. Berechnungen unter Zugrundelegung von Betriebszahlen sucht Vf. an Hand von Schaubildern u. Tabellen die Beziehungen zwischen Auslaugezeit, Anzahl der Diffusionsgefäße, Füllung derselben, Menge des Druckwassers in l/Sek. u. Zuckerverlust festzustellen. — Nähere Einzelheiten im Original. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 95. 12 Seiten bis 352. 6/5. 1933.) TAEGENER.

E. Landt, *Bemerkung zu dem Aufsatz „Beziehung zwischen Auslaugezeit, Saftabzug und Zuckerverlust."* Richtigstellung der mathemat. Ableitungen in der Abhandlung KOLLMANNS (vgl. vorst. Ref.). (Dtsch. Zuckerind. **58**. 230. 18/3. 1933.) TAEGENER.

Richard Mehrle, *Beziehung zwischen Auslaugezeit, Saftabzug und Zuckerverlust.*

Vf. wendet sich gegen die Ausführungen KOLLMANNS (vgl. vorvorst. Ref.) bzgl. des Begriffes des „Abzuges", die zu einer Formel geführt haben, die auf vollkommen falschen Voraussetzungen aufgebaut ist u. daher alle daraus gezogenen Folgerungen zu Trugschlüssen verurteilt. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 268. 1/4. 1933.) TAEGENER.

Richard Mehrle, *Beziehung zwischen Auslaugezeit, Saftabzug und Zuckerverlust.* Der Begriff des „Abzuges" wird vom Standpunkt des Zuckertechnikers immer seinen Wert behalten, denn die dafür von KOLLMANN (vgl. drittvorst. Ref.) eingeführte Druckwassermenge kann ihn nicht ersetzen, da man für die Diffusion außer dem Druckwasser noch andere Fl.-Mengen benötigt. Die von KOLLMANN errechnete Diffusionsgleichung bedarf noch einer gründlichen Nachprüfung, wenn sie prakt. Wert erhalten soll. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 318—19. 22/4. 1933.) TAEGENER.

Th. Herke und **N. Rempel**, *Zur Anwendung der Stufentitration in der II. Saturation.* Als Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Stufentitration im Betriebe haben Vff. die Forderung gestellt, daß die Säfte in beiden auszutitrierenden Stufen genau dieselbe Pufferung (in Alkalität gemessen) enthalten u. daß der Verlauf der Titrationskurven im Gebiet des Methylrotumschlages so steil ist, daß die Titrationsfehler in den zulässigen Grenzen bleiben. — Diskussion dieser Fragen. — Vff. wenden sich gegen die Ausführungen SPENGLERS (C. **1933**. I. 2618), daß sie von der Methode des Institutes abweichende Titrationen mit Phenolphthalein u. Methylrot ausgeführt hätten u. daß die dabei verwendeten Säfte ausnahmslos schlecht gewesen seien, was durchaus nicht der Fall wäre. Sie haben absichtlich ihre Verss. mit der Chinhydronelektrode ausgeführt, da die mit der H_2-Elektrode gemessenen Werte nicht für einwandfrei gehalten wurden. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 228—29. 18/3. 1933.) TAEGENER.

O. Spengler und **St. Böttger**, *Zur Anwendung der Stufentitration in der II. Saturation.* Vff. betonen, daß HERKE u. REMPEL (vgl. vorst. Ref.) nicht, wie ausdrücklich betont, in der Hitze titriert haben. Dadurch ergeben sich abweichende Resultate. Die Pufferung der Säfte bei HERKE u. REMPEL muß zuweilen so groß gewesen sein, daß die Methylrotwerte zu hoch gefunden wurden. Solche Schwankungen in der Pufferung des Saftes können verschiedene Ursachen haben. Für die Beurteilung der Brauchbarkeit der Zweistufentitration mit Phenolphthalein u. Methylrot muß der Verlauf der Neutralisationskurve in beiden Stufen dieselbe Bedeutung besitzen. Bei der Methylrotmethode kommt es nur darauf an, ob der Phenolphthaleintitrationswert im optimalen Punkt gleich dem Methylrottitrationswert ist. Die beim Aufnehmen der elektrometr. Titrationskurve angewendete Vers.-Methodik ist gänzlich belanglos. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 229—30. 18/3. 1933.) TAEGENER.

Th. Herke und **N. Rempel**, *Zur Anwendung der Stufentitration in der II. Saturation.* Nach Auffassung der Verff. ist ihre Ansicht über die Brauchbarkeit der Stufentitration zur Ermittlung des optimalen Punktes in der Endsaturation durch die Ausführungen von SPENGLER u. BÖTTGER (vgl. vorst. Ref.) in keiner Weise widerlegt u. damit die Brauchbarkeit derselben noch nicht geklärt. Der Einwand von durch verschiedene Temp.-Verhältnisse bedingten Abweichungen bei der Titration ist nicht berechtigt. Die Hauptpunkte, die Vff. als maßgebend für die Beurteilung der Stufentitration angeführt u. durch Zahlenmaterial belegt haben, werden von SPENGLER u. BÖTTGER in ihrer Erwiderung nicht berührt, obwohl gerade von der Erfüllung dieser Forderungen der Wert ihrer „Methylrotmethode" abhängt. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 268—69. 1/4. 1933.) TAEGENER.

O. Spengler und **St. Böttger**, *Nochmals: „Zur Anwendung der Stufentitration in der II. Saturation".* Schlußbemerkung. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 269—70. 1/4. 1933.) TAEGENER.

F. H. Thurber, *Chemische und physikalische Eigenschaften von Süßkartoffelstärke.* Das Verhältnis von α- zu β-Amylose ist nahezu das gleiche wie bei der Weißkartoffel. Die Höchstviscositäten beider Stärken zeigen große Unterschiede (Kurven im Original). Die relativ gleichmäßige Viscosität der Süßkartoffelstärke über lange Erhitzungs-Perioden bietet Vorteile bei der Appretierung (Sizing), weil dadurch ein Appreturbad lange brauchbar erhalten wird. Appreturverss. zeigten, daß Süßkartoffelstärke für Baumwollgarn genügende Überzugs- u. Eindringungsfähigkeit besitzt. (Ind. Engng. Chem. **25**. 565—68. Mai 1933. Washington, Bureau of Chem. and Soils.) GROSZFELD.

E. Wiegel, *Verlauf der Warmverkleisterung von Kartoffelstärke, insbesondere bei verschiedener thermischer Vorgeschichte.* (Vgl. C. **1933**. I. 3638.) Nach Viscositätsmessungen, mkr. u. Sedimentationsbeobachtungen wird die Verkleisterung des einzelnen Stärkekorns mechan. durch Platzen der Außenhülle ausgel. u. erfolgt für verschiedene

Individuen bei verschiedenen Tempp. Das Viscositätsminimum entspricht infolge seiner Abhängigkeit von Konz. u. spezif. Quellvermögen nicht genau dem Maximum der Einzelverkleisterungsvorgänge. Die zuerst entstehenden Stärkeblasen sind nach ihrem Quellungs- u. Verquellungsgrad vorwiegend für das viscosimetr. u. elast. Verh. des Stärkekleisters verantwortlich. Der Quellungszustand (Grad der Aufquellung u. Dispergierung von Blasengebilde) nach bestimmter Erwärmung ist stark von der therm. Vorgeschichte der Stärke abhängig. Längere hydrothermale Vorbehandlung hat starke Abnahme der Quellfähigkeit der Stärke u. erhöhte Resistenz der Stärkeblasen zur Folge. In gleichem Sinne wirkt größere Anwärmungsdauer bzw. kleinere Anwärmungsgeschwindigkeit. Erhaltenbleiben der Blasengebilde durch rechtzeitige Unterbrechung des Verkleisterungsvorganges ist die Hauptsache für Bldg. formelast. Gallerten aus gewöhnlicher Stärke. Bei therm. nicht vorbehandelter Stärke wird diese Quellungsstufe schon nach gelindem Erhitzen bis etwa 80° erreicht, bei mit w. W. vorbehandelter Stärke bei höherer Temp. Besonders bei den konz. Systemen bewirken die Blasengebilde im Verkleisterungsverlauf Auftreten einer unter Umständen sehr hohen Strukturviscosität. Viscosimeter aus Thüringer Glas führen zu anderen Kurven als solche aus Jenaer Glas. (Kolloid-Z. **62**. 310—24. März 1933. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

XV. Gärungsgewerbe.

P. Schafmeister und **W. Tofaute**, *Die Korrosionsbeständigkeit der metallischen Werkstoffe im Braugewerbe (einschließlich galvanischer Einwirkungen). III. Spannungsmessungen an Gärbottichen und Kühlschlangen bzw. Solebottichen und Eiszellen.* (II. vgl. C. **1933**. I. 326.) Bei zwei Anordnungen in einer der untersuchten Brauereien wird die für das Auftreten von Korrosionsströmen erforderliche metall. Verb. zwischen Gärbottich u. Kühlschlange festgestellt. Die Potentialdifferenzen V 2 A — Cu, Fe — Cu u. Al — Cu verhalten sich etwa wie 1 : 2 : 5—6. Al zeigt sich in den Gäranlagen unedler, V 2 A u. Cu edler als Fe. — Die zwischen Eiszellen u. Solebottich unvermeidbaren Korrosionswrkgg. sind bei V 2 A- u. verbleiten Eiszellen prakt. gleichgroß. Aus der Spannung von 0,10 V zwischen verzinnter u. verbleiter Zelle wird geschlossen, daß verzinnte Zellen in der Sole auf die Dauer nicht widerstandsfähig u. Flußeisenzellen nur wenig überlegen sind. (Schweizer Brauerei-Rdsch. **44**. 101—03. 20/5. 1933.) R. K. MÜLLER.

J. Raux, *Pech und Pichen.* I. Überblick über die techn. Herst. der zum Pichen der Brauereigefäße verwendeten Peche u. verschiedene in der Praxis angewendete Ent- u. Bepichungsverff. (Brasserie et Malterie **23**. 38—44. 20/4. 1933.) WINDISCH.

J. Raux, *Peche und Pichen.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch falsch ausgeführtes Pichen der Fässer nimmt das Bier leicht Ölgeschmack an. Der Grund liegt in dem Vorhandensein von leichten Harzölen oder von Ölen, die durch Überhitzung des Peches beim Pichen entstehen. Das Erwärmen des Peches muß zur Vermeidung der Überhitzung langsam geschehen. Die Temp. darf 180—200° nicht übersteigen. Zur Vermeidung der Sprödigkeit des Peches wird eine gewisse Menge Paraffin zugesetzt. Etwa sich im Faß bildende Ölnebel lassen sich durch intensives Absaugen kurz nach dem Pichen entfernen, lassen sich jedoch nicht durch Einblasen kalter Luft verdrängen. (Brasserie et Malterie **23**. 54—57. 5/5. 1933.) BENTHIN.

Wolfgang Kluger, *Neuerungen auf dem Gebiete der Mälzerei und Brauerei.* Zusammenfassende Darst. neuerer Brau- u. Mälzungsmethoden. Es sind u. a. prakt. Verss. über die Braufähigkeit von zweizeiliger Wintergerste mitgeteilt. Im Gegensatz zu Erfahrungen von anderer Seite wurde eine besondere Hitzigkeit der Wintergerste beim Vermälzen festgestellt. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **60**. 100—05. Mai 1933.) WINDISCH.

Jean Lambert, *Untersuchungen über die technische Eignung des Dioxyacetons in seiner Eigenschaft als nicht vergärbarer Zucker für die Süßung des Bieres.* Es ist eine Übersicht gegeben über die Frage der Vergärbarkeit u. der Darst. des Dioxyacetons. Nach den vorläufigen Verss. ist es prakt. unvergärbar u. es wird deswegen, da es ausgesprochen süß schmeckt, zur Süßung des Bieres an Stelle des vergärbaren u. Hefentrübung verursachenden Zuckers empfohlen. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 177—87. April 1933.) WINDISCH.

H. Jahr, *Beitrag zur Kenntnis der gespriteten Traubenmoste.* Durch Unters. einer Anzahl teils unvergorener, teils angegorener Proben unter Zusatz wechselnder Mengen A. wird gezeigt, daß eine analyt. Unterscheidung von gespriteten Traubenmosten u.

mittels Gärung hergestellten Süßweinen möglich ist. In Übereinstimmung mit Literaturangaben kann die Best. des Glycerins (Jodidverf.) entscheiden, ob ein mit Gärung hergestelltes Erzeugnis vorliegt, nicht das Ausmaß der Gärung. Eine größere Menge Bernsteinsäure zeigt fortgeschrittene Gärung an. Rückschlüsse aus dem Fructose: Glucoseverhältnis sind nur bei Ausschließung eingekochter Traubenmoste bei der Herst. erlaubt. Sehr niedrige Gehh. an flüchtigen Säuren lassen Vorliegen von gespritetem Traubenmost vermuten. Mit steigendem Spritzusatz tritt abgesehen von der Verdünnung zunehmende Abnahme des Geh. an einzelnen Extraktstoffen ein, an anderen nicht. Über Einzelheiten u. Tabellen vgl. Original. (Z. analyt. Chem. **93**. 81—99. 18/5. 1933. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Groszfeld.

Erich Walter, *Über das Ranzigwerden des Citronenmostes.* Da Licht u. Luft infolge des hohen Terpengeh. schädlich sind, muß das Citronenöl möglichst spät zugesetzt u. auf luftdichten Verschluß geachtet werden. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **54**. 268. 3/6. 1933. Berlin SW. 61.) Groszfeld.

John Monteath Guthrie und **George Gilmour Philip**, *Colorimetrische Bestimmung der konservierenden Wirkung des Hopfens.* Das beschriebene Verf. besteht darin, daß 10 g gemahlener Hopfen mit 100 ccm denaturiertem Alkohol (methyliert) extrahiert werden. Nach erfolgter Filtration wird 1 ccm des Filtrates, 10 ccm einer 1%ig. methylalkoh. Uranylacetatlsg. u. 0,5 ccm 1-n. Essigsäure mit methyliertem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt. Mit angegebenen Standardfarblsgg. werden dann die Weichharze, ausgedrückt als α-Weichharz, colorimetr. bestimmt. — Die neue Methode liefert brauchbare Werte im Vergleich zu der früheren, welche Extraktion der alkoh. Hopfenharzlsg. mit PAe. vorschreibt. Experimentelle Vergleiche zwischen der colorimetr. u. gravimetr. Methode lieferten ausreichend übereinstimmende Werte. (J. Inst. Brewing **39** ([N. S.] 30). 220—24. Mai 1933.) Windisch.

P. Petit, *Optische Untersuchung des Bieres hinsichtlich seiner Haltbarkeit.* Die Trübung eines Bieres durch sichtbar werdende Kolloide zeigt sich bereits vorher an, indem das Bier seinen Hochglanz verliert, ohne eigentlich schleierig trübe zu sein. Es wird vorgeschlagen, durch photometr. Prüfung, z. B. mit dem Pulfrichphotometer, einen Anhalt zu gewinnen über die voraussichtliche Haltbarkeit eines Bieres. Vf. gibt Unters.-Vorschriften u. liefert zahlenmäßige Ergebnisse, die die Brauchbarkeit der Methode erweisen sollen. (Brasserie et Malterie **23**. 33—38. 20/4. 1933.) Windisch.

Monsanto Chemical Works, übert. von: **Lucas P. Kyrides**, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Entwässern von Alkoholen.* Konz. wss. Alkohole, die durch Dest. nicht wasserfrei darstellbar sind, werden einer gegebenenfalls mehrmaligen Behandlung mit Alkoholaten höher sd. ein- oder mehrwertiger Alkohole, wie des Amylalkohols, Glykols, Glycerins, Benzylalkohols, oder Phenolaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle unterzogen. Z. B. wird ein geeigneter Alkohol zur Alkoholatbldg. oder ein Phenol mit Alkalihydroxyd erhitzt u. das W. abdest.; danach erfolgt damit in geeigneten Mengenverhältnissen die Behandlung des zu entwässernden Alkohols, der aus der Mischung in wesentlich wasserärmerem Zustande abdest. wird. Es hinterbleibt dabei eine Mischung aus Alkalihydroxyd u. dem zur Alkoholatbldg. dienenden Alkohol bzw. Phenol, die durch Erhitzen u. Abdest. des W. zum Alkoholat oder Phenolat regeneriert wird u. dann zu einer nochmaligen Behandlung des durch obige erste Behandlung schon hochkonz. Alkohols zwecks absol. Entwässerung oder für eine neue Alkoholcharge benutzt werden kann. Nach dem Verf. kann in einfacher Weise aus 92% A. mit Hilfe von NaOH u. Äthylenglykol bzw. Na-Glykolat *absol. A.* erzeugt werden. (**A. P. 1 907 834** vom 28/9. 1929, ausg. 9/5. 1933.) R. Herbst.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

R. Plank, *Die Kältetechnik im Dienste der Lebensmittelbewirtschaftung.* Behandelt werden: Kühlkette, Theorie der Gefrierveränderungen, Vorbehandlung des Kühlgutes, Kühlen u. Gefrieren. Lagerung, Kältetransporte, Kleinhandel u. Verbrauch. (Z. Eis- u. Kälte-Ind. **26**. Nr. 1. 1—4. Nr. 2. 4—5. Nr. 3. 1—5. Nr. 4. 1—4. April 1933. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Groszfeld.

C. L. Williams, *Durchgasung von Lebensmitteln. Hygienische Seite einer erhöhten Handelspraxis.* Trotz der ausgedehnten langjährigen Durchgasungspraxis mit HCN wurde unter den Verbrauchern der behandelten Prodd. bisher keinerlei Unfall beobachtet. Die Entwesung ist daher als harmlos anzusehen. Als einzige Forderung ist

mindestens 24 Stdn. Auslüftung zu erheben. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 23. 561—66. Juni 1933. Rosebank, Staten Island N. Y. Public Health Service.) GD.

G. Filaudeau, *Backqualität von Mehl.* (Mit Bemerkungen von **Alquier, Eugène Roux, Camille Benoist, Florimond Desprez** und **Georges Rémond.**) Bericht über eine Enquete betr. die Backqualität der französ. Mehle aus großen, mittleren, kleinen u. Windmühlen. Die Wertbemessung wurde mit dem Extensimeter von CHOPIN ausgeführt. Auf Grund der erhaltenen Werte wurden alle Mehle mit einem W-Index nach CHOPIN von > 115 als sehr gut, 90—115 als gut, 75—115 als brauchbar, 50—75 als mittelmäßig, < 50 als fehlerhaft bzw. schlecht bezeichnet. Rund 51,5% aller untersuchten Proben waren brauchbar. Als unterste durchzulassende Grenze wurde W 75 empfohlen. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **19**. 700—06. 7/6. 1933.) GRIMME.

E. Remy und **W. Schreiber**, *Vergleichende biologische und chemische Untersuchungen von deutschem Heeresbrot, Roggenvollkornbrot und Weißbrot zur Feststellung ihrer biologischen Wertigkeit bei Ratten.* Heeresbrot u. noch weniger Weißbrot gewährleisteten bei jungen Ratten keine n. Entw., im Gegensatz zu Körnerfutter; Roggenvollkornbrot war letzterem gleichwertig. Ebenso war der Geh. an Vitamin A u. D ungenügend. Auch nach der chem. Zus. (Analysen im Original) war Roggenvollkornbrot das biolog. wertvollste, Weißbrot das geringwertigste. Gefahren durch Broternährung bestehen nur unter besonderen Verhältnissen (Notzeit, Kriegslage, Strafvollzug) u. werden durch Ernährung mit Vollkornbrot vermindert. (Arch. Hyg. Bakteriol. **110**. 164—89. Juni 1933. Freiburg i. Br., Univ.) GROSZFELD.

E. Thimm, *Der Wert der Porenskala von Mohs für Müller und Bäcker.* Zur Sortenauswahl von Mehlen u. zur Best. des Zusatzes von Edelsauern empfiehlt Vf. die Verwendung der Porenskala von MOHS. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **20**. 129. Mai 1933.) HAEVECKER.

W. Raym und **Er. Scharffenberg**, *Eigenschaften und Struktur der Hartgußmahlwalzen.* Außer sehr großer Härte wird an Müllereiwalzen noch die Forderung einer guten Griffigkeit gestellt, d. h. das Walzenpaar muß möglichst viel Material zwischen sich einziehen können. Dies wird durch das Schalenhartgußverf. erreicht, bei dem in gußeiserne Formen gegossen wird. Infolge der raschen Abkühlung sind die Krystalle der äußeren Schicht sehr klein. Unter der Einw. des Mahldruckes werden die weicheren Krystalle in mkr. Ausmaß eingedrückt, während die härteren (meist C-haltiger Zementit) ihre ursprüngliche Form bewahren. Auf diese Weise entsteht eine Griffigkeit der Oberfläche. Hierzu Schliffbilder u. Zus.-Angaben. (Mühle **70**. 463—66. 11/5. 1933.) HAEV.

K. S. Markley und **Charles E. Sando**, *Fortschreitende Änderungen der Apfelhaut während des Wachsens und der Lagerung.* (Vgl. C. **1933**. I. 1303.) Der Geh. an Ursolsäure, Fett u. Gesamtätherextrakt ist bei der Lagerung höher als während des Wachsens, desgl. steigt der Cutingeh. während des Lagerns. (J. agric. Res. **46**. 403—12. 1/3. 1933.) GRIMME.

Myra T. Potter und **E. L. Overholser**, *Der Vitamin-C-Gehalt des Winesapapfels beeinflußt durch die Düngung.* Volldüngung führt zu hohem Geh. an Vitamin C. (J. agric. Res. **46**. 367—73. 15/2. 1933.) GRIMME.

A. Lebedew und **E. Lindquist**, *Über die Säuren der Moosbeere.* Nur etwa die Hälfte der freien Säure der Beeren ist Citronensäure, der Rest hauptsächlich Chinasäure. Nachweis durch Überführung in Chinon, wie näher beschrieben. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 476—77. April 1933. Leningrad, Biochem. Forschungsinst. der Nahrungs- u. Genußmittelind.) GROSZFELD.

E. Bertarelli, *Die Tomate, ihre Zubereitungen und die Ernährung.* Bericht über den Nährwert von Tomaten u. Tomatenzubereitungen im Vergleich zu anderen Nahrungsmitteln. (Ind. ital. Conserve aliment. **8**. 135—37. Juni 1933. Pavia.) GRIMME.

F. Emanuele, *Wertbestimmung und Schutzbestimmungen für Tomatenzubereitungen.* Sammelbericht über Unters. von Tomaten u. Tomatenkonserven, gesetzliche Beststs. betr. Reinheit u. Verfälschung. (Ind. ital. Conserve aliment. **8**. 139—44. Juni 1933.) GRIMME.

E. F. Kohman, **W. H. Eddy** und **Celia Zall Gurin**, *Hitzekonservierung von Tomatensaft ohne Vitamin-C-Verlust.* Hinweis auf ein Verf., bei dem durch kurzes Erhitzen auf 80° O_2 ausgetrieben u. die Fermente inaktiviert werden; anschließend wird der Behälter sofort verschlossen u. sterilisiert. Verss. an Meerschweinchen bestätigten prakt. völlige Erhaltung des Vitamin C dabei, nicht bei Tomatensäften des Handels. (Canner **76**. Nr. 25. 7—8. 123; Fruit Prod. J. Amer. Vinegar. Ind. **12**. 299 bis 301. 3/6. 1933.) GROSZFELD.

Charles W. Culpepper und **Hubert H. Moon**, *Zusammensetzung des Rhabarbers in verschiedenen Reifungsstadien in Beziehung zu seiner Verwendung zum Kochen und Einmachen.* Der Geh. an Trockensubstanz schwankt nicht allzu sehr, ist in den jungen Stielen sehr hoch, geht bei intensivem Längenwachstum etwas zurück, steigt dann wieder im Stadium der größten photosynthet. Aktivität, um im Alter wieder etwas abzunehmen. Die Titrationsacidität bleibt fast immer prakt. gleich, nur im Alter geht sie zurück. Sie schwankt jedoch sehr mit der Jahreszeit, ist hoch in Juli- u. Oktoberkulturen, niedrig in April, Mai u. Juni. Rhabarber ist arm an Zucker u. säurehydrolysierbaren Polysacchariden. Der Gesamt-N war am höchsten in jungen Stengeln, sinkt mit fortschreitendem Alter, desgl. der Amin-N, während der Nitrat-N mit dem Alter steigt. Wichtig ist der Geh. des Rhabarbers an Pektinsubstanzen, welche seine Kochqualität bedingen. Der hohe Säuregeh. macht die Aufbewahrung in verzinnten Dosen schwierig, wobei der Nitratgeh. eine gewisse Rolle mitspielt. (J. agric. Res. **46**. 387—402. 1/3. 1933.) Grimme.

Erich Walter, *Gärungserscheinungen in Fruchtsaftgetränken und ihre Verhütung.* Prakt. Angaben, Säfte mit großen Fruchtfleischteilen gären leichter u. bedürfen einer stärkeren Zuckerung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **54**. 227—28. 11/4. 1933. Berlin SW. 61.) Groszfeld.

Aksel G. Olsen, *Pektinuntersuchungen. I. Citruspektin.* Beschreibung einer prakt. Gelierprobe, deren Ergebnisse zeigen, daß bei Citruspektingallerten mit 60 bis 65% Zucker große Aciditätsschwankungen unterhalb eines gewissen Mindestwertes wenig Einfluß auf die Festigkeit der Gallerte haben. Die Ergebnisse bestätigen, daß das sog. p_H-Optimum der Punkt ist, bei dem beginnende Gelatinierung in der Schale zu einem Meßfaktor der Geleefestigkeit wird. Die Wrkg. der Säure unterhalb des Optimums besteht in wesentlicher Erhöhung des Grades der Geleebldg. Von 7 Handelsproben Handelspektin lieferte Abtragung von log Pektinkonz. gegen log Geleefestigkeit eine gerade Linie. Hierdurch lassen sich verschiedene Pektinsorten gut miteinander vergleichen. (Ind. Engng. Chem. **25**. 699—703. Juni 1933. Battle Creek Mich. General Foods Corp.) Groszfeld.

H. W. Avis, *Kakaobutter und andere in der Schokoladenfabrikation verwendete Fette.* Kurze Übersicht über die Eigg. von Kakaobutter, Illipébutter, Sheabutter u. anderen Ersatzfetten. (Food Manuf. **8**. 126—28. April 1933.) Schönfeld.

L. C. Mitchell, S. Alfend und **F. J. Mc Nail**, *Die Zusammensetzung von Weißei, Dotter und Ganzei aus Eiern von Eiaufbereitungseinrichtungen des Handels.* (Vgl. C. **1932**. II. 938.) Bei den besonders zur Herst. von fl. oder gefrorenem Eiinhalt betriebenen Anlagen ist die Trennung der Eibestandteile weniger vollkommen als in Laboratorien. Weißei u. Dotter werden weniger völlig getrennt, ein Teil des Weißei bleibt an der Schale haften. Über Einzelheiten vgl. die Tabellen im Original. (J. Ass. off. agric. Chemists **16**. 247—55. 15/5. 1933. St. Louis Station, U. S. Food and Drug Administration.) Groszfeld.

Arthur W. Thomas und **Irene Bailey**, *Gelatinierung von gefrorenem Mischei.* In 50 Proben Eiinhalt (von je 1000—2000 Eiern) betrugen p_H = 7,17—7,54 Trockenmasse 26,0—27,8, Ä.-Extrakt 10,4—11,6%, in 10 Proben fl. Mischei (Magma) zur Herst. von Gefrierei Gesamt-P 0,22—0,24, Lipoid-P 0,15—0,16%. Verhältnis Lipoid-P/Gesamt-P rund $^2/_3$, Gesamtlipoide das 1,21-fache des Ä.-Extraktes. Der E. von 5 Proben (je 18 Eier) Mischei war —0,462 bis —0,470°. Bei Abwesenheit von Salz- oder Zuckerzusatz ist die Gelatinierung des aufgetauten Mischeis vorwiegend eine Funktion der mechan. Behandlung vor dem Gefrieren, kolloidgemahlene Proben zeigten prakt. keine Gallertbldg. In Abwesenheit von Salz oder Zucker ist der Gelatinierungsgrad um so größer, je höher der Geh. an Gesamttrockenmasse u. Ä.-Extrakt ist. NaCl, Saccharose u. Dextrose als Zusatz setzten den Gelatinierungsgrad herab, wobei diese Zuckerarten in äquimol. Verhältnis gleiche Wrkg. zeigen. Salz u. Zucker haben die gleiche Wrkg. in Mengen, die den E. um gleichen Betrag vermindern. Variationen in der Gelatinierungsneigung sind keine Funktion von Gesamt- oder Lipoid-P. Der höchste Gelatinierungsgrad wird nach 60—120 Tagen bei —21 bis —18° erreicht. (Ind. Eng. Chem. **25**. 669—74. Juni 1933. New York, Columbia Univ.) Groszfeld.

Antonin Rolet, *Die neuzeitlichen Methoden zur Erzielung gesunder Milch.* Im Zusammenhange: Mikroben der Milch, Bedeutung der Reinheit, Milchkontrolle, Konservierungsmittel, Verff. der Pasteurisierung. (Rev. gén. Sci. pures appl. **44**. 55—60. 31/1. 1933. Antibes, École d'Agriculture.) Groszfeld.

J. G. Hardenbergh und **L. T. Wilson**, *Erzeugung von antirachitischer Milch durch Fütterung von Milchkühen.* (Amer. J. publ. Health Nation's Health **23**. 230—36. März 1933. — C. **1933**. II. 150.) GROSZFELD.

K. G. Schulz, *Die Bedeutung der Mineralstoffe bei der Fütterung des Milchviehes mit Schlempe.* Betonung der richtigen Ca : P-Verteilung in Futter, gegebenenfalls durch Kalkzulagen zu erreichen. (Brennerei-Ztg. **50**. 98—99. 14/6. 1933. Berlin.) GD.

G. Cornalba, *Trockenmilchpulver bei der Milchernährung.* Bericht über Trockenmilch u. ihre Herst., sowie ihre Geeignetheit zur Säuglingsernährung. (Boll. chim. farmac. **72**. 368. 30/5. 1933.) GRIMME.

E. Cherbuliez und **Fr. Meyer**, *Untersuchungen über Casein.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 3257.) Kuhmilchcasein, in der 100-fachen Menge 5%ig. NH_4Cl-Lsg. durch Zugabe von 0,1-n. Natronlauge bis $p_H = 6,5$ aufgel., läßt sich in 4 Fraktionen trennen. *Casein* α_I fällt auf Zusatz der dem NaOH äquivalenten Menge 0,1-n. HCl oder wenig darüber ($p_H = 4,8—4,6$) aus; *Casein* α_{II} aus dem Filtrat auf Zusatz von $^1/_5$ Vol. Aceton; *Casein* γ durch weiteres Ansäuern der Fl. auf $p_H = 3,6$; *Casein* δ durch Versetzen der Mutterlauge mit 4 Voll. Aceton. Völlige Trennung von Casein α_I u. α_{II} ist schwierig. Elementaranalyse, Aufteilung des Stickstoffes nach LINDERSTRÖM-LANG u. Tryptophanbest. der einzelnen Fraktionen. Der Geh. an Casein α_I u. α_{II} ist bei verschiedenen Casein- bzw. Milchproben sehr schwankend. Nur Casein α_{II} ist Träger der Koagulierbarkeit von Casein durch Lab. Unterschiede im Verh. von Milch bei der Labcaseinfällung sind vielleicht durch verschiedenen Geh. an Casein α_{II} erklärbar. (Helv. chim. Acta **16**. 600—13. 1/7. 1933. Genève, Univ.) DESEKE.

Frank A. Csonka und **D. Breese Jones**, *Unterschiede im Aminosäurengehalt des Hauptproteins (Glycinin) von Samen verschiedener Sojabohnenarten.* Zur Glycininisolierung wurde mit Ä. fettfrei extrahiertes Sojabohnenmehl mit 10%ig. NaCl-Lsg. extrahiert. Das NaCl-Extrakt wird klar filtriert u. 10—14 Tage lang dialysiert. Glycinin auszentrifugieren, mehrmals mit W. waschen, dann mit A., schließlich mit Ä. trocknen. Best. des Geh. an *Tyrosin* nach FOLIN u. CIOCALTEU, an *Cystin* nach SULLIVAN, an *Tryptophan* nach MAY u. ROSE colorimetr. Bei den 10 Varietäten des Vers. schwankte der Tryptophangeh. von 1,89—2,84%, der Cystingeh. von 0,74—1,46%, der Tyrosingeh. von 3,94—4,55%. Näheres durch die Tabelle des Originals. (J. agric. Res. **46**. 51—55. 1/1. 1933.) GRIMME.

W. M. Neal und **R. B. Becker**, *Chemische Untersuchung von Sojabohnensilage.* Silage der blühenden Pflanze liefert ein mildes u. aromat. Futter. Der Nährstoffverlust durch die Silage betrug ca. 9%, hauptsächlich Protein u. N-freie Extraktstoffe. (J. agric. Res. **46**. 669—73. 1/4. 1933.) GRIMME.

Ruth G. Capen und **J. A. Le Clerc**, *Die chemische Zusammensetzung von Alaskaheu, geerntet bei verschiedenen Wachstumsperioden.* Der Proteingeh. sinkt mit fortschreitender Reife, die Rohfaser dagegen steigt, so daß der absol. Nährstoffgeh. allmählich sinkt. (J. agric. Res. **46**. 665—68. 1/4. 1933.) GRIMME.

Margaret Cammack Smith und **Ian A. Briggs**, *Der Vitamin-A-Gehalt von Alfalfa ist beeinflußt durch die Sonnenscheineinwirkung während des Trocknungsprozesses.* Die Verss. zeigten, daß je stärker die Besonnung während der Trocknung war, desto stärker die Verluste an Vitamin A sind. (J. agric. Res. **46**. 229—34. 1/2. 1933.) GRIMME.

Margaret Cammack Smith und **Ian A. Briggs**, *Der antirachitische Wert von Alfalfa ist beeinflußt durch die Sonnenscheineinwirkung während des Trocknungsprozesses.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Geh. an Vitamin D nimmt in Alfalfaheu mit der Länge u. Intensität der Sonnenscheineinw. während der Heutrocknung zu. (J. agric. Res. **46**. 235—40. 1/2. 1933.) GRIMME.

K. G. Schulz, *Schlempe, ein nationales Eiweißfuttermittel.* Bedeutung der Schlempe als Ersatz für ausländ. Kraftfuttermittel. (Brennerei-Ztg. **50**. 92. 7/6. 1933.) GROSZFELD.

F. Honcamp, *Versuche über den Wert von Futterzucker und von Zuckerschnitzeln als Mastfuttermittel in der Schweinehaltung im Vergleich zu Gerstenschrot.* (Ausgeführt von **A. Bömer**, **P. Rintelen**, **G. Hager**, **J. Huber**, **W. Kirsch** und **Ph. Malkomesius**.) (Vgl. C. **1932**. II. 2387.) Bericht über Fütterungsverss. in 5 verschiedenen Ställen an 122 Schweinen. Die Mischung aus gleichen Teilen Gerstenschrot u. Futterzucker ergab in sämtlichen Verss. eine bessere Lebendgewichtszunahme als die reine Gerstenschrotmast u. die mit Zuckerschnitzeln. Der Nährstoffverbrauch war mit der Mischung 3% höher als mit Gerstenschrot u. Zuckerschnitzeln. Über weitere Einzelheiten

(Tabellen usw.) vgl. Original. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83**. 443—504. Mai 1933. Rostock i. Meckl.) GROSZFELD.

B. Alberti, *Über die Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren.* Durch Ausziehen der mit W. angefeuchteten Teigwaren mit Ä. wurden wesentlich höhere Fettgehh., bei frischer Ware um 5—15, bei gealterter bis zu 120% höhere Fettgehh. gefunden als bei getrockneter Ware. Ebenso war die Lecithin-P_2O_5 nach JUCKENACK bei wasserhaltiger Substanz bedeutend erhöht u. bei gealterten Waren dem Eigeh. besser entsprechend. — Die Ätherextraktwerte liegen bei heutigen Hartgrießteigwaren um 0,6 bis 0,8% (nach Extraktion bei Ggw. von W. um 0,8—1,1%) höher als nach JUCKENACK. Auch dessen Grundwert für Lecithin-P_2O_5 von 22,5 mg-% für Mehl bedarf bei Hartgrieß einer Erhöhung um 6—8 mg. (Chemiker-Ztg. **57**. 454—56. 10/6. 1933. Merseburg, Nahrungsmitteluntersuchungsanst.) GROSZFELD.

G. H. Cutler und **W. W. Worzella**, *Die Zeitangabe der Weizenschrotgärmethode für die Qualitätsbestimmung des Weizens, angewandt auf kleine Saatzuchtmuster.* Vff. benutzen im Gegensatz zu PELSHENKE (C. **1931**. I. 1537) nur die Zeitangabe der Schrotgärmethode als Faktor für die Qualitätsbest. des Weizens. Die Einbeziehung des Proteingeh. ist unnötig, da zwischen diesem u. dem Zeitfaktor hohe positive Korrelation besteht. (Cereal Chem. **10**. 250—61. Mai 1933.) HAEVECKER.

H. E. Hartig und **B. Sullivan**, *Der Wert elektrischer Methoden zur Ermittlung des Wassergehaltes von Weizen.* Kapazitäts- u. Widerstandsmessungen hängen außer vom W.-Geh. auch von der Zeit ab, in der sich das Gleichgewicht nach dem W.-Zusatz einstellt. Verschiedene Weizensorten mit gleichem W.-Geh. können verschiedene Kapazitäts- u. Widerstandsablesungen liefern. Die empfohlenen elektr. App. liefern höchstens rohe Schätzungen des wirklichen W.-Geh. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 107—09. 15/3. 1933. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) GROSZFELD.

B. G. Hartmann und **F. Hillig**, *Bestimmung der inaktiven Äpfelsäure in Früchten und Fruchtprodukten.* Beschreibung eines Verf. zur Best. der inakt. synthet. (durch katalyt. Oxydation von Bzl. hergestellten) Äpfelsäure: Isolierung der gesamten Äpfelsäure als Pb-Salz (vgl. C. **1933**. I. 525), Oxydation mit gemessener Menge $KMnO_4$ in alkal. Lsg., Abzug der nach früherem Verf. bestimmten l-Säure. Das Verf. ist leicht ausführbar, wenn auch zeitraubend. (J. Ass. off. agric. Chemists **16**. 277—85. 15/5. 1933. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

J. Megaloikonomos, *Die Bestimmung der Stickstoffsubstanzen der Milch durch den Leitfähigkeitsabfall.* Die STROHECKERsche Methode zur Best. der N-Substanzen der Milch (vgl. C. **1931**. I. 3411) ist der KJELDAHLschen weit überlegen. Bei der Best. in Schafmilch ist zur Verd. 0,3-n. HCl zu verwenden statt 0,2-n. (Praktika **7**. 289—92. 1932.) HELLRIEGEL.

G. S. Jamieson, **W. F. Baughman** und **R. S. Mc Kinney**, *Der Ölgehalt von 9 Sorten Sojabohnen und die Eigenschaften der extrahierten Öle.* Die Öle wurden in gewohnter Weise mit PAe. extrahiert u. die Öle nach dem Abdestillieren des PAe. bei 115° in CO_2 getrocknet. Der Geh. der Saat an W. schwankte zwischen 5,4—7,30%, an Öl zwischen 15,61—21,85%, bei den Kennzahlen der Öle wurden folgende Grenzwerte gefunden: $D.^{25}_{25}$ 0,9196—0,9245, n_D^{20} = 1,4743—1,4763, SZ. 1,4—1,6, VZ. 189,9 bis 191,7, Unverseifbares 0,73—1,10%, Jodzahl 127,8—140,7, Rhodanzahl 81,4—87,0, gesätt. Säuren 11,7—12,6%, ungesätt. Säuren 80,1—81,0%, Jodzahl der ungesätt. Säuren 157,8—172,4. — Näheres durch die Tabelle des Originals. (J. agric. Res. **46**. 57—58. 1/1. 1933.) GRIMME.

Food Machinery Corp., übert. von: **Jagan N. Sharma**, San Jose, *Verfahren zum Einkochen von Gemüse.* Zwecks Erhaltung der grünen Farbe wird das Gemüse mit Magnesiumcarbonatlsg. (0,05—0,15%) blanchiert oder diese Lsg. wird als Aufgußfl. verwendet. Es kann auch eine Calciumcarbonatlsg. gleicher Stärke verwendet werden. (**A. P. 1908795** vom 6/7. 1931, ausg. 16/5. 1933.) JÜLICHER.

László Lipcsey, Budapest, *Konservierung von Lebensmitteln.* Einhalt u. dgl. wird der Einw. eines elektr. Feldes (Feldstärke 350—400 Volt/cm) oder der elektromagnet. Wellen einige Zeit ausgesetzt u. dann luftdicht verpackt. (**E. P. 390131** vom 23/6. 1931, Auszug veröff. 27/4. 1933. Ung. Prior. 23/6. 1930.) JÜLICHER.

Joseph Franklin und **Arthur Henry Jeffries**, Harvey, Australien. *Verfahren zur Herstellung von reinem Butterfett.* Butter wird geschmolzen u. unter Ausschluß von Luft in einer Milchzentrifuge bei ca. 80° zentrifugiert. Das ablaufende reine Fett wird langsam gekühlt. (**Aust. P. 8454/1932** vom 27/7. 1932, ausg. 9/3. 1933.) JÜLICH.

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

R. L. Smith und **H. R. Kraybill**, *Sojabohnenölqualität und Ausbeute in Abhängigkeit von den Bedingungen der Pressung.* Vff. untersuchten den Einfluß des Feuchtigkeitsgeh. u. der Preßtemp. auf die Qualität des Sojaöles. Ein „nicht brechendes" Sojaöl ist ein solches, das beim Erhitzen auf 600° F. keinen oder nur einen geringen Nd. bildet u. zu einem blaßgelben Öl ausbleicht. Das in hydraul. Pressen techn. gewonnene Sojaöl nimmt bei 600° F. eine dunkle Farbe an u. läßt einen dunkel gefärbten Nd. zurück, ist also ein „brechendes" Öl. Für zahlreiche techn. Verwendungszwecke ist aber ein nicht brechendes Sojaöl erwünscht. Auf die JZ. des Öles hatte Änderung der Feuchtigkeit der Sojabohnen von 0,0 auf 8,0% keinen Einfluß. Bei Bohnen mit 4% H_2O-Geh. wurde eine graduelle Zunahme der Farbe vor der Brechung mit Zunahme der Preßtemp. beobachtet. Die Farbe nach der Brechung war viel niedriger als vor der Brechung bis zur Erreichung der krit. Preßtemp. (ca. 65°), oberhalb welcher Temp. das Öl sich in ein „brechendes" verwandelt. Oberhalb der krit. Temp. verdunkelt sich die Farbe des Öles nach Brechung sehr schnell mit Zunahme der Temp. der Pressung. Die krit. Preßtemp., bei der brechende Öle resultieren, wird höher, wenn der Feuchtigkeitsgeh. der Bohnen reduziert wird. (Ind. Engng. Chem. **25.** 334—36. März 1933. Purdue Univ., Lafayette-Ind.) SCHÖNFELD.

C. R. Noller, I. J. Millner und **J. J. Gordon**, *Caprinsäure aus dem Samenfett des kalifornischen Lorbeerbaumes.* Die Konstanten des Samenfetts aus Umbellularia californica wurden bestimmt: F. 28—30°, VZ. 275,1, Unverseiftes 2,1%, JZ. 5,7, SZ. 2,8. Durch fraktionierte Dest. der Methylester wurden erhalten: Caprylsäure 1%, Caprinsäure 37% u. Laurinsäure 62%. Keine niederen Säuren. Das Material empfiehlt sich als gute Quelle für Caprinsäure. (J. Amer. chem. Soc. **55.** 1227—28. März 1933. Kaliforn., Stanford Univ.) HEIMHOLD.

Marvin A. Spielman, *Die Sitosterinester in Weizenmehlöl.* Die im Acetonextrakt von Weizenmehl gefundenen Sitosterinester sind ein Gemisch von Palmitinsäureestern. Die durch Verseifung erhaltene Palmitinsäure wurde durch F., Neutralisationsäquivalent u. p-Bromphenacylester identifiziert. Das Steringemisch ist reich an α- u. β-Modifikationen (niedrige Drehung von $[\alpha]_D = -13,3°$). Es enthält ca. 28% Dihydrositosterin, durch Titration der Doppelbindungen mit Camphersäurepersäure nach MILAS u. CLIFF (C. **1933.** I. 2400) bestimmt. (Cereal Chem. **10.** 239—42. Mai 1933. Minneapolis, Minnesota, Univ.) HEIMHOLD.

—, *Rinderklauenöl.* Gutes Rinderklauenöl hat folgende Kennzahlen: $D._{15}$ 0,913 bis 0,919, n_D = 46,1—46,6°, Tortellizahl 40—41°, RMZ. 0,1—0,3, Polenskezahl 0,4, VZ. 189—200, Jodzahl 64—78. E. schwankt zwischen +9° u. —12°, die Viscosität (4°) zwischen 29 u. 36,5°, mittleres Mol.-Gew. 279—287. Bericht über Herst., Eigg. u. Verwendung. (G. Chimici **27.** 104—06. März 1933.) GRIMME.

Luis Rivas, *Neues Reinigungsmittel.* Eigg. u. Anwendung des Na_3PO_4 als Reinigungs- u. Enthärtungsmittel. (Quim. e Ind. **10.** 116—17. April 1933.) R. K. MÜ.

D. H. Killeffer, *Sulfonierte höhere Alkohole.* Kurzes Ref. über die Herst. der höher molekularen Fettalkohole durch Hochdruckhydrierung u. ihre Bedeutung als Reinigungsmittel. (Ind. Engng. Chem. **25.** 138—40. Febr. 1933.) SCHÖNFELD.

Enzo Sericano, *Die Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten.* Vf. benutzt zur Ausschüttelung des Unverseifbaren aus der in üblicher Weise hergestellten Seifenlsg. einen GOTTLIEB-RÖHRIG-App. mit 250 ccm Fassungsvermögen u. Ablaßhahn. Die erhaltenen Werte sind für die Praxis genau genug u. nur etwas niedriger als bei der sonst üblichen dreimaligen Ausschüttelung. In der Regel wird zum Ausschütteln Ä. benutzt, nur in dem Falle, daß als Unverseifbares Lanolin oder Vaseline vorliegt, nimmt man mit Vorteil PAe. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **13.** 58. 73—75. 31/5. 1933.) GRIMME.

Tito Pavolini, *Mitteilungen über die Schwefelsäurethermalzahl von Olivenöl-Paraffinölmischungen.* Das Wesen der H_2SO_4-Thermalzahl wird eingehend besprochen. Aus den Verss. ergibt sich, daß der mittlere Wert für reines Olivenöl 44° beträgt, daß beim Unterschreiten von 41° sicher auf eine Verfälschung geschlossen werden kann. Bei anderen Pflanzenölen liegt der Mittelwert meistens über 47°. Instruktive Tabellen im Original. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **13.** 75—77. 31/5. 1933.) GRIMME.

Hellmuth Jahn, *Beitrag zur Analyse von Fettalkoholsulfonaten.* Zur Best. der Esterschwefelsäure in Fettalkoholsulfonaten werden in einem 250 ccm-Kolben 3—4 g Präparat mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile absol. A. u. Tri erwärmt, bis

Lsg. u. krystallin. Abscheidung des Glaubersalzes eingetreten ist. Filtration, Waschen mit warmem A.-Tri-Gemisch (30 ccm), Dest. des Lösungsm. im Kochsalzbad, Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm HCl (2 Voll. konz. HCl + 1 Vol. M_2O), Kochen während 20—30 Min., Verd. mit 50 ccm W., Ausäthern u. Best. der gebundenen H_2SO_4 in den vereinigten Waschwässern als $BaSO_4$. Die Analysenwerte werden als Gewichts-% SO_3 berechnet. (Chemiker-Ztg. **57**. 383—84. 17/5. 1933.) Schönfeld.

G. Knigge, *Lanolin in Toiletteseifen.* Die Best. des Lanolins in Seifen, insbesondere bei Ggw. von unverseiftem Fett, durch Extraktion der Kalkseifen mit Äthylacetat, liefert keine brauchbaren Resultate. Eine brauchbare Methode glaubt Vf. auf der Differenz der VZ. des Lanolins in alkoh. Medium u. nach seiner Lsg. in PAe. zu begründen. (Dtsch. Parfümerie-Ztg. **19**. 133—34. 25/4. 1933. Dresden.) Schönfeld.

Henkel & Cie, G. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: **Wilhelm Pape**, Benrath a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung einer pilierten Transparentseife* aus einem *Harz* enthaltenden Ansatz, dad. gek., daß eine aus einem solchen Ansatz, aber ohne jeden weiteren Zusatz hergestellten Seife von der Verseifungstemp. in dünner Schicht auf gewöhnliche Temp. abgeschreckt u. auf den üblichen Maschinen, jedoch unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung weiterverarbeitet wird. (**D. R. P. 574 927** Kl. 23 e vom 14/11. 1931, ausg. 21/4. 1933.) Engeroff.

Siemens-Elektro-Osmose G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Alexander Jenny**, Berlin-Charlottenburg, und **Nikolai Budiloff**, Berlin-Friedenau), *Verfahren zur Konzentrierung von elektroosmotisch gereinigtem Glycerin* durch Abdestillieren des W. im Vakuum, 1. dad. gek., daß die mit vornehmlich sauren Stoffen verunreinigten Wasserdämpfe durch eine mit festen alkal. Substanzen beschickte Zwischenvorlage, welche auf höherer Temp. gehalten wird als die Fl. im Verdampfer, geleitet werden. — 2. dad. gek., daß als Absorbentien *Metalloxyde*, bzw. Hydrate, vorzugsweise *Kalkhydrat*, in körniger Form benutzt werden. (**D. R. P. 574 582** Kl. 23 e vom 21/3. 1931, ausg. 18/4. 1933.) Engeroff.

Henkel u. Cie., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zum Waschen, Reinigen und Desinfizieren von Gegenständen aller Art, insbesondere Textilien*, dad. gek., daß man das zu behandelnde Gut in Ggw. von Waschlaugen bekannter Zus. der Einw. hochfrequenter elektr. Felder aussetzt. Die Vorr. ist durch Zeichnungen erläutert. (**Oe. P. 132 286** vom 21/7. 1930, ausg. 10/3. 1933.) Schmalz.

A. J. Schirman, U. S. S. R., *Waschewaschverfahren.* Als Waschmittel wird die von der Innenseite der Därme abgeschabte u. mit NaCl konservierte Schleimschicht verwendet. (**Russ. P. 27 371** vom 14/12. 1929, ausg. 31/8. 1932.) Richter.

Chemische Fabrik G. Zimmerli Akt.-Ges., Aarburg, Schweiz, *Verfahren zum Waschen von Wollwaren*, gek. durch die Verwendung von Lsgg. von neutralisierten Sulfonierungsprodd. höherer Fettalkohole in h. W. (**Schwz. P. 158 218** vom 25/11. 1931, ausg. 16/1. 1933.) Schmalz.

Frida Polaschek, Wien, *Verfahren zum Trockenreinigen von Kleidern und Decken in geschlossenen Gefäßen* unter Wiedergewinnung des Reinigungsmittels im Kreislauf. Das Reinigungsmittel, z. B. Bzn., wird im unteren Teil des Gefäßes zum Verdampfen gebracht, nach Durchdringung des Reinigungsgutes kondensiert u. fließt ständig unter Berieselung des Reinigungsgutes in den Verdampfer zurück. Die Vorr. ist durch Zeichnungen erläutert. (**Oe. P. 132 602** vom 9/6. 1932, ausg. 10/4. 1933.) Schmalz.

Akciové Továrny na Vyráběni Lučebnin, Kolin, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Alkalicarbonaten, Phosphaten u. komplexen *Co-Ammoniakaten*, z. B. aus 80 kg Na_2CO_3, 10 kg $(NH_4)_2SO_4$ u. 10 kg eines aus einem Gemisch von 1,2 kg $Co(NO_3)$ u. NH_3 + W. u. $(NH_4)_2SO_4$ auskrystallisierten Salzgemisches. (**Tschechosl. P. 40 980** vom 1/3. 1931, ausg. 25/9. 1932.) Schönfeld.

Stanisław Janczak, Warschau, *Erhöhung der Beständigkeit von Perboraten.* Man erzeugt auf den Perboratkrystallen einen Überzug aus kolloider Kieselsäure durch Vermischen des Perborats mit Wasserglas u. Behandeln des Gemisches mit HCl. (**Poln. P. 16 050** vom 13/9. 1930, ausg. 15/6. 1932.) Schönfeld.

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

Walter Fehre, *Das Bleichen mit stark alkalischen Superoxydlösungen.* Ratschläge für das Bleichen schwer bleichbarer Fasern mit stark alkal. H_2O_2-Lsgg., z. B.

einer 1%ig. H_2O_2-Lsg., die über die Alkalität von Na_2O_2 hinaus noch im Liter 5 g K_2CO_3 u. 5 ccm Wasserglas enthält. Eine solche Bleichlsg. vermag in 12 Stdn. bei 45° z. B. Sisal sehr gut zu bleichen. Kontrolle des Bades erfolgt durch Titration mit Phenolphthalein u. 0,1-n. Oxalsäure. (Dtsch. Farber-Ztg. **69.** 257—58. 11/6. 1933.) Friedemann.

I. E. Weber, *Die Wasserstoffsuperoxydbleiche von Textilmaterialien.* Vf. bespricht die H_2O_2-Bleiche von Wolle u. empfiehlt als Stabilisator statt NH_3 Na-Silicat, u. zwar eins der Zus. $1Na_2O : 3{,}2SiO_2$. Sehr gute Weiße erzielt man mit *Stabiliser C*, einer Mischung aus Na-Pyrophosphat u. Na-Borat oder Borsäure. Die Unters. des Einflusses von Metallen auf Zers. des H_2O_2 u. Fleckenbldg. auf der Wolle ergab: der O-Verlust ist am höchsten bei Messing, dann folgen Pb, Al, Monelmetall u. der Edelstahl *Staybrite.* Die Fleckenbldg. ist stark bei Messing mit Na-Silicat u. Stabiliser C; bei Pb schwach mit Na-Silicat, unmerklich mit Stabiliser C; keine Flecke bei Al; Monelmetall ähnlich wie Pb; bei Staybrite fast nichts. (Text. Mercury **88.** Nr. 2309. IX—X. 16/6. 1933.) Friedemann.

E. Rolfe, *Neue Fortschritte im Wasserfestmachen.* An Hand der Zeitschriften- u. Patentliteratur werden neuere Verff. zum *Wasserdichtmachen von Textilien* beschrieben. Die Methoden sind wie folgt zu unterteilen: mit unl. Metallseifen, mit Wachsen, zusammen mit Alaun oder Metallseifen, mit trocknenden Ölen, mit CuO-Ammoniak, mit Asphalten, Bitumen u. dgl., mit Kautschuk u. mit Celluloseestern, künstlichen oder natürlichen Harzen u. Gummis. Besonders besprochen wird die Anwendung von *Cerol FS*, die Behandlung von Acetat- u. anderer Kunstseide, die Anwendung von *Thioglycerinprodd.* nach Röhm u. Haas u. die Kombination der Imprägnierung mit dem Feuer- u. Schimmelfestmachen. Aussichtsreich scheinen die Imprägnierungen mit Celluloseestern zu sein, besonders in Form von Emulsionen u. in Verb. mit bituminösen Stoffen. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **69.** 401—02. 450—51. 28/4. 1933.) Friedemann.

Walter Spöttel, *Der Einfluß der Ernährung auf Stärke, Länge, Markstrang und Pigmentierung des Haares.* Bei Fütterungsverss. mit Heidschnucken (Ölkuchen-, Luzerne- u. Hungergruppe) wurden die einzelnen Haarstärken der Mischwolle ungleichmäßig beeinflußt. Durch eiweißreiche Fütterung wurde eine Verlängerung des Haares erzielt, aber anscheinend die Bldg. der Markzellen gehemmt, wobei die einzelnen Feinheitsklassen ein verschiedenes Verh. zeigten, u. schließlich wurde die Umfärbung des Haares infolge des intensiveren Stoffwechsel beschleunigt. Die schwarzen Haare waren kürzer als die weißen u. zeigten diesen gegenüber Unterschiede in den mechan. Eigg. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **5.** 213—45. Mai 1933. Halle [Saale], Inst. f. Tierzucht u. Molkereiwesen, Abt. Tierernährung.) Luther.

Walter Spöttel, *Über den Einfluß der Ernährung auf den Stickstoff- und Schwefelgehalt des Haares und die Beziehungen zu Haareigenschaften.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Schwefelgeh. des Schafhaares u. das Verhältnis S : N werden durch ererbte Anlagen, innere physiol. Verhältnisse u. die Ernährung beeinflußt. Ersterer wird durch eine eiweiß-, besonders cystinreiche Ernährung erhöht, wobei die einzelnen Feinheitsklassen einen verschieden hohen Schwefelgeh. aufweisen. Bessere Wollqualitäten, die besser spinnfähig sind, haben im allgemeinen einen höheren Schwefelgeh. als die, die sich schlechter verspinnen lassen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **5.** 246—55. Mai 1933. Halle, Inst. f. Tierzucht u. Molkereiwesen, Abt. Tierernährung.) Luther.

W. T. Astbury, *Die röntgenographische Deutung der Faserstruktur.* Die bisher an Cellulosefasern, an Wolle u. andern tier. Haaren auf Grund der Röntgenanalyse gewonnenen Ergebnisse werden geschildert. (J. Soc. Dyers Colourists **49.** 168—80. Juni 1933. Leeds, Univ.) Dziengel.

J. B. Speakman, *Die Struktur der Wollfaser; ihr Verhalten bei Färb- und Appreturprozessen in der Wollindustrie.* Zusammenfassung u. Weiterführung früherer Arbeiten des Vf. (Vgl. C. **1932.** II. 1097.) Von dem neuen Material erscheint bemerkenswert die Wrkg. von W. auf *Wolle* bei hohen Tempp. Mit steigender Temp. von 25—40° nimmt die W.-Adsorption ab, von 40° an nimmt sie wieder zu, was durch Vergrößerung der Wolloberfläche erklärt wird. Die elast. Eigg. sind stark temperaturabhängig. Wenn Wollfaser in W. gedehnt wird, zeigt die S-förmige Dehnungskurve eine beträchtliche Abweichung von der Kontraktionskurve. Die Hysterese wurde in Abhängigkeit von der Temp. an Menschenhaar untersucht. Sie erreicht bei 44,8° ein Minimum u. steigt

mit wachsender Temp. stark an. Vf. nimmt an, daß das h. W. ähnlich wie Säure in die intramicellaren Räume wandert u. die Micellen angreift. — Die Dehnbarkeit von Wolle in 100%ig. Ameisensäure ist bedeutend größer als in W.; durch anhaltendes Waschen in W. geht sie wieder auf den in W. gemessenen Wert zurück. Zwischen p_H 4—8 bleibt die Dehnungsarbeit konstant, in saurem oder alkal. Medium nimmt sie stark ab; entsprechend nimmt auch unter p_H 4 u. über p_H 8 die adsorbierte Menge Säure bzw. Alkali zu. Vf. spricht daher bei Wolle von einer isoelektr. Region, nicht von einem isoelektr. Punkt. (J. Soc. Dyers Colourists **49**. 180—94. Juni 1933. Leeds, Univ.) DZIENGEL.

Hugo vom Hove, *Über die Deutung des Jacqueminschen Phänomens.* Wolle färbt sich in Fuchsinlsg., die mit Erdalkalihydroxyden entfärbt ist, so lange nicht an, als noch freie Erdalkalihydroxyde zugegen sind, bei Zutritt CO_2-haltiger Luft tritt Rotfärbung ein. Es wird vermutet, daß alle bas. Wollfärbungen, soweit die angewendeten Farbstoffe mit CO_2 Salze bilden, als solche auf der Faser vorhanden sind. Auch A. wird von Wolle in erheblicher Menge adsorbiert. (Melliands Textilber. **14**. 301. Juni 1933.) SÜVERN.

—, *Seidenhaltiges Rohmaterial. Carbonisieren und Färben.* Altwollmaterial, das Naturseide enthält, muß durch Carbonisieren von der Seide befreit werden. Bei Lumpen geschieht dies vorteilhaft mit HCl-Gas, das die Seide so angreift, daß sie beim Trocknen pulverig wird. Aus seidenhaltigen Lumpen hergestellter *Shoddy* enthält die Seide in Form kleiner Noppen, die später im fertigen Stück durch die übliche Carbonisierung mit H_2SO_4 nur unvollkommen zu entfernen sind. Man hat daher auf die Seide beim Färben Rücksicht zu nehmen; da die Seide bei tieferer Temp. zieht als Wolle, so empfiehlt es sich, die Wolle etwas heller als gewünscht sauer vorzufärben u. die Seide bei 60° direkt nachzudecken oder aber in erkaltendem Bade sauer anzufärben. (Wool Rec. Text. Wld. **43**. 1235—36. 25/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Erik Hägglund und **Bo Proffe**, *Über den Cellulosegehalt und die Hydrolysierbarkeit der verschiedenen Hemicellulosen des Fichtenholzes.* Die im Fichtenholz die Cellulose begleitenden Hemicellulosen werden von hydrolyt. wirkenden Agenzien verschieden stark angegriffen. Eine Grenze zwischen leicht u. schwer hydrolysierbarer Hemicellulose ist nicht zu erwarten. Verss. über den Aufschluß von Fichtenholz mit Aufschlußlsgg. von möglichst geringer Aciditat, wodurch eine sehr weitgehende Schonung der Cellulose selbst gewährleistet wurde — Vorkochung mit $NaHSO_3 + Na_2SO_3$ u. Nachkochung mit Zusatz von SO_2-W. — u. die Verzuckerung der nach Auslsg. der Ligninsulfonsäuren mit Mercerisierlauge hergestellten α-Cellulose mit 72%ig. H_2SO_4 hatten bzgl. des Verh. der *Pentosane* u. *Hemicellulosen* folgende Ergebnisse: Geh. des Fichtenholzes an Cellulose 42,3—43,2%, Höchstbetrag an hemicellulosefreier α-Cellulose 41,2% des Holzes, durchschnittlicher Geh. an Pentosanen 7—8%, deren eine Hälfte von der Aufschlußlauge gel. wird, während die andere Hälfte von der Mercerisierlauge entfernt wird. *Mannan*, zu 11—12% im Holz auftretend, wird zu 3—5% in der α-Cellulose zurückgehalten. So kann Viscoseseide unter Umständen Mannan enthalten. *Galaktan* wird leicht verzuckert u. ist in den Zellstoffen nicht mehr nachzuweisen, ebenso die *Uronsäuren*. Dagegen löst sich *Lävulan* auch in starkem Alkali noch nicht u. ist auch höchstwahrscheinlich in der Viscoseseide vorhanden. — Die bei der Hydrolyse gebildete Mannose wurde als Phenylhydrazon, die Galaktose als Schleimsäure, die Fructose colorimetr. bestimmt. Uronsäuren wurden qualitativ mit Naphthoresorcin nachgewiesen. (Svensk kem. Tidskr. **45**. 117—23. Mai 1933. Stockholm, Inst. f. Cellulosetechnik u. Holzchemie d. Techn. Hochsch.) HELLRIEGEL.

Erik Hägglund und **Sverker Ljunggren**, *Untersuchungen des Rotholzes der Fichte.* I. *Die chemische Zusammensetzung des Rotholzes.* Rotholz, auch Druckholz genannt, ist ein in den Ästen u. oft auch in den Stämmen infolge des Windanpralls auf Druck beanspruchtes Holz. Seine chem. Unters. ergab: Ein mit Rotholz durchsetztes Fichtenholz enthielt 1,6—6,5% der Trockensubstanz mit Aceton extrahierbare Stoffe; Rotholz selbst besaß den niedersten Extraktgeh. Das 38,8% Lignin enthaltende, also ligninreiche Rotholz gab mit Kalklsg. 1,05% Essigsäure, das entsprechende Weißholz dagegen (26,2% Lignin) 1,80%. Zwischen Lignin u. Essigsäure sind keine direkten Beziehungen festzustellen, ebensowenig zwischen Lignin- u. Pentosangeh. des extrahierten Holzes. Der Ligninzuwachs scheint nicht auf Kosten des Pentosans zu gehen. Auch der Hemicellulosegeh. des Rotholzes, vor allem an Glucan, ist gegenüber n. Holz gesteigert. Der Mannangeh. dagegen ist vermindert — ein Zusammenhang zwischen Mannanabnahme u. Ligninzuwachs wird als möglich angesehen. Gegenüber n. Holz

unterscheidet sich Rotholz auch noch im Cellulosegeh. (27,3%). Sein Lignin gibt bei der TOLLENS-Dest. mehr CH_2O als das des n. Holzes u. ist ärmer an OCH_3 u. reicher an Methylendioxyl; die Ligninsulfonsäure besitzt geringere Fällbarkeit mit Naphthylamin. (Svensk kem. Tidskr. **45**. 123—29. Mai 1933. Stockholm, Inst. f. Cellulosetechnik u. Holzchemie d. Techn. Hochsch.) HELLRIEGEL.

J. H. B. Bell, *Der Einfluß der Mahlung auf Cellulosefaser.* I. u. II. Im ersten Teil gibt Vf. unter erschöpfender Berücksichtigung der einschlägigen Literatur einen Querschnitt durch das Gesamtgebiet der Zellstoffmahlung in mechan., chem. u. papiertechn. Beziehung. In eingehenden Verss. über Mahlungsgrad, Verh. von Suspensionen, Einfluß von Elektrolyten, Dehydratationserscheinungen, Dichtigkeit u. Kohäsion gemahlenen Zellstoffs, Vorgänge beim Trocknen, gebundenes W., Blattbldg. u. Festigkeitseigg. kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Mahlungsvorgang, abgesehen von den rein mechan. Momenten, physiko-chem. Natur ist. Der Hauptvorgang ist die Bldg. eines kolloidalen Oberflächenfilms aus W. an den wasserbenetzten Fasern, durch den die Bindung Faser—Faser bewirkt wird u. die Festigkeitseigg. beeinflußt werden. Ungeachtet der allgemeinen Neigung der Cellulose zu Hydrationsvorgängen kommen bei der Mahlung echte Hydrationen nicht in Frage, sondern nur eine Oberflächenadsorption von W., die nicht hinreicht, um den Dampfdruck merklich zu erhöhen. Verss. ergeben, daß die mechan. Mahlvorgänge die Verfilzungsfähigkeit entscheidend beeinflussen: Mahlen oder Quetschen ist wirksamer als Schneiden; Festigkeit u. Kohäsion gehen stark zurück, wenn man die Faser der Wrkg. einer dehydratisierenden Fl. aussetzt; Nichtcellulosen haben weder Festigkeit noch Kohäsion. Die Tatsache, daß W. die geschilderten Phänomene beim Mahlen erzeugt, legt die Vermutung dar, daß das W. in Form orientierter, u. zwar ziemlich kurzer Ketten die akt. Hydroxylgruppen der Cellulosemicellen verbindet. Die Ausbldg. solcher Ketten ist bei ungemahlenen Fasern schwer vorstellbar; bei gemahlenen wird sie am besten durch die Theorie der Nichtcellulosemembran (LÜDTKE) erklärt: die Membran wird an einer Reihe von Stellen zerrissen u. so Gelegenheit zur Faserkohäsion unter Mithilfe des W. gegeben. Daher haben gemahlene Fasern mehr „gebundenes" W. als ungemahlene. Scheinbar widersprechende Erscheinungen an mercerisierten oder alkal. vorbehandelten Cellulosen erklären sich durch einen oberflächlichen Abbau der Oberflächenmicellen. — Näheres im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 109—16. 119—30. 5/5. 1933.) FRIEDEMANN.

James Strachan, *Die Hydration der Cellulose beim Mahlvorgang.* Vf. gibt zunächst eine Übersicht über seine Mahlungstheorie, nach der Cellulose sich als elast. Gel verhält u. beim Mahlprozeß W. an der Oberfläche adsorbiert; diese Oberfläche wird durch die Mahlung infolge Aufspaltung der Fasern in *Fibrillen* stark — bis auf das 100-fache! — vergrößert. Vf. setzt sich mit Kritikern u. neueren Bearbeitern des Mahlungsproblems auseinander (MARK, C. **1933**. I. 2762; CAMPBELL sowie BELL, vorst. Ref.) u. betont den Wert seiner *Fibrillentheorie* als einer wertvollen Arbeitshypothese. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **85**. Trans. 113—14. 1/6. 1933.) FRIEDEMANN.

N. Wunderlich, *Rösch und schmierig.* In eingehenden Ausführungen bespricht Vf. das Verh. der Cellulosefaser u. des Systems Faser—W. beim Mahlungsprozeß. Er unterscheidet: *Lang-rösch* = ungequollene Fasern von 1 bis 3 mm Länge; *kurz-rösch* = ungequollene Fasern von 0,1 bis 1 mm; *lang-schmierig* = gequollene Fasern von 1 bis 3 mm u. *kurz-schmierig*, gequollen, 0,1—1 mm. Für die stark zerstörten Fasern des *Holzschliffs* gilt diese Einteilung nicht: hier kann nur nach „grob" u. „fein" unterschieden werden, daneben spielt der Geh. an „*Mehlstoff*" eine große Rolle. Der Mahlungsgradprüfer nach SCHOPPER-RIEGLER stimmt in seinen Resultaten nicht völlig mit den prakt. Ergebnissen auf der Papiermaschine überein: er gibt mehr die Fibrillierung als den Quellungsgrad an, außerdem beeinflussen Leim- u. Füllstoffe den Mahlungsgrad. Bei Holzschliff geben die Mehlstoffanteile zu einer Erhöhung des im Schopper-Riegler gefundenen Mahlungsgrades Anlaß. — Einzelheiten im Original. (Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 321—24. 345—47. 11/6. 1933.) FRIEDEMANN.

N. H. Grace und **O. Maass**, *Die Sorption von Dämpfen auf Holz und Cellulose.* Unters. der *W.*-Dampf-Sorption durch 20 verschiedene *Hölzer* ergibt im allgemeinen eine größere Sorption des Kernholzes als des Splints. Entfernung der Hemicellulosen u. Harze etc. u. eines Teiles des Lignins durch mehrtägiges Kochen mit 1%ig. NaOH-Lsg. in N_2-Atmosphäre setzt die Sorption nur sehr wenig herab, die Abnahme liegt

zumeist im Gebiet hoher relativer Feuchtigkeit. Im gesamten Druckbereich ist die W.-Dampfsorption durch natürliches u. extrahiertes Holz viel größer als diejenige durch *Baumwolle*. — Die Sorption von trockenem *HCl* durch Baumwolle erreicht sehr langsam ein Gleichgewicht, wobei ziemlich beträchtliche Mengen aufgenommen werden; im Vakuum bei 50° wird HCl vollständig wieder abgegeben. Bei trockenem Kiefernkernholz stellt sich das Gleichgewicht viel rascher ein; die Form der isothermen Sorptionskurve ist von derjenigen bei W.-Dampf verschieden u. ähnelt mehr der Freundlichschen Kurve. Die Gleichgewichtswerte der HCl-Sorption werden bei feuchtem Holz u. feuchter Baumwolle rascher erreicht als bei trockenem Material. Die Abnahme der HCl-Sorption bei einem W.-Geh. des Holzes $< 4\%$ kann durch teilweise Besetzung der akt. Oberfläche durch W. erklärt werden; bei höheren W.-Mengen überwiegt die Zunahme der akt. Oberfläche durch Quellwrkg. Die Langmuirsche Formel gilt nicht für die W.-Sorption, aber für die HCl-Sorption durch feuchtes u. trockenes Holz u. feuchte Baumwolle. — SO_2 wird durch Baumwolle sehr langsam aufgenommen, bei 76 cm Druck u. 22° ca. 5%, wovon 0,8% hartnäckig festgehalten werden; die Cellulose wird dabei bleibend verändert. Bei Kiefernsplint wird das Gleichgewicht viel schneller erreicht, u. die aufgenommene SO_2-Menge ist viel größer (13,6%), wovon 4% nach 24 Stdn. im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. festgehalten, aber beim Erhitzen auf 85° leicht entfernt werden. — Baumwolle nimmt bei 76 cm Druck ca. 4% NH_3 auf, das sehr leicht wieder abgegeben wird, Holz 7,37%, wovon 0,4% auch beim Erhitzen auf 95° zurückblieben. — CO_2 wird durch trockene u. feuchte Baumwolle bis 76 cm Druck nicht merklich aufgenommen. Bei trockenem Holz nähert sich anscheinend die Sorption zwischen 22 u. 42 cm Druck asymptot. 1%; Ggw. von 3,4% W. verhindert die CO_2-Sorption vollständig. — *A.* wird auch bei einem relativen Dampfdruck von 90% durch Weißkiefern-Kernholz sehr wenig, *Amylen* in noch geringerem Maße aufgenommen, *Methylalkohol* dagegen in beträchtlichen Mengen. Die Sorption von Methylalkohol zeigt deutliche Hysteresis. — Da die größere Sorption des Holzes gegenüber Baumwolle weder vom Lignin noch vom extrahierbaren Anteil herrührt, muß die Sorptionsfähigkeit der Cellulose des Holzes für W. größer sein als bei nativer u. vielleicht sogar mercerisierter Baumwollcellulose. Die W.-Dampfsorption mit Holz scheint von der Art in weitem Grade unabhängig zu sein. Die ersten W.-Mengen scheinen direkt chem. gebunden zu werden, u. mit steigender W.-Sorption nimmt anscheinend die für solche Verb.-Bldg. verfügbare Oberfläche auch zu; vielleicht wächst die für die W.-Addition freie Oberfläche der Cellulosemicellen, wenn fl. W. die Zwischenräume an den Kanten der Micellen füllt. (J. physic. Chem. **36**. 3046—63. 1932. Inst. of the Pulp & Paper Assoc.) Krüger.

R. Richardson und **O. Maass**, *Die Sorption von Natriumhydroxyd an Cellulose und Holz.* Die scheinbare NaOH-Sorption an Kiefern*holz*, teilweise verseifter *Celanese-Seide* u. aus über 30%ig. Lsgg. an *Baumwollcellulose* wird untersucht. Bei einer Gleichgewichtskonz. der NaOH-Lsg. unter ca. 10 bzw. 30% rührt der Kurventypus bei Holz bzw. Celanese wahrscheinlich von Adsorption her. Die Arten der Berechnung u. die Schwierigkeiten der Deutung derartiger Messungen im Hinblick auf die Bldg. von Verbb. in stöchiometr. Verhältnissen werden diskutiert. (J. physic. Chem. **36**. 3064 bis 3073. 1932. Montreal [Canada], Mc Gill Univ.) Krüger.

David Johansson, *Etwas über die Einwirkung der Holzqualität auf die Qualität des Zellstoffs bei Sulfatkochung.* Beschreibung der Verss. mit verschiedenem Holzmaterial u. der Beststt. von Vol.-Gewicht, Wachsungsart, Faserzus., Harz-Ligningch. Beurteilung nach den erhaltenen Ausbeuten u. Festigkeitseigg. der erhaltenen Zellstoffe. Es wurde folgendes Ergebnis erhalten: Kiefernholz von der Stammspitze hatte geringeres Vol.-Gewicht u. Einreißfestigkeit als Holz von demselben Stamme in der Nähe der Wurzel, dagegen höhere Reißfestigkeit u. höheren Berstdruck. Von Schwamm befallenes oder durch Insekten oder Brand beschädigtes Holz ist auch für die Herst. von Sulfatzellstoff weniger geeignet, weil Festigkeit oder Farbe oder beide Eigg. der daraus erhaltenen Zellstoffe geringer sind. Die Stoffausbeute ist abhängig vom Holzvol.-Gewicht u. kann stark variieren. Die Einreißfestigkeit scheint mehr als andere Eigg. von der Holzqualität abhängig zu sein. Holz mit hohem Vol.-Gewicht u. viel Herbstholz gibt relativ hohe Einreißfestigkeit. Zahlreiche Tabellen, Kurven u. Abbildungen im Original. (Svensk Pappers-Tidn. **36**. 137—55. 28/2. 1933. Zentrallab. d. Svenska Cellulosa A. B., Östrand.) E. Mayer.

D. Johansson und **O. M. Halse**, *Überführungskurven.* Tabellen u. Kurven veranschaulichen den Zusammenhang zwischen Roes-, Bergmann-, Tingle- u. Sieber-

Zahl für Sulfit- u. Sulfatzellstoff. (Svensk Pappers-Tidn. **36**. 156. 28/2. 1933. Östrand.) E. MAYER.

A. Brobeck, *Laugenumwälzung bei der Sulfitzellstoffkochung.* Wesen, Ausführung u. Leistungen des Umwälzverf. nach BROBECK. (Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 341—44. 11/6. 1933.) FRIEDEMANN.

A. H. Stanton und **L. H. Brendel**, *Eine neue Methode zur Kontrolle des Kochprozesses im Sulfitkocher verkürzt die Kochzeit.* Durch eine neuartige Vorr. der MASON REGULATOR COMPANY, Boston, Mass., die eine automat. Druckregulierung beim Heizen u. Abblasen des Kochers bewirkt, soll man die Kochzeit bis 10% verkürzen können. (Paper Trade J. **46**. Nr. 21. 24—25. 25/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Torsten Samson, *Die Laugenzirkulation bei der Sulfitzellstoffkochung.* Techn. u. mathemat. Grundlagen des Problems. (Zellstoff u. Papier **13**. 207—13. 265—68. Juni 1933.) FRIEDEMANN.

Amundur Frøistand, *Etwas über Zentrifugalpumpen und das spezifische Gewicht und die Temperatur der beförderten Flüssigkeiten.* Angaben über Berechnung des spezif. Gewichts von Zellstoff-W.-Mischungen u. über Faktoren, die bei Pumpenkonstruktionen zu beachten sind. (Papir-Journalen **20**. 236—38. 257—59. 17/12. 1932.) E. MAY.

E. Berl und **Otto Hefter**, *Über die Umnitrierung und Fraktionierung von Cellulosenitraten.* Die Nitrierung u. Denitrierung von Cellulosenitraten mit Mischsäuren gehorcht dem allgemeinen Veresterungsgesetz. Hochnitrierte Prodd. ergeben bei Behandlung mit wasserreichen Mischsäuren denjenigen N_2-Geh., den das Prod. bei erstmaliger Nitrierung mit dieser Säure annehmen würde. Das gleiche gilt für niedriger nitrierte Prodd., die mit wasserärmeren Säuren behandelt wurden. Die Cellulosenitrate wurden mit einem Tauchverhältnis 1 : 50 von Cellulose zu Mischsäure bei 20° u. einer Versuchsdauer von 2 Stdn. hergestellt. Die Stickstoffbest. erfolgt mit dem Nitrometer u. nach einer in der Arbeit neu ausgebildeten Mikromethode. Mittels des von BERL u. UMSTÄTTER (C. **1932**. I. 795) angegebenen Viscosimeters werden an Lsgg. der nitrierten u. umnitrierten Prodd. Viscositätsmessungen durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität dieser Lsgg. erfüllt die KARRER-NUTTINGsche Beziehung. Durch Anwendung verschiedener Lösungsmm. wie 96% A., Ä.: A. (60 : 40) u. Aceton wurden die Nitrate fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen ergeben verschiedenen N_2-Geh. Z. B. lieferte bei einem Prod. mit 12,65% N_2 der A. l. Anteil 9,6% N_2, der in Ä.-A. l. 12,60, der in Aceton l. 12,25% N_2. Die Veresterung der Cellulose verläuft demnach uneinheitlich. Eine Unterscheidung u. Trennung nach Nitrierungsstufen für einzelne Cellulosenitrate ist unmöglich. Die röntgenograph. Unters. der denitrierten Prodd. ergibt, daß in allen Fällen das Diagramm der mercerisierten Cellulose vorliegt. Die Diagramme der fraktioniert herausgel. Nitrate zeigen stets weniger scharfe Interferenzen als die Rückstände. Nitrierte Prodd. haben höheren H_2SO_4-Geh. als teilweise denitrierte Nitrate. Gesamt-H_2SO_4 u. H_2SO_4-Geh. der als Gips angenommenen Asche verhält sich wie 2 : 1. (Cellulosechem. **14**. 65—77. 7/5. 1933. Darmstadt, Chem.-techn. Institut.) WINNACKER.

Staedel, *Ein neues Verfahren zur Vergleichsprüfung von Papieren.* Das von KRENN beschriebene Verf. zur Durchsichtigkeitsprüfung von Papieren (vgl. C. **1933**. II. 302) wird als nicht neu nachgewiesen. (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 380. 3/6. 1933.) FRIEDEMANN.

Felix Noss und **Hans Sadler**, *Papierfestigkeitsprüfung mit dem Punktierdynamometer von Dr. F. Schubert.* Das SCHUBERTsche *Punktier-Dynamometer*, bei dem die Kraft gemessen wird, mit der ein Bolzen die Papierbahn durchdringt, gestattet eine schnelle betriebsmäßige Festigkeitsprüfung u. gleichzeitig einen guten Einblick in die durch den Mahlungsgrad bedingte Gleichmäßigkeit des Papiers. Einen Vergleich mit den am SCHOPPERschen *Zerreißapp.* gewonnenen Zahlen gestattet die neue Methode nicht. (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 360—63. 27/5. 1933.) FRIEDEMANN.

T. E. Heppenstall und **H. A. Hauff**, *Messungen des Feuchtigkeitsgehalts.* Die Feuchtigkeit eines Papiers kann durch Trocknen u. Wägen des Musters bestimmt werden, durch Best. der relativen Luftfeuchtigkeit über der Papierbahn an der Maschine, ebenso durch opt. Prüfung der verschiedenen Durchsichtigkeit verschieden trockener Papiere u. auf elektr. Wege mittels der DE. oder der elektr. Leitfähigkeit (*Tag-Heppenstall-Feuchtigkeitsmesser*). (Paper Trade J. **46**. Nr. 21. 43—45. 25/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Bruno Schulze, *Mikroskopische Unterscheidung von ungebleichtem Natron- (Sulfat-) und Sulfitzellstoff nach Lofton und Merritt.* Bei der Unterscheidung von ungebleichtem

Sulfit- u. *Sulfatzellstoff* nach LOFTON-MERRITT in der von WISBAR verbesserten Arbeitsweise mit Fuchsin-Malachitgrün h. im Reagensrohr wurden vereinzelt unscharfe Resultate erzielt. Da sich sehr stark aufgeschlossene Stoffe sehr hell anfärben, hat Vf. eine Reihe Sulfit- u. Sulfatstoffe verschiedenen Aufschlußgrades untersucht. In allen Fällen waren die Sulfitstoffe deutlich rotviolett, die Sulfatstoffe blau; auch die „Augenbldg." (Hervortreten der Hoftüpfel) ist bei Sulfit fast immer deutlich, während sie bei Sulfat nie eintritt. Die vorschriftsmäßige Ausführung der Methode wird nochmals genau beschrieben. (Papier-Ztg. **58**. 232—33. Zellstoff u. Papier **13**. 157—58. Wbl. Papierfabrikat. **64**. 159. Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 201—02. 1933.) FRIEDEMANN.

Adoni Yogananda Swamy und **Frank W. Bailey**, *Einige auf die Bestimmung der α-Cellulose bezügliche Faktoren.* Zweck der Arbeit ist Vereinheitlichung u. Kritik der vielen Methoden zur *Best. der α-Cellulose* in Holzzellstoffen. Vff. halten diejenige des amerikan. BUREAU OF STANDARDS für die beste u. geben eine genaue Beschreibung ihrer Arbeitsweise. Die Genauigkeit der Methode wurde durch eine Reihe von Verss. mit rund 0,15% Fehler festgestellt. Der Einfluß der Luftkohlensäure wurde als ganz unerheblich erkannt, das gleiche gilt für den Sauerstoff. Für die Best. der α-Cellulose ein vorgetrocknetes Muster zu verwenden, ist falsch, da beim Trocknen ein Abbau der Cellulose eintritt, der hauptsächlich durch den Luftsauerstoff verursacht wird u. die Nichtcellulosen hauptsächlich — aber nicht allein! — angreift. Verbleichte Stoffe unterliegen dem Abbau durch Hitze am meisten. Der Abfall des α-Geh. beim künstlichen Altern, d. h. Erhitzen in Luft, ist ein gutes Kriterium für die Dauerhaftigkeit der aus den Stoffen herzustellenden Papiere. Bemerkungen über den prakt. Wert der α-Cellulosebest. (Wld. Paper Trade Rev. **99**. 1534—38. 1576—78. 1614—18. 1651—54. 1692—97. Paper Maker Brit. Paper Trade J. **85**. Trans. 119—25. FRIEDEMANN.

—, *Aufschlußgradbestimmung von Zellstoffen.* Bemerkungen zur prakt. Ausführung der SIEBERschen *Chlorverbrauchszahl.* (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 377—78. 3/6. 1933.) FRIEDEMANN.

Harry Hintze, Paterson, New Jersey, Amerika, *Verfahren zum Erschweren von Natur- und Kunstseide*, dad. gek., daß man zunächst in 2 oder 3 Zügen in üblicher Weise unter Auswaschen mit Zinnphosphat erschwert (Rendite 20—35%), dann ein Bleisalzbad ($PbCl_2$ 6° Bé) mit einem Geh. an 15% 10-n. $CH_3COONa \cdot 3H_2O$-Lsg., 10% Phosphorsäure konz. u. 5% *Isopropylnaphthalindisulfonsäure* folgen läßt (Behandlungsdauer ½ Stde. bei 65°), mit 10%ig. Ammoncarbonatlsg. fixiert u. schließlich durch Nachbehandeln mit Wasserglaslsg. u. Seifen fertigmacht. Eine gleichmäßigere Aufnahme der Bleiverbb. durch die Seide wird erzielt, wenn dem Bleisalzbad, dessen Säuregeh. dann vermindert sein kann, eine Behandlung des Gewebes mit Na-Acetat-, Ameisensäure- oder Monochloressigsäurelsg., die Isopropylnaphthalindisulfonsäure enthalten kann, vorangeht. Man erhält eine um 25—60% höhere Erschwerung. Stückware läßt sich auf dem Jigger erschweren. (**A. P. 1 902 777** vom 22/4. 1932, ausg. 21/3. 1933.) SCHMALZ.

Harry Hintze, Paterson, New Jersey, *Verfahren zum Erschweren von Natur- und Kunstseide.* Man behandelt in üblicher Weise in 2—4 Zügen unter Auswaschen mit Zinnphosphat erschwerte Seide ½ Stde. bei 65° mit einer Lsg., die 5% vom Seidengewicht an Ameisen- oder Monochloressigsäure enthält. Darauf läßt man ein Bleisalzbad ($PbCl_2$ 1—5% Bé, zweckmäßig mit einem Geh. an 10-n. Thiosulfatlsg.) während 1 Stde. bei 71° folgen u. hydrolysiert das von der Faser aufgenommene Bleisalz durch Waschen mit W. von 6 bis 9° Härte. Schließlich behandelt man mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. von 6° Bé, NH_3-, Na_2HPO_4- oder Na_3PO_4-Lsg. 1 Stde. bei 18° nach u. macht durch Waschen mit weichem W., Wasserglasbehandlung u. Seifen fertig. Man erreicht eine um 25—65% höhere Erschwerung, berechnet auf das zinnerschwerte Ausgangsmaterial. (**A. P. 1 902 778** vom 13/5. 1932, ausg. 21/3. 1933.) SCHMALZ.

Maywood Chemical Works, Maywood, New Jersey, übert. von: **Friedrich Wilhelm Weber**, Hackensack, und **Eugene Schaefer**, Englewood, New Jersey, *Beschweren von Kunstseide aus Celluloseestern.* Die Kunstseide wird in eine Lsg. von *bas. Zinn- und Zinkchlorid*, die man z. B. durch Zugabe von $ZnCO_3$ zu einer Lsg. von $SnCl_4$ erhalten kann, getaucht, der Überschuß der Lsg. mechanisch entfernt, die Seide mit W. gewaschen u. hierauf mit einer Lsg. von *Dinatriumphosphat* oder eines anderen, eine unl. Sn- u. Zn-Verb. bildenden Salzes behandelt. (**A. P. 1 906 206** vom 3/7. 1931, ausg. 25/4. 1933.) BEIERSDORF.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **Herbert Platt**, Cumberland, Maryland, *Behandlung von Stoffen aus Cellulosederivaten.* Um Geweben aus organ. Celluloseestern, wie Celluloseacetat, -formiat, -propionat u. -butyrat eine gewisse Steifheit zu verleihen, behandelt man sie mit starker — 40—80%ig. — H_2SO_4. Den Grad der Steifheit kann man durch vorherige partielle Verseifung modifizieren; je stärker verseift wird, desto weniger steif wird das Gewebe. Besondere Effekte erhält man, wenn man das Gewebe nur an bestimmten Stellen partiell verseift. Das Verf. ist auch zum Steifen von Borsten geeignet. (**A. P. 1 903 290** vom 16/4. 1929, ausg. 4/4. 1933.) Beiersdorf.

Ralph H. Mc Kee, Jersey City, und **Earle H. Morse**, Nutley, New Jersey, *Behandlung von pflanzlichen Fasern.* Um pflanzlichen Fasern, z. B. *Jutefasern*, die Eigg. von Wollfasern zu verleihen, behandelt man sie zunächst etwa 2 Stdn. mit einer sd. Lsg. von *Trinatriumphosphat*, dann etwa 1 Stde. in einer sd. Lsg. *Natriumbisulfit*, hierauf mit einer etwa 18%ig. *Natronlauge*, dann zwecks Bleichens mit sehr verd. *HCl* u. nimmt schließlich noch eine Nachbleichung mit verd. *$KMnO_4$-Lsg.* vor. Zwischen jeder Operation wird mit W. ausgewaschen. (**A. P. 1 903 828** vom 26/9. 1929, ausg. 18/4. 1933.) Beiersdorf.

Sonti Kamesam, Dehra Dun, Indien, *Konservierungsmittel für Holz*, bestehend aus *H_3AsO_4* oder deren Alkali-, Erdalkali- oder sonstigen wasserlöslichen Salzen im Gemisch mit *Tannin* oder in W. l. Tannaten oder Substanzen, die Tannin enthalten, gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Konservierungs-, Flammenschutz-, Eisenschutz- usw. -mitteln. Z. B. imprägniert man Holz mit 1% H_3AsO_4 u. 1% Tannin. Dieses vermindert die Auslaugung der H_3AsO_4 (**Ind. P. 18 720/1932** vom 10/2. 1932, ausg. 27/5. 1932.) Sarre.

Heinrich Trage, Wien, *Konservieren von in Erde stehenden Hölzern* mit Hilfe von in W. l., pilzfeindlichen Tränkungsmitteln, die durch Bandagen auf dem Holz festgehalten werden, dad. gek., daß der Tränkungsstoff in Form eines wasser- oder ölhaltigen Breies ohne Trennwand zwischen dem Brei u. dem Holz in geschlossenem Imprägniermantel verwendet wird, wobei die Bandage auch an den Rändern völlig wasserdicht ist. — Als Tränkungsstoff verwendet man z. B. eine Mischung aus 20% *Dinitrophenolnatrium*, 73% NaF, 2% Beize zur Erhöhung der Netzfähigkeit des Holzes u. 5% Kieselgur. Bei Hölzern in sumpfigem Gebiet verwendet man eine ölige Mischung, z. B. mit Kreosot- oder Paraffinöl. (**Oe. P. 133 149** vom 22/1. 1931, ausg. 10/5. 1933.) Sarre.

Victor Scholz, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von gummielastischen bis lederzähen Massen*, 1. dad. gek., daß man die gemäß D. R. P. 533 451 (C. **1931**. II. 4096) hergestellten festen, kältebeständigen, unl. *Linoxyn*arten mit einer dicken, zähen Lsg. von *Celluloid* oder *Nitrocellulose* in einer kühlbaren Knetmaschine oder Vakuumknetmaschine so lange knetet, bis ein einheitlicher, völlig homogener, transparenter, durchsichtiger, l. u. kältebeständiger Körper entstanden u. das Lösungsm. verdampft, bzw. verdunstet ist, worauf der neue Körper zwischen Walzwerken ausgewalzt werden kann. — 2. dad. gek., daß man dem neuen Körper Füllstoffe, Farbstoffe, Geruchstoffe zusetzt, um ihn seinen besonderen Verwendungszwecken anzupassen. (**D. R. P. 572 123** Kl. 39 b vom 1/1. 1926, ausg. 15/3. 1933.) Engeroff.

Victor Scholz, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von gummielastischen bis lederzähen Massen* aus den festen Muttersubstanzen der *Linoleum*industrie, d. h. aus Walton- u. Taylorlinoxynen u. *Nitrocellulose* oder *Celluloid*, 1. dad. gek., daß man das feste *Linoxyn* mit Nitrocellulose- oder Celluloidlsgg. bzw. -quellungen in einer Knetmaschine knetet, bis ein homogener Schleim entstanden ist, u. danach unter Verwendung von indirekter Kühlung weiterknetet, bis das Lösungs- bzw. Quellmittel verdampft oder verdunstet ist, u. schließlich das Prod. einer Druckbehandlung zwischen Walzen unterzieht, wobei ein transparenter, je nach dem Mischungsverhältnis gummielast. bis lederzäher, in frischem Zustande l. Körper entsteht. — 2. dad. gek., daß man der M. Füllstoffe, Farbstoffe, Geruchstoffe, Stabilisatoren usw. zusetzt. (**D. R. P. 573 782** Kl. 39 b vom 31/12. 1925, ausg. 20/4. 1933.) Engeroff.

Jean de Granville, Frankreich, *Herstellung einer plastischen Masse.* Man vermischt Holzmehl oder celluloschaltige Abfälle, wie Altpapier, das mit Natronlauge behandelt, gewaschen, getrocknet u. zerkleinert worden ist, mit $^1/_2$ Mol. verd. H_2SO_4, 5 Moll. verd. HCl, einem Koll., vorzugsweise dem Gel eines Kohlenhydrats u. mit CaO oder $Ca(OH)_2$, setzt dem Gemisch noch 0,5—1% feingepulvertes Al als Katalysator zu u. preßt die M. in Formen, wobei unter Selbsterwärmung im Verlauf von Stunden die M. zu festen

Formkörpern abbindet. Hierbei soll sich Zinkhydroxydchlorsulfat u. Ca-Pectinat bilden (?). (F. P. **726 840** vom 24/1. 1931, ausg. 3/6. 1932.) SARRE.

Alexander Hugh Dewar, Blackheath Park, England, *Herstellung von Bodenbelagstoffen.* Man stellt zunächst durch Mischen von *trocknendem Öl, Harz, Holzmehl* u. *Kork* eine gewöhnliche Linoleummasse her, vermahlt sie fein u. bläst sie in noch w. Zustand mit Luft, um eine gute Vorreifung zu erzielen. Das so vorgereifte Material wird dann mit einem *Celluloseester*, wie *Cellulosenitrat* oder *-acetat*, u. einem Plastizierungsmittel, wie *Trikresylphosphat*, gemischt u. h. unter Druck geformt. (A. P. **1 906 224** vom 11/5. 1931, ausg. 2/5. 1933. E. Prior. 6/1. 1931.) BEIERSDORF.

Felix Hoffmann, Berlin-Adlershof, *Fußböden oder Beläge*, bestehend aus zerkleinertem, völlig entsäuertem Kork, dessen Teile durch ein hydraul. Bindemittel als Gerippe verbunden sind. — Der völlig entsäuerte Kork bewahrt auch nach dem Entsäuern seine Elastizität bis zu einem gewissen Grade. Der Belag ist also elast. u. außerdem günstig in bezug auf Wärme- u. Schallisolierung. (D. R. P. **563 605** Kl. 80b vom 11/11. 1931, ausg. 17/6. 1933.) HEINRICHS.

Thollon, Delaunay, Mantout & Foucault (Soc. à responsabilité limitée), Frankreich, *Herstellung von mattem Wachstuch.* Statt mit dem üblichen Glanzlack überzieht man das Wachstuch mit einem Mattlack, der aus 15% *Leinöl*, 15% *Holzöl*, je 5% *Kalk- u. Kobaltresinat*, 2% *Aluminiumpalmitat* u. 63% *Lösungsm.* (Terpentinöl) besteht. (F. P. **742 603** vom 17/12. 1931, ausg. 13/3. 1933.) BEIERSDORF.

Felix Alexander Mayer, Graz, *Hygienische Fußbekleidung.* Strümpfe, Socken u. zur Innenauskleidung von Schuhen bestimmte Gewebe, Einlege- oder Brandsohlen, werden nach dem *Metallspritzverfahren* mit feinen, bakterizid wirkenden *Überzügen* aus Zink, Silber, Kupfer oder Aluminium versehen. (Oe. P. **132 158** vom 26/11. 1931, ausg. 10/3. 1933.) SCHMALZ.

Robert Horn, Spanien, *Herstellung von Steifkappen für Schuhwerk.* Man imprägniert Filz, Gewebe o. dgl. mit einer *Celluloidlsg.*, läßt trocknen u. zerschneidet die steif gewordenen Stoffe in passende Stücke. Diese bringt man dann in einen geschlossenen Behältor u. setzt sie darin der Einw. von Lösungsm.-Dämpfen, z. B. von *Äthylacetat*, aus, wodurch die Stücke die für die Montierung erforderliche Geschmeidigkeit erlangen. (F. P. **743 371** vom 27/9. 1932, ausg. 30/3. 1933. Span. Prior. 24/10. 1931.) BEIERSDORF.

Purity Fibre Products Corp., Pennsylvania, *Herstellung von Kochgeräten aus Faserstoffplatten.* Man imprägniert die Faserstoffplatten mit einer Lsg. von *Natriumsulfat, Borax* u. *Natriumsilicat*, gibt ihnen die gewünschte Form u. bringt auf die Innenseite — gegebenenfalls auch außen — einen aus *Titandioxyd, Natriumsilicat, Tricalciumphosphat* u. einem *pflanzlichen Bindemittel* bestehenden Überzug. (E. P. **388 397** vom 11/8. 1931, ausg. 23/3. 1933.) BEIERSDORF.

American Brake Materials Corp., New York, übert. von: **William A. Blume**, Detroit, V. St. A., *Reibungskörper*, insbesondere Bremskörper, bestehend aus in Formen gepreßten Gemischen von Asbest, fein zerteiltem Pyrobitumen, Kautschukkitt u. einem trocknenden Öl. — Zur Herst. der Bremskörper vermischt man z. B. 50 bis 75 (Gewichts-%) kurze Asbestfasern mit 12—20 fein zerkleinerter bituminöser Kohle. Ferner vermischt man 8—15 gekochtes Leinöl mit 12—30 hartem Kautschukkitt, der aus 1 Teil S, 3 Kautschuk, 6 A. u. 100 CS_2 besteht. Die beiden Gemenge werden innig ineinander verarbeitet, die M. geformt, z. B. zu fortlaufenden Bändern u. die Formstücke ohne Druck zunächst bei 125—200° F u. dann bei 250—350° F gebacken. Die erhaltenen Körper sind sehr elast. (A. P. **1 866 287** vom 2/10. 1929, ausg. 5/7. 1932.) SARRE.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Hans Stach, *Beiträge zur Kenntnis der Entstehung und chemischen Struktur der Glanzbraunkohlen.* III. Mitt. *über Glanzbraunkohlen.* (II. vgl. C. **1933**. I. 1547.) Für die auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Alkali bisher unterschiedenen drei Gruppen von Weich- u. Pechbraunkohlen: die Huminsäuren, die Huminen u. die Restkohle wird nachgewiesen, daß sich der Übergang der 1. Gruppe in die beiden anderen nicht durch Anhydrisierungs- bzw. Decarboxylierungsprozesse vollzieht, sondern auf Grund kolloidchem. Alterungsvorgänge am Huminsäuregel. Der saure Charakter der Substanzen bleibt bei der Umbldg. erhalten; chem. Konst. u. Elementarzus. zeigen oft weitgehende Übereinstimmung. Deshalb wird vorgeschlagen, die

Substanzen der drei Gruppen als α-, β- bzw. γ-Huminsäuren zu bezeichnen. Da die Humussubstanz junger Pechbraunkohlen in der chem. Konst. u. der Elementarzus. mit mitteldeutschen u. böhm. Braunkohlen übereinstimmt, kann der Glanz einer Braunkohle nicht als Maßstab für ihren Inkohlungsgrad gelten. Die Bldg. der Pechbraunkohlen aus Weichbraunkohlen ist gemäß der früheren Mitt. ein kolloidchem. Vorgang, der nicht an höhere Tempp. gebunden ist, sondern durch den Druck sich faltender Gebirge bewirkt wird. Der Druck führt zu einem vorübergehenden Übergang in eine plast. M., ähnlich den Fließbriketten aus zu feuchter Kohle; je höher der Druck, umso stärker die „Verflüssigung" u. die damit verbundene Homogenisierung des Kohleflözes u. umso fester u. glänzender das Endprod. (Brennstoff-Chem. **14.** 201—07. 1/6. 1933. Freiberg i. Sa.) SCHUSTER.

Gg. Agde und **Gg. Gölz**, *Untersuchungen über die Selbstentzündlichkeit von Braunkohlen.* 1. Mitt. Zur Ermittlung der Ursachen der Selbstentzündlichkeit von Rohbraunkohlen wurden von drei Kohlen Capillaritätsunterss. nach der Resorptionsmethode von SIMEK-KASSLER durchgeführt. Ähnliche Verschiedenheiten wie diese Resorptionskurven der einzelnen Kohlen zeigten die Zeit—Temp.-Kurven bei der O_2-Adsorption der gleichen Kohlenproben im Vakuum in einer neuartigen durchsichtigen Apparatur. Ferner waren bei den Zündpunkten der Kohlen u. bei den Tempp., bei denen durch Erhitzung die Gasentw. einsetzte, gleichsinnige Unterschiede festzustellen. Die Entzündung der Kohlen geht von einzelnen Stellen aus, die Initialzündstellen genannt werden. (Braunkohle **32.** 386—90. 17/6. 1933. Darmstadt, Techn. Hochsch.) BENTHIN.

Kirst, *Beitrag zur Kenntnis und Bekämpfung von Braunkohlenstaubexplosionen.* Die zu Luft als Trägergas von Braunkohlenstaubaufwirbelungen zur Verhütung von Verpuffungen mindestens zuzuführende Menge CO_2 beträgt bei 17,3% O_2 im Endgas 3,2% CO_2. Bei Erhöhung des anteiligen O_2-Geh. auf 18,3% steigt die notwendige Menge CO_2 auf 13%, bei weiterer Erhöhung des O_2-Geh. läßt sich die Verpuffung nicht mehr verhindern. Mit CO_2 geschwängerte Luft-Kohlenstaubaufwirbelungen vermögen die Explosionswelle zu hemmen, wie Vers.-Reihen unter vielfach variierten Bedingungen erkennen lassen. Beschreibung einer Vers.-Anordnung, bei der durch Ventile die durch die Explosionswelle ausgel. werden, CO_2 in den Fortpflanzungsweg der Flamme eintritt u. diese löscht. (Braunkohle **32.** 305—09. 13/5. 1933. Berlin.) BENTHIN.

Ulrich Schneider, *Prüfung von Elektrofiltern in Braunkohlenbrikettfabriken.* (Braunkohle **32.** 417—23. 30/6. 1933. Grube Marga [N. L.].) BENTHIN.

Franz Fischer, **Kurt Peters** und **Werner Cremer**, *Über das Steinkohlenbitumen und über die Umwandlung von Steinkohlen in Pseudobitumen durch Hydrierung.* II. Mitt. *über μ-Kohlen.* (I. vgl. C. **1932.** II. 3331.) Neue Methoden der Trennung des Kohlenbitumens in Fest- u. Ölbitumen: Versetzen der Bitumenlsg. mit gereinigter Kieselgur 1 : 1, Abdest. des Lösungsm. u. Extraktion oder Vakuumdest. des Bitumens aus dem Gemisch mit Kieselgur. Bitumenanreicherung von Fett- u. Magerkohlen durch Druckhydrierung (bis 240 at H_2) der in Bzl. suspendierten μ-Kohlen bei Tempp. von 200° aufwärts. Molybdänoxyd begünstigt katalyt. die Umwandlung der Kohlen in das sogenannte Pseudobitumen. Die Hydriertemp. liegt umso höher, je weniger flüchtige Bestandteile die ursprünglichen Kohlen enthalten. Mit der Bitumenanreicherung werden die kokenden Eigg. der Kohlen erhöht. Der Abbau durch hydrierende Depolymerisation führt stufenweise von den Magerkohlen bis schließlich zum Ölbitumen. (Brennstoff-Chem. **14.** 181—84. 15/5. 1933. Mülheim-Ruhr.) SCHUSTER.

Franz Fischer, **Kurt Peters** und **Werner Cremer**, *Über die Bildung krystallisierter Oxydationsprodukte beim Erhitzen von Brennstoffen im Luftstrom.* III. Mitt. *über μ-Kohlen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Sehr langsames Erhitzen von μ-Kohlen im Luftstrom (auf 400° in 8 Wochen) liefert zwischen 225 u. 350° Sublimation farbloser, nadelförmiger u. schwach gelber, körniger Krystalle, die in NH_3 ll. sind. Es handelt sich um ein Gemisch verschiedener Benzolcarbonsäuren, von denen bisher nur die o-Phthalsäure nachgewiesen wurde. Die oxydierten Rückstandskohlen geben an Lösungsmm. nur noch geringe Bitumenmengen ab, sie sind größtenteils in NH_3 l., Ansäuern gibt Ausfällungen ähnlich den Huminsäuren. Analog den Steinkohlen verhalten sich Braunkohlen, Halbkokse u. Holzkohlen; eine Ausnahme bilden sehr hocherhitzte (stark „gealterte") feste Brennstoffe. Bei der therm. Zers. der oxydierten Kohlen werden CO u. CO_2 abgegeben. Die Brennstoffe binden also den Sauerstoff chem. unter Bldg. carbonyl- u. carboxylhaltiger Verbb. (Brennstoff-Chem. **14.** 184—87. 15/5. 1933. Mülheim-Ruhr.) SCHUSTER.

E. M. Myers, *Die Aufbereitung der Steinkohle.* Nach Angabe einer Formel über den Wert einer aufbereiteten Kohle bespricht Vf. die subjektiven Einflüsse bei der Ausklaubung der Kohlen von Hand. Die Grenze, bis zu der die mechan. Aufbereitung einer Kohle durchgeführt wird, ist durch die Wirtschaftlichkeit der Anlage selbst bestimmt. Die Grundlage der gesamten Aufbereitung ist eine unbedingt sichere u. exakt durchgeführte Probenahme u. Analyse. Ferner werden Flotation, Kohlenwaschprozeß, Entstaubung u. mechan. Trennung der Kohle in ihre petrograph. Bestandteile, Vitrain, Clarain, Durain u. Fusain, beschrieben. Als wichtig für die Verwendung der Kohle zu bestimmten Zwecken ist auch die Mischung verschiedener Kohlen anzusehen. (Chem. Engng. Min. Rev. **25**. 261—64. 5/5. 1933.) BENTHIN.

John W. Romig, *Gasgenerator-Wärmebilanz.* Ausführliche Berechnung der einzelnen Posten der Nutz- u. Abwärme von Generatoren. (Amer. Gas J. **138**. Nr. 5. 17—20. Mai 1933.) SCHUSTER.

J. A. Perry, *Das Gum-Problem im Verteilungsnetz.* Allgemeine Ausführungen über die Gumbldg., die Entfernung u. Best. des als Ursache erkannten NO-Geh. im Gas. Verwendung neuer Absperrgeräte. (Amer. Gas Ass. Monthly **15**. 217—19. Mai 1933.) SCHUSTER.

A. Engelhardt und **H. Rüping**, *Die Verbesserung der Reinheit des Leuchtgases durch die Benzolgewinnung mittels Aktivkohle.* Unters. der Gasreinigungswrkg. der Bzl.-Gewinnungsverff. an einer 50000-cbm-Waschölanlage u. einer parallel geschalteten Vers.-Aktivkohleanlage; bei dieser lagen die Trockenreiniger vor, bei jener hinter der Bzl.-Abscheidungsapparatur. Durch die stärkere Adsorptionsintensität der Aktivkohle nahm der Geh. an organ. Gasschwefel, an Blausäure u. Naphthalin stärker ab als bei der Waschölanlage. Die Gasreinigungswrkg. wurde durch die Analyse des gewonnenen Bzl. bestätigt. Die Beobachtungen wurden an einer Aktivkohleanlage (T-Kohle Bayer) der GAS LIGHT & COKE COMP., London-Beckton, mit einer Tageskapazität von 2,1 Millionen cbm Gas, entsprechend 80 t Bzl., wiederholt. Außerdem zeigte sich dort, daß auch etwaige NH_3-Reste des Gases von der Kohle restlos aufgenommen werden, was sich auf den Betrieb einer vorhandenen Gastrocknungsanlage (Waschen mit $CaCl_2$-Lsg.) günstig auswirkte. Naphthalin wird selbst bei 40 g/100 cbm restlos entfernt. Das Bzl. war reicher an ungesätt. KW-stoffen als Waschölbzl. (günstige Antiklopfwrkg.), enthielt aber weniger Phenole u. Pyridin (Stabilisierung). Trotz höherem Geh. an Gesamtschwefel fehlte akt. S völlig. Hinweis auf die Möglichkeit der quantitativen Best. von Naphthalin, Thiophen u. CS_2 im Gas durch gemeinschaftliche Adsorption mit Aktivkohle u. Unters. des gewonnenen Bzl. (Gas- u. Wasserfach **76**. 478—84. 17/6. 1933. Frankfurt a. M.) SCHUSTER.

W. Klempt, *Die Gewinnung typgemäßen Ammonsulfats im Sättigerbetrieb.* Das Absinken der durchschnittlichen Korngröße des Salzes hat seinen Grund im Eisengeh. des Bades bzw. des Salzes. Das an einer Krystallfläche bevorzugt adsorbierte Eisen beeinflußt das Wachstum u. führt zu immer kleineren Krystallnadeln, die mit abnehmender Korngröße infolge der Oberflächenvergrößerung steigende Eisenmengen aufnehmen, während der Eisengeh. der Sättigerlauge angenähert konstant bleibt. Für die Erzielung typgemäßen Salzes ist ein Eisengeh. von 10 mg/100 g Salz u. 0,5—1 g/l Lauge zulässig. Um die Lauge u. damit das Salz auf dem erwünschten Eisengeh. zu halten, kann man entweder kontinuierlich einen Teil der Lauge von Eisen befreien (durch $NH_3 + H_2S$) oder period. den ganzen Sättigerinhalt nach Erreichen eines Höchstgeh. von 2,5—3 g Fe/l. Auf diese Weise läßt sich die Dauer einer Betriebsperiode von 5 bis 6 Tagen auf 20—25 Tage erhöhen, falls nicht durch Verwendung entsprechender Säure der Eisengeh. dauernd unter der zulässigen Grenze gehalten werden kann. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **4**. 191—202. April 1933. Dortmund-Eving.) SCHUSTER.

W. Gluud, **W. Klempt** und **H. Hill**, *Über den Reaktionsmechanismus der Thiosulfatzersetzung mit Schwefelsäure.* Die Gesamtrk.:

$$3\,(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3\,(NH_4)_2SO_4 + 4\,S + H_2O$$

läßt sich in die beiden Stufen:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2S_2O_3 \quad \text{u.} \quad H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S$$

zerlegen. Die zweite Stufe wird durch den Überschuß an Thiosulfat erleichtert, das einerseits das Gleichgewicht verschiebt, andererseits das SO_2 aufnimmt nach:

$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 + SO_2 = 2\,(NH_4)_2SO_4 + 3\,S.$$

Dieser Vorgang ist keine Ionenrk., erfolgt allmählich u. wird durch Temp.-Steige-

rung (Verss. bei 20, 50 u. 100°) erheblich beschleunigt. Ein Überschuß von 3—5% H_2SO_4 begünstigt den vollständigen Ablauf. Soll die Gesamtrk. nach:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O$$

erfolgen, dann muß das SO_2 möglichst rasch u. vollständig aus der Lsg. entfernt werden (z. B. Thiosulfat zur h. Säure tropfen u. SO_2 mit Luftstrom abführen). Nebenrkk. liefern aber Wasserstoffpersulfid u. H_2S. Dieser führt über: $H_2S + SO_2 = H_2O + SO + S$ zu Polythionsäuren (aus SO), deren Zerfall S, SO_2 u. freie H_2SO_4 gibt. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] 4. 203—09. April 1933. Dortmund-Eving.) SCHUSTER.

Ryonosuke Abe, *Über die thermische Reaktion und die Hydrierung der Kohle.* Fushunkohle wird unter Hochdruckbedingungen mit N_2 bzw. H_2 behandelt (vgl. C. **1932**. II. 1993). In N_2-Atmosphäre beginnt die Zers. bei 350°. Zunächst entsteht wenig H_2, der bei höheren Tempp. infolge Hydrierung aufgezehrt wird. Die zunächst gebildeten fl. Prodd. gehen bei 500° in Koks über. In H_2-Atmosphäre werden bei 400 bis 450° 35% der Kohle in Öl umgewandelt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 503B—507B. 1932. Zentrallab. S. M. E. G.) WINNACKER.

Hermann Suida und **Hans Pöll**, *Untersuchung österreichischer Erdöle.* Die chem. u. physikal. Konstanten von Gösting-, Baumgarten- u. Urmansau-Rohöl sind angegeben. (Petroleum **29**. Nr. 22. 9—10. 1/6. 1933.) K. O. MÜLLER.

Ludwig Rosenstein, *Die Wiedergewinnung von Schwefelwasserstoff aus Erdölraffinerie-Gasen.* Nach krit. Betrachtung aller bisherigen H_2S-Absorptionsmittel, ihrer Verwendbarkeit u. Wirtschaftlichkeit, beschreibt Vf. die Eigg. des Kaliumphosphats als Absorptionsagens für H_2S. Die Rk. ist umkehrbar bei höherer Temp., so daß der H_2S wieder quantitativ gewonnen wird. $K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KHS \longrightarrow 2\,KHS = K_2S + H_2S$. Es wird ein Diagramm angegeben, mit dessen Hilfe die Maximal-Absorptionsfähigkeit bei 25° errechnet werden kann. Beschreibung von Vers.-Ergebnissen u. der Arbeitsweise im Original. (Petroleum **29**. Nr. 24. 4—6. 14/6. 1933.) K. O. MÜLLER.

Arch L. Foster, *Fortschrittsbericht über Raffinationsforschung auf der A.P.I.-Tagung.* Zusammenfassender Bericht über auf der A. P. I.-Tagung gehaltene Vorträge über Entparaffinierung, Spaltung u. Dieseltreiböle. (Nat. Petrol. News **25**. Nr. 21. 21—26. 24/5. 1933.) K. O. MÜLLER.

E. J. Le Roi und **H. W. Ferguson**, *Ein einmaliger Durchsatz ergibt bessere Resultate bei der Aromatisierung von Benzinen.* Genaue Betriebsbeschreibung u. Arbeitsweise der HUMBLE OIL AND REFINING Co. in Baytown (Tex.). Sowohl straight-run Destillate als auch Spaltbenzine werden zwecks Erhöhung der Octanzahl bei hoher Temp. mit großer Geschwindigkeit unter hohem Druck durch eine Spaltanlage geschickt. Schemat. Darst. der Betriebsanlage, sowie Wiedergabe der Vers.-Resultate auf Diagrammen u. Tabellen im Original. (Nat. Petrol. News **25**. Nr. 20. 120—24. 17/5. 1933.) K. O. MÜLLER.

Oscar C. Bridgeman und **Dale Querfeld**, *Die Löslichkeit von Äthylalkohol in Benzin.* (Vgl. C. **1933**. II. 312.) Vff. bestimmen die krit. Lösungstemp. einer A.-Bzn.-Mischung durch Tiefkühlen von 15 ccm der Mischung in einem mit Luftmantel versehenen Glasgefäß, das ausgerüstet mit Thermometer u. Rührer in ein mit fl. Luft oder sonstigen tiefgekühlten Fl. gefüllten Dewar-Gefäß eingehängt ist. Das Temp.-Gefälle beträgt 2° pro Min. Der Punkt, an dem eine plötzliche Trübung eintritt, ist die krit. Lösungstemp. Resultate der Vergleichsverss. mit den verschiedensten Mischungsverhältnissen von Bzn., A. u. H_2O sind tabellar. angegeben. Bei straight-run Kraftstoffen mit gleicher Verdampfbarkeit schwanken die krit. Lösungstempp. nur sehr wenig. Auch ist in diesen Fällen die Provenienz der Ausgangsrohöle ohne Einfluß. Spaltbenzine hingegen zeigen eine viel niedrigere Lösungstemp. als straight-run Benzine, selbst bei gleicher Verdampfbarkeit. Eine Erhöhung der Verdampfbarkeit am niedrigen Ende der Siedekurve rief eine beträchtliche Wrkg. hervor, eine 10%ig. Zugabe von Pentan zum Kraftstoff erniedrigte die krit. Lösungstemp. im Durchschnitt um 4°. Mit Ausnahme der Spaltbenzine fanden Vff. keinen der untersuchten Kraftstoffe, der eine genügend geringe krit. Lösungstemp. besaß, um prakt. Verss. bei Gefrierpunktstemp. mit Alkoholzumischungen bis 50% durchzuführen, wenn sie nicht absol. A., also einen völlig wasserfreien A. verwendeten. Unter diesen Arbeitsbedingungen waren Lösungsvermittler erforderlich. Durch Zusatz geringer Mengen aromat. KW-stoffe u. anderer Substanzen kann erfolgreich die krit. Lösungstemp. heruntergesetzt werden. Literaturüberblick am Ende der Arbeit. (Ind. Engng. Chem. **25**. 523—25. Mai 1933.) K. O. MÜLLER.

T. H. Rogers und **Vandeveer Voorhees**, *Harzbildung in Kraftstoffen.* II. *Die Kontrolle der Harzbildung in Benzinen durch Antioxydationsmittel.* (I. vgl. C. **1933.** I 3840.) Die Verwendung von Antioxydationsmitteln stellt nach Ansicht der Vf. eine besonders brauchbare Methode dar, um in Spaltbenzinen die Harzbldg. zu verhindern. Die antioxydierende Wirksamkeit einer Anzahl von Verbb. wurde von Vff. nach der VOORHEES-Methode geprüft u. es wurde gefunden, daß ein Anwachsen der Induktionsperiode direkt proportional der Konz. der Antioxydationsmittel ist. Aus der Feststellung heraus, daß oxydierbare Verbb., die wirkungsvollsten Alterungsschutzmittel darstellen, fanden Vff., daß monosubstituierte p-Aminophenole besonders wirksam sind. So zeigt *p-Benzylaminophenol* gegenüber den bisher als Alterungsschutzmittel (α-Naphthol u. Polyphenole) vorgeschlagenen Verbb. besondere Vorteile, da es mehr als zweimal so löslich in Bzn. ist als in H_2O u. farbbeständig ist, im allgemeinen sogar die Farbstabilität der Kraftstoffe vergrößert. Vergleichsverss. mit zahlreichen Alterungsschutzmitteln wie *Anilin, Phenol, o-Kresol, p-Kresol, β-Naphthol, 1,5-Dioxynaphthalin, α-Naphthylamin, Hydrochinon, Hexylresorcin, p-Phenylendiamin, Pyrogallol, p-Nitrophenol, p-Nitrosophenol, p-Cyclohexylphenol, 4,4'-Dioxybiphenyl, Butylkresol, Resorcinmonomethyläther, Butylguajakol, Pyrogalloldimethyläther, Diphenylnitrosoamin, Diphenylamin, p-Aminomonomethylanilin, p-Aminodimethylanilin, Acetyl-p-phenylendiamin, Dibenzal-p-phenylendiamin, Di-β-naphthylamin, Benzidin, Anthracen, Phenanthren, Aldol-α-naphthylamin, Phenylhydrazin, Hydrazobenzol, p,p'-Diaminohydrazobenzol, p-Oxyazobenzol, S, Äthylmercaptan, p-Thiokresol, o-Thiodiphenylamin, Benzaldehyd, Nicotin, Brucin* usw. sowie die verschiedensten p-Aminophenole, die besonders wirkungsvoll gefunden wurden. (Ind. Engng. Chem. **25.** 520—23. Mai 1933.) K. O. MÜ.

T. B. Leech, *Die Übernahme des Fraktionierkessels in die Stabilisierungsanlage eines Absorptionsbetriebs.* Um Pentan u. die höheren KW-stoffe im Motortreibstoff zu belassen, aber Butan möglichst zu entfernen, um den Dampfdruck nicht unnötig zu steigern, beschreibt Vf. die Arbeitsweise eines Absorptionsbetriebes für Naturgase in dem derart gearbeitet wird, daß nach Entfernung des größten Teiles des Butans ein Kraftstoff vorlag, der mit straight-run Benzin oder Spaltbenzin in jedem Verhältnis mischbar ist. (Petrol. Engr. **4.** Nr. 8. 22—23. Mai 1933.) K. O. MÜLLER.

H. V. Beck, *Über den Mechanismus der Explosion.* In dem Maschinenlaboratorium der Universität Oklahoma wurden an einem 30 B-Motor zur Best. der Klopffestigkeit Verss. durchgeführt, um alle Faktoren, wie Brennstoff u. Motorausführung kennen zu lernen, die die Klopfprüfung beeinflussen. Vf. stellt an Hand der Verss. theoret. Betrachtungen über den Verlauf der Verbrennung, Flammenbldg. u. Explosion an. (Petrol. Engr. **4.** Nr. 8. 43—45. Mai 1933.) K. O. MÜLLER.

C. I. Kelly und **H. L. Dunlap**, *Beziehungen zwischen der Molekularfraktion und der absoluten Viscosität von Mineralölmischungen.* Vff. stellen fest, daß EPPERSON u. DUNLAP (C. **1933.** I. 1383) bei der Berechnung der SAYBOLT-Viscosität von Mineralölmischungen ein Rechenfehler unterlaufen ist u. belegen ihre Ansicht durch Literaturstellen. Nach Ansicht der Vff. kann die Regel von KENDALL u. MONROE u. des modifizierten A. S. T. M.-Viscositätsblatt nur ganz allgemein als Annäherungsmethode zur Berechnung der SAYBOLT-Zeiten für Mineralölmischungen herangezogen werden, eine Ansicht, der auch EPPERSON u. DUNLAP beistimmen. (Ind. Engng. Chem. **25.** 592—93. Mai 1933.) K. O. MÜLLER.

W. W. Kraft, *Neues Verfahren zur Gewinnung der schwersten Schmierölfraktionen.* Beschreibung der Arbeitsweise des COUBROUGH-Prozesses der LUMMUS Co., bei dem ein vorher genau festgelegtes Gemisch im Vakuum dest. wird, wobei Heißdampfzylinderöle u. hochwertiger Asphalt gewonnen werden. (Wld. Petrol. **4.** 184—85. Juni 1933.) K. O. MÜLLER.

J. Tausz und **A. Rabl**, *Die Viscositäts-Verdünnungsfunktion von Schmierölen.* (Vgl. C. **1933.** I. 709.) Vff. wollen aus der Beeinflussung der Viscositäten durch Verdünnungsmittel wertvolle Aufschlüsse erhalten, über die zwischen den Molekülen herrschenden Kräfte, die bedingt sind durch die molekularen Kraftfelder. Je kleiner die durch Verdünnung hervorgerufene Änderung der Viscosität eines Öles ist, um so größer werden diese Kräfte sein. — Gegenüberstellung der Gleichung der Vff. derjenigen von ROEGIERS (C. **1932.** I. 3369) u. LEDERER (C. **1933.** I. 1055). Mit Hilfe ihrer Gleichung wollen Vff. für Verdünnungen mit Toluol auf einfachem Weg, ohne Benutzung des Molekulargewichts die Öle in 3 große Gruppen einteilen können u. zwar I. fette Öle, II. H_2-reichere Öle (Paraffine u. Naphthene) u. III. H_2-ärmere Öle (Aromaten) Analysendaten sind tabellar. zusammengestellt im Original wiedergegeben. —

Zum Schluß geben Vff. zusammenfassende Betrachtungen der verschiedenen Viscositätsgleichungen. (Petroleum **29**. Nr. 24. 1—3. 14/6. 1933.) K. O. MÜLLER.

Hermann Suida und **Hans Pöll**, *Studie über die Wirkung von Paraflow.* Vff. bestätigen die stockpunkterniedrigende Wrkg. von Paraflow u. stellten weiter fest, daß der Effekt von Paraflow von Öl zu Öl verschieden ist. Paraffinbas. Schmieröle, die techn. entparaffiniert sind, erleiden bei einem Paraflowzusatz von 0,2—0,3% eine Stockpunkterniedrigung von > —8°. Schwach entparaffinierte Schmieröle scheiden vor Erreichung des Stockpunktes nach Paraflow-Zusatz fein krystallines Paraffin aus. Schmieröle aus gemischtbas. Rohölen verhalten sich bei der Paraflow-Behandlung wie paraffinbas. Öle. Asphaltbas. Rohöle, die einen geringen Paraffingeh. besitzen, sind mit Erfolg der Paraflow-Behandlung zu unterziehen, während Schmieröle aus rein asphaltbas. Rohölen, die effektiv kein Paraffin enthalten, immun gegen Paraflow sind. Vff. geben Viscositätsgrenzen an, in denen die Paraflow-Behandlung, besonders in Anwesenheit von geringen Mengen Weichparaffin, sehr erfolgreich wirkt. Durch Paraflowzusatz von 0,3—2% wird die Viscosität nur in den erlaubten Fehlergrenzen geändert. Öle für Dauerbetrieb, sowie auch Transformatoren- u. Dampfturbinenöle dürfen nicht mit Paraflow versetzt werden, weil dadurch eine schnellere Alterung der Öle eintritt. Verkokungszahl u. Conradsontest steigen etwa um 10—50% nach Paraflowzusatz gegenüber den nicht versetzten Ölen. Zahlreiche Analysendaten im Original. (Petroleum **29**. Nr. 23. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **6**. 2—4. 7/6. 1933.) K. O. M.

Francis J. Licata, *Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Faktor bei der Herstellung von Schmierfetten.* Vf. zeigt, daß von 4 Faktoren die einwandfreie Herst. von Al-Stearatseifen abhängt, 1. vom Al-Stearat, 2. von der Viscosität des Öls, 3. von der Geschwindigkeit der Abkühlung u. 4. vom Durchmischen des Schmierfettes bei 110° F, um die Struktur zu brechen. — Als besondere Arbeitsweise gibt Vf. an, daß Al-Stearat u. Öl bei 275—300° F gemischt werden, die Kühlung erfolgt dann in 2 Stufen. Bis 160° F kann schnell gekühlt werden, aber von 160° F herunter auf 110° F, der krit. Temp.-Zone muß langsam gekühlt werden, um ein gleichmäßiges, weiches, halbfl. Prod. zu erhalten. Abbildungen, weitere Arbeitsvorschriften u. Versuchsresultate im Original. (Nat. Petrol. News **25**. Nr. 23. 23—25. 7/6. 1933.) K. O. MÜLLER.

J. Müller und **D. Wandycz**, *Über den Einfluß des Paraffingehaltes auf die Beschaffenheit der Straßenbauasphalte.* Verss. der Vff. ergaben, daß das Entparaffinieren der Asphalte, wie auch die Erhöhung des Paraffingeh. für den Asphalt nicht von wesentlicher Bedeutung sind, u. daß dessen Eigg. nicht verschlechtert werden. Das Wesen des Problems muß vielmehr in der Erforschung der Eigg. bzw. chem. Zus. des bituminösen Materials selbst liegen. Durch entsprechende Verarbeitungsprozesse kann auch aus paraffinreichem Rohöl Asphalt von brauchbaren Eigg. hergestellt werden. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33**. 421—24. 21/6. 1933. Lemberg, Techn. Hochschule.) CONSOLATI.

—, *Flüssiges Asphaltmaterial für Straßenbau. Vorgeschlagene Spezifizierung.* Zusammenstellung der A. S. T. M.-Prüfmethoden sowie tabellar. Wiedergabe der vorgeschlagenen Normen für fl. Asphaltstraßen-Baumaterialien. (Nat. Petrol. News **25**. Nr. 20. 40—41. 17/5. 1933.) K. O. MÜLLER.

Otto Huber, *Die Kaltmischung und der Kalteinbau von Teer- und Asphalt-Teerfeinbeton und deren Verwendung zum Aufbau leichter Decken.* Analysendaten der Ausgangsmaterialien u. von Ausbruchstücken der fertigen Versuchsstraßendecken, sowie Betriebserfahrungen werden mitgeteilt. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33**. 425 bis 427. 21/6. 1933.) CONSOLATI.

Mallison, *Neuere Arbeiten über Kaltteere.* (Gas Wld. **98**. 674—75. Gas J. **202** (85). 862—64. 24/6. 1933. Berlin.) BENTHIN.

Hans Wagner, *Fortschritte in der Chemie der Straßenteere und Straßenteeremulsionen.* Einteilung u. Prüfung der Straßenteere nach den Normen des Deutschen Straßenbauverbandes, Bitumenteere, Kaltteere, Teeremulsionen, freier Kohlenstoff im Teer. (Angew. Chem. **46**. 263—69. 13/5. 1933. Nürnberg.) CONSOLATI.

R. Fussteig, *Über die Veredelung der paraffinhaltigen Rohölrückstände zu guten Straßenasphalten.* An Hand eigener Verss. stellte Vf. fest, daß nicht der Paraffingeh. bzw. der krystallin. oder amorphe Zustand des Paraffins für die Güte eines Straßenasphalts maßgebend sind, sondern der Geh. an Asphaltogenen u. die Anwesenheit von suspendiertem Koks. Ein zu hoher Geh. von letzterem macht den Asphalt rissig. Rohöle, die keine Asphaltbasis besitzen, d. h. die keine Asphalte, sondern Koks als Endprod. liefern, können im Laufe des Crackprozesses bei hoher Temp. u. unter hohem

Druck Asphaltstoffe durch verschiedene Umwandlungsrkk. bilden. (Teer u. Bitumen 31. 191—94. 1/6. 1933.) CONSOLATI.

Leslie B. Bragg, *Einiges über die Elementaranalyse von Kohle.* Besprechung u. nomograph. Auswertung der von J. P. CALDERWOOD aufgestellten empir. Gleichungen zur Ermittlung der Elementaranalyse fester Brennstoffe aus der Immediatanalyse u. dem Heizwert. (Gas Age-Rec. **71**. 514—16. 20/5. 1933. Milford, Mass.) SCHUSTER.

E. S. Grumell und **I. A. Davies**, *Eine neue Methode zur Berechnung des Heizwertes von Kohle aus der Elementaranalyse.* Die DULONGsche Formel $Q = 80{,}80\,C + 344{,}6\,(H - O/8) + 25\,S$ u. die VONDRAČEKsche $Q = (80{,}1 - 0{,}062\,C)\cdot C + 270\,(H - O/10) + 25\,S$ zeigen verschiedene Abweichungen von den beobachteten Werten. Nach Diskussion dieser u. anderer (seltener benutzter) Formeln leiten Vff. eine neue ab: $Q = (3{,}635\,H + 225{,}9)\,(C/_3 + H - (O - S)/8)$, die berücksichtigt, daß der Wärmewert von C : H nicht konstant, sondern abhängig von der Zus. ist u. daß C u. H in Verbb. einen anderen Wärmewert haben als im elementaren Zustand. Die Abweichungen zwischen dem beobachteten u. dem nach der neuen Formel berechneten Wert sind zwischen 79 u. 92% C nie mehr als 29 cal/g, während sie nach der DULONGschen Formel bis 120, nach der VONDRAČEKschen bis 72 cal/g betragen können. In einem Anhang werden 240 analyt. u. calorimetr. untersuchte engl. Kohlen aus allen Bezirken in bezug auf die Gültigkeit jener beiden Formeln zusammengestellt. Auch hier ist die VONDRAČEKsche Formel der DULONGschen etwas überlegen. Bis 86% C gilt die DULONGsche Formel sehr gut, ab 90% versagt sie deutlich, die VONDRACEKsche gibt für die geringsten u. die höchsten C-Gehh. zu große Werte. Die C-Analyse ist ungenauer, als gemeinhin angenommen wird; als Fehlergrenze für den Heizwert gilt 23 cal/g. Namentlich bei der Analysenunsicherheit kann man keine genaue Übereinstimmung zwischen den berechneten u. den beobachteten Werten erwarten. (Fuel Sci. Pract. **12**. 199—203. Juni 1933. Winnington, Northwich, Imp. chem. Ind. Ltd.) W. A. ROTH.

Fritz Eck, *Über die Wasserbestimmung in geologisch jungen Kohlen im inerten Gasstrom.* Absorption des verdampfenden W. mit $CaCl_2$ liefert nach übereinstimmenden Literaturangaben bessere Ergebnisse als das Wägen des getrockneten Rückstandes (Differenzmethode). Experimentelle Bestätigung beim Trocknen im CO_2-Strom. Beschreibung der benutzten Apparatur, die die gleichzeitige Ausführung von zwei Beststs. gestattet. Mitteilung der Vers.-Ergebnisse; Vergleich mit der gewöhnlichen Trocknung an der Luft bei 105°. Zusammenstellung von Elementaranalysen von Reinkohlen auf Grund verschiedener W.-Best.: Trocknen an der Luft bei 105°; Trocknen im CO_2-Strom u. Auswägen des absorbierten W.; Differenzmethode. (Gas- u. Wasserfach **76**. 477—78. 17/6. 1933. Karlsruhe.) SCHUSTER.

Kenneth A. Kobe und **Elmer J. Arveson**, *Platiniertes Silicagel als Oxydationskatalysator in der Gasanalyse.* I. *Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd.* Mit 0,075% Pt imprägniertes Silicagel, wie es zur katalyt. Oxydation von SO_2 zu SO_3 dient, gestattet Wasserstoff mittels eines üblichen CuO-Verbrennungsröhrchens in Ggw. einer hinreichenden Menge O_2 bei 100° quantitativ zu verbrennen. CO wird bei dieser Temp. nicht angegriffen, wirkt aber als Kontaktgift für die H_2-Verbrennung. Bei 300° verbrennen H_2 u. CO. Vergleiche mit der Explosions- bzw. der CuO-Methode zeigen gute Übereinstimmung. Oberhalb 300° werden auch Paraffin-KW-stoffe angegriffen, doch müssen erst weitere Verss. den Grad der Oxydation erweisen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 110—12. 15/3. 1933. Seattle, Wash.) SCHUSTER.

W. Klempt und **W. Riese**, *Die Bestimmung der Blausäure in Kokereigas und ähnlichen Gasen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. I. 1883 ref. Arbeit. (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] **4**. 255—63. April 1933. Dortmund-Eving u. Erkenschwick i. W.) SCHUSTER.

Carl Winning und **R. M. Thomas**, *Vorhersage der Stabilität von Benzinen gegenüber der Alterung.* Wird Bzn. unter 100 Pfd./inch² (7 at) O_2-Druck bei 100° in einer Stahlbombe gealtert, so absorbiert das Bzn. während der Induktionsperiode keinen O_2 u. der Druck hält sich auf dem Maximum. Sobald aber die Induktionsperiode beendet ist, setzt eine O_2-Absorption ein u. der Druck fällt. Die Zeit, die verstreicht zwischen dem Vers.-Beginn u. dem Druckabfall (gemessen als Zeit-Druck-Kurve) ergibt einen Wert, der als Maßstab für die Stabilität des Bzn. in Lagertanks dient. Der Druckabfall bei 100°, der mit großer Geschwindigkeit u. Genauigkeit gemessen werden kann (genaue Beschreibung der Apparatur u. der Arbeitsweise im Original), muß 2 Pfd./inch² betragen, bei Vergleichsverss. mit ähnlichen Benzinen. Druckabfallbestst. bei Tempp. unter 100° ergeben abweichende Werte u. die Nützlichkeit dieser Bestst. muß erst

noch bewiesen werden. Unter den vielen Alterungsunterss. (Literaturübersicht im Original) gibt nach Ansicht der Vff. keine in so kurzer Zeit eine so treffende Vorhersage über den Widerstand, den Benzine der Alterung entgegensetzen, wie die beschriebene Arbeitsweise. — Wenn der bekannte Kupferschalentest mit dem Druckabfalltest verbunden wird, so ist es nach Ansicht der Vff. möglich, genaue Vorhersagen über das Alterungsverhalten von Motortreibstoffen zu machen. Unterss. in dieser Richtung werden weitergeführt. Vers.-Resultate auf Diagrammen mit Auswertung im Original. (Ind. Engng. Chem. **25.** 511—16. Mai 1933.) K. O. MÜLLER.

Charles Wirth III und **M. J. Stross**, *Bestimmung von Schwefel und Chlor in Gasolin.* Die Probe wird in einer A.S.T.M.-Lampe verbrannt, die Verbrennungsgase werden durch eine Na_2CO_3-Lsg. bekannten Geh. geleitet. Titration des unverbrauchten Na_2CO_3 mit 0,0623-n. H_2SO_4 u. Methylorange: Gesamtsäure (S, Cl). Titration des Cl mit 0,1-n. $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 nach MOHR. S aus der Differenz. Zusammenstellung von Vergleichanalysen von Gasolinen mit 0,005—0,328% S nach Zusatz verschiedener organ. Cl-Verbb., entsprechend einem Cl-Geh. in den Gasolinen von 0,017 bis 0,390%. Gute Übereinstimmung; ebenso mit der S- u. Cl-Best. bei der Verbrennung mit O_2 in der Bombe. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5.** 85—87. 15/3. 1933. Chicago, Ill.) SCHUSTER.

—, *Gütetafeln für Mineralölraffinate.* Gegenüber den Angaben von KADMER (vgl. C. **1933.** I. 3836) wird festgestellt, daß nach dem heutigen Stand der Technik physikal. u. chem. Konstanten allein, ohne prakt. Erprobung, niemals einen Maßstab für die Güte bzw. den Wert eines Schmieröls angesehen werden können. Eine allgemeine Klassifikation von Ölen ist unmöglich, da wegen der ganz verschiedenen Anforderungen der einzelnen Verwendungszwecke, die Gesichtspunkte nicht einheitlich sein können. Die von KADMER aufgeführten 16 Kennzahlen stehen zueinander in keiner Relation. (Petroleum **29.** Nr. 23. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **6.** 6. 7/6. 1933.) K. O. MÜ.

v. Philippovich, *Neuere Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Rückstandsbildung von Motorenölen.* (Erdöl u. Teer **9.** 236—37. 253—54. 267—68. 15/6. 1933. — C. **1933.** I. 879.) K. O. MÜLLER.

G. E. Klinkmann, *Die Brechung von Bitumenemulsionen. Eine Bestimmungsmethode.* Der zur Brechung der Emulsion verwandte Split von 1,2 bis 2 mm Korngröße wird nicht in gewogener, sondern in gemessener Menge angewandt. 40 ccm Emulsion werden mit der 30 ccm entsprechenden Menge Split 1 Stde. in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Mischung wird dann durch einen BÜCHNERschen Trichter filtriert u. die im Filtrat enthaltene Bitumenmenge (Best. nach MARCUSSON) mit der in der Emulsion enthaltenen verglichen. Das Aussehen des Filterrückstandes, dem man durch Absaugen mittels W.-Strahlpumpe noch einen Teil der Emulsion entziehen kann, gibt wertvolle Anhalte für die Praxis. Es wurde eine große Anzahl Verss. mit verschiedenen Emulsionen u. verschiedenen Splitsorten gemacht. (Asfalti, Bitumi, Catrami **5.** 65—73. Sesto San Giovanni.) CONSOLATI.

Franz Bauerfeld, *Beitrag zur Frage der Eignungsprüfung von Straßenteeren.* Physikal. Grundlagen der Eignungsprüfung; Verh. des Teeres in der Straße. Nachweis der Aufnahme von leichteren Bestandteilen des Teeres im Gegensatz zu Asphalt durch das Gestein. Prüfvorschläge. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33.** 405—09. 14/6. 1933. Duisburg.) BENTHIN.

E. Ohse, *Trennung des freien Kohlenstoffes von den Mineralstoffen bei der Untersuchung von Teerdecken und Teermineralgemischen.* Vf. gibt die Arbeitsweise für die in den „Richtlinien der Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau" angegebene Methode. Danach verfährt man so, daß die durch Extraktion mit einem der bekannten Lösungsm. von den l. Teerstoffen befreiten Mineralien (ohne Füller) nach dem völligen Abdunsten des Lösungsm. u. Wägung zunächst zur Entfernung der gröbsten Anteile an freiem C auf einem Sieb von ca. 1 mm Maschenweite abgesiebt werden. Hierauf wird mit einer 3—5%ig. Kaliseifenlsg. $^1/_2$ Stde. ausgekocht, wobei gut umgerührt wird. Nach dem Erkalten wird durch ein Sieb von 900 Maschen/qcm abgegossen, wobei der in der Seifenlauge suspendierte freie C durchs Sieb geht. Zum Schluß wird noch bis zur Seifenfreiheit nachgewaschen u. bei 110° in einem Trockenschrank getrocknet. Der Prozentgeh. des Teeres an freiem C ergibt sich aus der Beziehung des ermittelten Gewichtes an freiem C zu demjenigen des Gesamtteers. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33.** 441—43. 28/6. 1933. Düsseldorf.) CONSOLATI.

Karl Fürst, *Zur Schwefelbestimmung in Asphalten.* Vf. fand bei parallel in verschiedenen Bitumensorten gemachten Schwefelbeststs. nach ESCHKA-ROTHE, FEIGL-

SCHORR, LANT-ECKL u. CARIUS, daß die trockenen Aufschlußformen niedrigere Schwefelwerte ergeben als die Verbrennungsmethode. Die Differenzen sind bei der ESCHKA-Methode größer als nach FEIGL-SCHORR u. führen z. T. zu unbrauchbaren Werten. Bei niedrigem Schwefelgeh. u. bei Abwesenheit von flüchtigen S-Verbb. ist die Methode nach ESCHKA-ROTHE brauchbar u. liefert oft gute Resultate. In jedem Falle sind die Verbrennungsmethoden vorzuziehen, wie auch in den Vorschriften für die Prüfung von Asphalt u. Teer DIN 1995 der Verbrennungsmethode der Vorzug gegeben wird. (Petroleum **29**. Nr. 17. 1—3. 26/4. 1933. Wien.) CONSOLATI.

James John Cantley Brand und **Bryan Laing**, London, *Steigerung des Fließvermögens pulverförmiger Brennstoffe.* Man preßt in die pulverförmigen, in einem Behälter befindlichen Brennstoffe ein inertes Gas von solchem Druck ein, daß der Gegendruck des Gewichtes überwunden u. der Gaszwischenraum zwischen den Teilchen um etwa 30% vergrößert wird. Danach wird die M. durch Druck von oben entleert. (**Can. P. 294 994** vom 27/4. 1927, ausg. 19/11. 1929.) DERSIN.

Kohlenveredlung und Schwelwerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Vorbehandeln backender Kohle vor ihrer Verschwelung oder Verkokung in engen, außen beheizten Rohren.* Verf. zum Vorbehandeln backender Kohle, die in engen Rohren ohne oder nahezu ohne ein besonderes Trägergas verschwelt oder verkokt werden soll, dad. gek., daß das Gut auf seinem Wege zu den Behandlungsrohren über Rostflächen geleitet wird, durch deren Öffnungen die zur Vorbehandlung dienenden, sauerstoffhaltigen, h. Feuerungsabgase dem Gute derart zugeführt werden, daß eine innige u. rasche Durchmischung stattfindet. (**D. R. P. 578 564** Kl. 10a vom 11/7. 1930, ausg. 15/6. 1933.) DERSIN.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Vorrichtung zur Herstellung eines Gasgemisches bestimmter Temperatur* nach Pat. 572942, gek. durch eine Gasableitung, durch die ein Teil des Verbrennungsgases nach dem durch Rekuperaturwrkg. erfolgten Wärmeaustausch zwischen heißerem Verbrennungsgas u. kühlerem zersetzbaren Gas für andere Zwecke abgeleitet wird, während der andere Teil dem zersetzbaren Gas zugeführt wird. (**D. R. P. 574 159** Kl. 10a vom 25/10. 1929, ausg. 10/4. 1933. **Zus. zu D. R. P. 572 942; C. 1933. I. 3846.**) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Gross**, Leuna), *Betrieb von Abstichgaserzeugern*, 1. dad. gek., daß die Feuerzone nur zeitweise auf solchen Tempp. gehalten wird, daß eine Verflüssigung der Schlacke stattfindet, während in der übrigen Zeit die Feuerzone mit wesentlich niedrigeren Tempp. betrieben wird. — 2. dad. gek., daß die Steigerung der Temp. durch Erhöhen des O_2-Geh. im Vergasungsmittel vorgenommen wird. (**D. R. P. 577 725** Kl. 24 e vom 22/12. 1931, ausg. 3/6. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Fritz Winkler** und **Paul Feiler**, Ludwigshafen a. Rh. *Herstellung olefinreicher Gase.* Kleinkörnige bituminöse Kohle wird schnell auf wenigstens Rotglut erhitzt, indem man sie über hocherhitzte Flächen rinnen läßt, wobei das Absitzen in der Rk.-Zone verhindert wird. Das entwickelte Gas wird so schnell als möglich aus der Rk.-Zone entfernt u. gekühlt. (**Can. P. 294 943** vom 3/1. 1929, ausg. 19/11. 1929.) DERSIN.

Union Carbide and Carbon Research Laboratories, Inc., New York, übert. von: **George C. Quelch**, Oakmont, *Verwendung und Lagern von Naturgas.* Das Naturgas wird zunächst in einem Dreistufenkompressor auf einen Druck von ca. 1500 Pfund je Quadratzoll gebracht, dann durch einen Kühler u. anschließend durch einen der Abscheidung des Kondensates dienenden Behälter geleitet. Nunmehr strömt das Gas durch zwei hintereinander geschaltete, mit stückigem KOH beschickte Behälter, von denen der erstere mit Kühleinrichtung versehen ist. Von dieser Trockenanlage gelangt das Gas in den Lager- oder Transportbehälter, in denen sich am Boden geringe Mengen von stückigem KOH befinden. Die Behälter werden unter einem Druck von 2000 Pfund je Quadratzoll gefüllt. Das Gas kann zum autogenen Schneiden von Metallen Verwendung finden. (**A. P. 1 907 579** vom 10/11. 1928, ausg. 9/5. 1933.) DREWS.

John L. Rich, Ottawa, V. St. A., *Gewinnung von Rohpetroleum aus ölführenden Schichten.* Man treibt einen Schacht durch die Schicht, führt eine große Zahl seitlicher Kanäle durch oder über die ölhaltige Schicht u. treibt von diesen Drainagekanäle in die Schicht. Das Öl sammelt sich in dem Schacht u. wird aus diesem ausgepumpt. (**Can. P. 294 250** vom 9/7. 1928, ausg. 29/10. 1929.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, *Pumpen von Dämpfen unter hohem Vakuum.* Bei einem Verf., bei welchem kondensierbare Dämpfe, z. B. Öl- u. Benzindämpfe aus Bohrlöchern, von einer Vakuumpumpe angesaugt u. adiabat. komprimiert werden, wobei sie kondensiert werden, wird den Dämpfen auf der Vakuumseite nichtkondensierbares Gas zugesetzt. (**A. P. 1 877 915** vom 28/7. 1928, ausg. 20/9. 1932.) WALTHER.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Bohrlöchern.* Die KW-stoffe, welche von einer Vakuumpumpe aus Bohrlöchern abgesaugt werden, werden vor der Pumpe mindestens soweit erwärmt, wie ihrem Taupunkt bei dem auf der Vakuumseite herrschenden Druck entspricht. (**A. P. 1 877 916** vom 28/7. 1928, ausg. 20/9. 1932.) WALTHER.

Foster Wheeler Corp., New York, übert. von: **John Primrose**, Richmond, *Fraktionieren von Kohlenwasserstoffdämpfen.* Die auf einer Spaltblase angeordnete Kolonne besteht aus einem oberen der Fraktionierung u. einem unteren der Dest. dienenden Teil. In den unteren Teil wird auf die pfannenförmigen Querböden durch Verteilungsrohre Rohöl eingespritzt. Die Querböden in beiden Teilen der Kolonne sind so eingerichtet, daß die aufwärts strömenden Dämpfe mit dem abwärts fließenden Öl in innige Berührung kommen. (**A. P. 1 897 766** vom 31/1. 1925, ausg. 14/2. 1933.) WALTHER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen.* Die KW-stoffe werden mit H_2 oder diesen enthaltenden Gasen über unter den Reaktionsbedingungen beständige Metallsulfide geleitet u. unter solchen Bedingungen von Druck u. Temp. behandelt, daß prakt. keine Spaltung oder Hydrierung der KW-stoffe eintritt. Benutzt werden im besonderen Mo-, Ni- u. W-Sulfide, welche auf Trägern niedergeschlagen sind. (**Holl. P. 28 432** vom 1/6. 1928, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 24/6. 1927.) WALTHER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, Mannheim, **Georg Stern**, Neckargemünd, und **Ernst Galle**, Brünn), *Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen* durch Erhitzen in Abwesenheit solcher Metalle, wie Eisen oder nicht hochlegierter Stähle, an denen bei der Spaltung Kohleabscheidung erfolgt, dad. gek., daß bei der Spaltung der Öle *Titan, Zirkon, Thorium* oder die Elemente *Bor* oder *Silicium* bzw. deren Legierungen als Katalysatoren benutzt werden. — Man erhält z. B. bei der Dest. eines *Braunkohlengeneratorteeres*, der 20% bis 300° sd. Anteile enthält, bei 400° u. unter 5 at Druck in Ggw. von 5% metall. Ti ein Prod., das 50% bis 300° sd. Öle enthält. (**D. R. P. 578 504** Kl. 23b vom 2/5. 1926, ausg. 14/6. 1933.) DERSIN.

Vere B. Browne, Brackenbridge, V. St. A., *Mineralölspaltung.* Zur Herst. von Crackrohren soll eine Stahllegierung verwendet werden, die bis 1% *C*, 8—16% *Cr* u. 0,5 bis 5% *W*, insbesondere 0,1% *C*, 12—14% *Cr* u. 2—4% *W* enthält. (**A. P. 1 908 889** vom 1/9. 1931, ausg. 16/5. 1933.) DERSIN.

Comp. des Produits Chimiques et Raffineries de Berre, Frankreich, *Spaltung von Kohlenwasserstoffölen.* Man bläst aus einer Düse mittels CO_2 ein vorgewärmtes Gasöl in einen mit einer Spirale aus verzinntem Eisenblech versehenen, auf 400° erhitzten Rk.-Turm. Durch die CO_2 soll nach der Gleichung: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ aus den KW-stoffen H_2 u. *CO* abgespalten werden, so daß man weniger mit H_2 gesätt. *KW-stoffe* mit einer geringeren Zahl an *C*-Atomen erhält. Aus Gasöl erhält man z. B. bei 400° 16% leichte *KW-stoffe*, die unter 200° sieden, u. 14—18% gasförmige *Äthylen-KW-stoffe*, die von *Br* u. H_2SO_4 absorbierbar sind. (**F. P. 742 105** vom 28/11. 1931, ausg. 28/2. 1933.) DERSIN.

Henry Dreyfus, London, *Thermische Spaltung von Mineralölen.* Zur Aufspaltung des Öles dient eine Vorr., in der das Öl durch einen engen, etwa 1—6 mm weiten, aus konzentr. Rohren gebildeten ringförmigen Raum, der von beiden Seiten beheizt wird, geleitet wird, wobei Katalysatoren, wie *Nickel, Kupfer, Eisen* oder *Eisenlegierungen* mit *Chrom* u. *Nickel* verwendet werden können. Man kann bei Tempp. von 650—800° auf diese Weise *Äthylen* erzeugen, ebenso kann man bei Tempp. von 350—450° *Essigsäure* in *Essigsäureanhydrid* überführen. (**E. P. 390 846** vom 1/10. 1931, ausg. 11/5. 1933. **F. P. 742 333** vom 8/9. 1932, ausg. 4/3. 1933. E. Priorr. 30/9. u. 1/10. 1931.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **Guy Oran Shefstead**, Craig, V. St. A., *Crackverfahren.* Man dest. ein niedrig sd. Anteile enthaltendes Rohöl unter geringerem, als bei der Crackung üblichem Druck, so daß die leichten Anteile abdest., u. verwendet

das höher sd. Rückstandsöl als Ausgangsmaterial in einer Crackanlage. Die hier erhaltenen Öle u. Dämpfe werden unter Druck in Rückstandsöl u. in Rohbenzin zerlegt. Letzterer wird in die unter niedrigerem Druck arbeitende Dest.-Anlage eingeführt, so daß aus dem Rücklauf weitere leicht sd. Anteile gewonnen werden, während der Rückstand zusammen mit dem übrigen Öl der Crackanlage zugeführt wird. (**Can. P. 297 119** vom 31/1. 1929, ausg. 28/1. 1930.) DERSIN.

Pierre Guichard, Frankreich, *Crackverfahren.* Das zu spaltende Öl wird bei hohem Druck von etwa 45 at in einer Rohrschlange u. in Ölblasen allmählich stufenweise auf 300—380° vorgewärmt u. dann in engen, einzeln ausschaltbaren u. auswechselbaren Spaltrohren bei etwa 400—440° gecrackt u. anschließend fraktioniert. (**F. P. 739 566** vom 5/10. 1931, ausg. 13/1. 1933.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Charles D. Bayne**, *Behandlung von Ölen.* Um die Gefahr einer plötzlichen, explosionsartigen Verdampfung von W. in Spaltkammern, welche durch Einleiten von W.-Dampf aufgeheizt wurden u. in denen sich daher am Boden Kondenswasser angesammelt haben kann, zu beseitigen, wird das erhitzte Öl derart in die Spaltkammer eingeführt, daß es sofort mit großer Strömungsgeschwindigkeit auf die tiefsten Stellen des Bodens der Spaltkammer trifft. (**A. P. 1 899 889** vom 25/4. 1929, ausg. 28/2. 1933.) WALTHER.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, New Jersey, V. St. A., *Zerlegung von Crackprodukten.* Die von der Crackanlage kommenden h. Dämpfe werden in einem Abscheider in einen teerigen Rückstand u. in Öldämpfe zerlegt, die einer Fraktionierkolonne zugeführt werden. Der Kolonnenrücklauf wird im Wärmeaustausch mit den ankommenden Prodd. aufgeheizt u. unter Verwendung einer weiteren Kolonne dest. u. fraktioniert. (**A. P. 1 899 897** vom 22/10. 1927, ausg. 28/2. 1933.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Frank A. Howard** und **Nathaniel E. Loomis**, V. St. A., *Crackverfahren.* Das Rohöl wird in einer im Dephlegmator wirksamen Rohrschlange vorgewärmt u. in einer Crackschlange auf Spalttemp. erhitzt. Das Öl tritt dann in einen mit Öl teilweise angefüllten Verdampfer unter den Ölspiegel, wobei gleichzeitig der Dephlegmatorrücklauf mit eingeleitet wird. Die Öldämpfe treten in einen unter gleichem Druck stehenden Dephlegmator u. von dort in eine Fraktionierkolonne, in die als Heizmittel gleichzeitig ein Teil h. Rückstandsöl aus dem Verdampfer eingebracht wird. (**F. P. 649 348** vom 21/2. 1928, ausg. 20/12. 1928. **Can. P. 296 040** vom 8/2. 1928, ausg. 24/12. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jean Delattre-Seguy**, V. St. A., *Crackverfahren.* Man erhitzt das Öl unterhalb des Zersetzungspunktes u. läßt es darauf in dünner Schicht über eine Fläche fließen, die nur durch strahlende Wärme erhitzt wird, wobei die Spaltung eingeleitet wird. Darauf leitet man die Dämpfe in eine Spaltkammer, wo die Crackung beendet wird u. unterwirft die gebildeten Dämpfe der fraktionierten Dest. (**A. P. 1 897 593** vom 4/4. 1927, ausg. 14/2. 1933.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, V. St. A., *Spaltung von Rohpetroleum und Erzeugung von acetylenhaltigen Gasen.* Die bei der Crackung von Rohöl erhaltenen nicht kondensierbaren Gase werden eventuell mit Naturgas gemischt u. unter Druck durch eine auf 1200—1850° F. h. Rohrschlange geführt u. darauf bei Unterdruck in einer Rk.-Kammer der Einw. von ultravioletten Strahlen ausgesetzt u. fraktioniert. Man erhält *acetylen*haltige Gase u. ein fl., an *Bzl.*-KW-stoffen reiches Dest. (**A. P. 1 904 362** vom 8/4. 1931, ausg. 18/4. 1933.) DERSIN.

Silica Gel Corp., Baltimore, übert. von: **Gerald C. Connolly**, V. St. A., *Gewinnung von Olefinen aus Crack- oder Koksofengas.* Man behandelt das Gas zunächst mit einem festen Absorptionsmittel, wie *akt. Gele* oder *akt. Kohle*, um leichte KW-stoffe zu entfernen, erwärmt es auf 350° u. führt es in eine Katalysatorkammer, in der die *S*-Verbb. an Katalysatoren, z. B. akt. Gelen, insbesondere SiO_2, das mit Fe_2O_3 imprägniert ist, in H_2S übergeführt werden. Das Gas wird dann auf etwa 200° abgekühlt u. durch Überleiten unter Zusatz von Luft über den gleichen Katalysator entschwefelt, indem H_2S in *S* übergeführt wird. Das Gas wird dann getrocknet u. in konz. H_2SO_4 eingeleitet, wodurch die *Olefine* in *Alkylschwefelsäuren* übergeführt werden. (**A. P. 1 909 811** vom 19/5. 1930, ausg. 16/5. 1933.) DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **George Frederick Horsley**, Norton-on-Tees, *Gewinnung von Äthylen.* Zur Gewinnung von *Äthylen* aus Crackgasen, die noch andere Olefine, besonders *Propylen*, enthalten, wäscht man das Gas bei Drucken von oberhalb 10 at mit einer Kerosinfraktion, die zwischen 200 u. 300° siedet. Dabei

bleibt das *Äthylen* ungel. zurück. (**E. P. 390 863** vom 13/10. 1931, ausg. 11/5. 1933.) DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Gewinnung von Butylen.* Zur Gewinnung von α-*Butylen* u. *Isobutylen* aus Crackdestillaten unterwirft man eine geeignete Rohfraktion der fraktionierten Dest. in 4 hintereinander geschalteten Kolonnen. Man erhält eine Fraktion mit mehr als 80% der Olefine, die sich zur Herst. von *Butylalkohol* eignet. (**F. P. 740 837** vom 29/7. 1932, ausg. 1 2. 1933. A. Prior. 29/7. 1931.) DERSIN.

Rubin Lipszyc, Frankreich, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Die KW-stoffe werden in einer geschlossenen, mit Rührern verschenen Apparatur mit Säure u. Lauge ohne Luftzutritt gewaschen u. nach Abtrennung der Reinigungsfll. durch eine Filterpresse geführt, um die suspendierten teerartigen Bestandteile abzutrennen (Zeichnung). (**F. P. 737 008** vom 12/5. 1932, ausg. 6/12. 1932.) DERSIN.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **Maurice C. Taylor**, V. St. A., *Raffination von leichten Petroleumdestillaten.* Zur Entfernung von Schwefelverbb, behandelt man das Öl mit einer sauren Lsg. von *Chloriten* der *Alkalien* oder *Erdalkalien*, z. B. $Ca(ClO_2)_2$, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen der *Chlorsäure.* (**A. P. 1 908 273** vom 17/4. 1930, ausg. 9/5. 1933.) DERSIN.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Albert N. Belcher** und **Donald B. Nutt**, Segundo, V. St. A., *Raffination von Mineralölen.* Bei der Behandlung von Ölen mit wiederholt verwendeter, schwarzer H_2SO_4 erhält man klare u. helle Öle, wenn man das Öl von der Säure u. dem Säureschlamm trennt u. darauf zur Entfernung von suspendiertem *C* durch eine Schicht fester Füllstoffe, z. B. Steine oder Porzellanteilchen, filtriert. (**A. P. 1 911 419** vom 13/6. 1932, ausg. 30/5. 1933.) DERSIN.

Socony-Vacuum Corp., New York, übert. von: **James B. Rather, Leslie C. Beard jr.**, Brooklyn, und **Orland M. Reiff**, New York, V. St. A., *Verhinderung der Verfärbung von leichten Kohlenwasserstoffölen.* Man setzt dem Öl eine Lsg. eines Alkaloids in einem aliphat. Alkohol zu, z. B. eine Lsg. von *Brucin* oder *Nicotin* in *Butanol* in einer Menge von etwa 1:50000 zu. (**A. P. 1 909 985** vom 26/11. 1926, ausg. 23/5. 1933.) DERSIN.

Filtrol Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Walter S. Baylis** und **Daniel S. Belden**, V. St. A., *Entfärbung von Mineralölen.* Man stellt ein Gemisch von *Bleicherde*, W. u. *Mineralöl* her, versetzt die Mischung gegebenenfalls noch mit H_2SO_4 u. verrührt sie mit dem Öl, das darauf auf 250—750° F erhitzt wird, wodurch das W. verdampft wird. Danach wird erneut *Bleicherde* zugesetzt u. auf niedrigere Temp. weitererhitzt, worauf die Bleicherde u. das Öl getrennt werden. (**A. P. 1 898 165** vom 14/5. 1929, ausg. 21/2. 1933.) DERSIN.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, übert. von: **Max Goebel**, V. St. A., *Reaktivierung von gebrauchter Filtererde.* Man wäscht verbrauchte Bleicherde mit einer Mischung von je einem Teil *Aceton*, *Methanol* u. *Bzl.* u. 3 Teilen *Bzn.*, trennt von der Erde ab u. wäscht mit *Bzn.* nach. (**A. P. 1 905 087** vom 19/6. 1930, ausg. 25/4. 1933.) DERSIN.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Reinigen von Urteerbenzinen mittels verdünnter Schwefelsäure*, dad. gek., daß eine Waschsäure mit einem Geh. von höchstens 86% H_2SO_4 zur Behandlung des Waschguts verwendet, hierauf abgetrennt u. das Waschgut sodann nach erfolgter Nachwäsche mit W. einer Alkalibehandlung bei erhöhter Temp. unterworfen u. schließlich dest. wird. — Durch die alkal. Nachwaschung in der Wärme werden die vorhandenen Sulfosäuren zersetzt, so daß auch bei längerer Lagerung des Waschgutes eine Verfärbung oder Harzbldg. nicht eintritt. (**D. R. P. 577 320** Kl. 12 r vom 12/9. 1925, ausg. 29/5. 1933.) DERSIN.

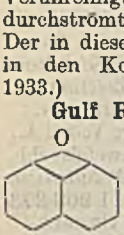
Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, *Raffination von Rohbenzin.* Die von einer Dampfphase-Crackanlage kommenden Rohbenzindämpfe werden in einem Fraktionierturm mit einem Rücklaufkondensat gewaschen, das vorher aus dem Dampfgemisch mittels eines Dephlegmators abgeschieden war, u. so von hochsd. Anteilen befreit. Die Dämpfe werden darauf durch eine Schicht Fullererde geführt, in der ungesätt. u. verharzende Anteile polymerisiert werden, u. darauf kondensiert. (**A. P. 1 908 606** vom 14/9. 1928, ausg. 9/5. 1933.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, *Gewinnung von Leichtbenzin aus Spaltgasen.* Die Spaltgase werden mit Absorptionsöl gewaschen. Dieses Öl wird dann mit Spaltdämpfen zum Wärmeaustausch gebracht u. von dem aufgenommenen Leichtbzn. befreit. Dann dient es zum Erwärmen von

Spaltbzn., um aus diesem die leichtesten, in dem Spaltbzn. nicht erwünschten Anteile zu verdampfen. Endlich wird das Öl wieder zum Absorbieren von Leichtbzn. benutzt. (**A. P. 1 897 618** vom 25/11. 1929, ausg. 14/2. 1933.) WALTHER.

S. F. Bowser & Co., Inc., Fort Wayne, übert. von: **William F. Brace** und **Fernand E. Beluche**, Buffalo, *Destillieren von gebrauchtem Benzin.* Das unreine Bzn. fließt durch den Kondensator in mittelbarem Wärmeaustausch mit den aus der Blase kommenden Benzindämpfen u., nachdem ihm in einem Abscheider ein Teil der festen Verunreinigungen entzogen worden sind, in die Blase. In dieser taucht ein von W.-Dampf durchströmter u. von senkrechten Röhren durchsetzter Heizkörper in das Bzn. ein. Der in diesen Röhren entstehende Benzindampf trifft gegen ein Prallblech, bevor er in den Kondensator entweicht. (**A. P. 1 902 538** vom 19/1. 1931, ausg. 21/3. 1933.) WALTHER.

Gulf Refining Co., V. St. A., *Verhinderung der Harzbildung in Benzin.* Man setzt dem *Bzn.* eine geringe Menge von peri-Monooxynaphthalin (s. nebensteh. Formel) zu, das durch Behandlung von *α-Naphthol* mit 20%ig. *Eisenchlorid*lsg. u. Extraktion des Reaktionsprod. mit *Bzn.* gewonnen wurde. (**F. P. 742 006** vom 6/9. 1932, ausg. 25/2. 1933. A. Prior. 26/10. 1931.) DERSIN.



Hanseatische Mühlenwerke A.-G., Hamburg, *Verhinderung der Verharzung von Benzin.* Man setzt dem *Bzn.* geringe Mengen, z. B. 0,1—0,15% *Phosphatide* tier. oder pflanzlicher Herkunft zu, z. B. *Lecithin* aus *Sojabohnen, Erbsen, Fischrogen* oder *Eigelb*, entweder mit den begleitenden Ölen oder nach Ersatz letzterer durch höhere Alkohole. Man kann in den Phosphatiden die ungesätt. Bindungen auch durch Hydrierung, Oxydation oder Halogenierung absättigen. (**F. P. 744 594** vom 27/10. 1932, ausg. 24/4. 1933. A. Prior. 28/10. 1931.) DERSIN.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, V. St. A., *Verhinderung der Harzbildung in Motortreibmitteln.* Man setzt dem *Bzn.* geringe Mengen von Imidinverbb. zu, z. B. *Phthalimidin, Oxyphthalimidin, Naphthalimidin, Succinimidin, Äthylphthalimidin, Methanolphthalimidin, Äthanolphthalimidin* u. deren Oxyderivv. (**A. P. 1 908 705** vom 23/7. 1931, ausg. 16/5. 1933.) DERSIN.

Ludwig Rosenstein und **Walter J. Hund**, San Francisco, V. St. A., *Motortreibmittel.* Man setzt dem Bzn. als Antiklopfmittel *Dianilinodiselenide* zu, z. B. *p-Dimethylanilinodiselenid* oder die entsprechende Äthylverb., wie $(C_2H_5)_2{:}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}Se{\cdot}Se{\cdot}C_6H_4{\cdot}N{:}(C_2H_5)_2$. (**A. P. 1 906 724** vom 27/8. 1930, ausg. 2/5. 1933.) DERSIN.

Asiatic Petroleum Co., Ltd., London, *Antiklopfmittel.* Dem *Bzn.* sollen *Thallium* oder *Thallium*verbb., wie *Thalliumbenzylat, -phenyläthylat, -oleat, -amylalkoholat, -äthyl* oder *-acetoacetat* in geringer Menge zugesetzt werden. (**Aust. P. 8222/1927** vom 11/7. 1927, ausg. 15/5. 1928. E. Prior. 29/7. 1926.) DERSIN.

Asiatic Petroleum Co. Ltd., London (Erfinder: **Cyril Henry Barton**), *Motortreibmittel.* Bei dem Verf. des Hauptpat. sollen außer *Thallium* oder Thalliumverbb., wie *Thalliumbenzylat, -phenyläthylat, -oleat, -amylalkoholat* oder *-äthylacetoacetat*, noch aromat. Amine, wie *Anilin* oder *Toluidin*, oder aromat. Nitroverbb., wie *Nitrobenzol*, zugesetzt werden, um den Antiklopfwert der KW-stoffe zu erhöhen. (**Aust. P. 15 128/1928** vom 17/8. 1928, ausg. 11/8. 1932. E. Prior. 21/9. 1927. **Zus. zu Austr. P. 8222/1927; vgl. vorst. Ref.**) DERSIN.

Asiatic Petroleum Co., Ltd., London (Erfinder: **Alfred Charles Egerton** und **Cyril Henry Barton**, England), *Brennstoff.* (**Aust. P. 14 914/1928** vom 6/8. 1928, ausg. 11/8. 1932. E. Prior. 6/8. 1927. — C. **1929**. I. 1177 [E. P. 300 156].) M. F. MÜ.

Asiatic Petroleum Co. Ltd., London (Erfinder: **Cyril Henry Barton**), *Motortreibmittel.* Bei dem Verf. des Hauptpat. sollen außer Alkalimetallverbb. noch aromat. Amine, wie *Anilin* oder *Toluidin*, oder *Nitrobenzol* zugesetzt werden, um den Antiklopfwert der KW-stoffe zu erhöhen. (**Aust. P. 15 129/1928** vom 17/8. 1928, ausg. 11/8. 1932. E. Prior. 11/1. 1928. **Zus. zu Austr. P. 14 914/1928. vgl. vorst. Ref.**) DERSIN.

„Yacco" S. A. F., Frankreich, *Herstellung von Schmiermitteln.* Mineral. oder vegetabil. Schmieröle werden mit NH_4-Stearat u. -Oleat, gegebenenfalls unter Zusatz einer Metallseife, wie Cu-Oleat, oder einer Alkali- oder Erdalkaliseife in der Wärme vermischt. (**F. P. 744 751** vom 28/10. 1932, ausg. 26/4. 1933. Blg. Prior. 1/3. 1932.) RICHTER.

Emanuel Revici, Rumänien, *Herstellung von Schmierölen.* Man behandelt *Rohpetroleum*, besonders solches rumän. Herkunft, mit H_2SO_4, gegebenenfalls unter Zusatz oxydierender Stoffe, wie *Chromate*, MnO_2 u. dgl., u. anschließend nach Abtrennung

des ausgeflockten *Asphaltes* mit absorbierend wirkenden Stoffen, z. B. *Bleicherden*, gegebenenfalls unter Zusatz von *Kalk*, worauf man das Öl durch Dest. in Fraktionen zerlegt. (**F. P. 742 257** vom 29/8. 1932, ausg. 3/3. 1933. Rumän. Priorr. 3/8. u. 13/8. 1932.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Alfred A. Wells**, Roselle Park, V. St. A., *Herstellung von Schmierölen.* Man leitet ein Rohschmieröl zwecks Erhitzung durch eine Rohrschlange u. von dort in einen Fraktionierturm, aus dem die verschiedenen Fraktionen abgezogen u. noch h. bei Tempp. von 220 bis 450° mit Entfärbungsmitteln behandelt werden, worauf sie gekühlt u. filtriert werden. (**A. P. 1 904 183** vom 22/11. 1929, ausg. 18/4. 1933.) DERSIN.

Edeleanu G. m. b. H., Deutschland, *Extraktion von Schmierölen mit flüssiger schwefliger Säure.* Man löst in dem zu behandelnden hochviscosen Öl eine seiner maximalen Löslichkeit entsprechende Menge fl. SO_2 u. setzt dadurch die Viscosität soweit herab, daß die Extraktion des Öles mit fl. schwefliger Säure im Gegenstrom möglich wird. Man kann zur Extraktion auch Gemische von *Bzl.* u. SO_2 verwenden. (**F. P. 740 989** vom 9/8. 1932, ausg. 3/2. 1933. D. Prior. 29/10. 1931.) DERSIN.

Edeleanu G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Schmierölen.* Mineralöle werden zwecks Erhaltung hochviscoser Schmieröle bei Tempp. über 0°, beispielsweise bei 22—35° nach dem Edeleanuverf. behandelt. (**F. P. 744 626** vom 27/10. 1932, ausg. 24/4. 1933. D. Prior. 5/11. 1931.) RICHTER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung nicht oxydabler Schmieröle oder Transformatorenöle.* Man unterwirft ein an ungesätt. KW-stoffen reiches Dampfphasecrackbenzin, das bis 75° sd., der Polymerisation, z. B. mit *Nitromethan* u. $AlCl_3$ durch längeres Rühren bei gewöhnlicher Temp. u. dest. die nicht umgesetzten Anteile ab. (**F. P. 743 789** vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933. Holl. Prior. 8/10. 1931.) DERSIN.

Union Oil Comp. of California, V. St. A., *Herstellung von Schmierölen.* Eine Schmierölfraktion von asphalthaltigem Rohöl wird in fl. *Propan* gel., vom ungel. *Asphalt* getrennt u. zur Abscheidung von festem *Paraffin* tiefgekühlt. Nach dessen Abtrennung wird die Lsg. mit *Schwefelsäure* gewaschen u. mit Absorptionston nachbehandelt. Darauf wird das *Propan* vom Öl abdest. (**F. P. 740 803** vom 20/7. 1932, ausg. 1/2. 1933. A. Prior. 4/8. 1931.) DERSIN.

Indian Refining Co., V. St. A., *Herstellung von Schmierölen mit niedrigem Stockpunkt.* Man versetzt eine Schmierölfraktion mit einem Gemisch von *Methylathylketon* u. *Toluol* u. kühlt tief, so daß sich das Paraffin ausscheidet. Das Zusatzmittel bietet den Vorteil, bis —40° homogen u. völlig mischbar mit den *KW-stoffen* zu sein. Man erhält Schmieröle mit einem Stockpunkt von —23° bis —29°. (**F. P. 741 633** vom 30/8. 1932, ausg. 16/2. 1933. A. Prior. 8/10. 1931.) DERSIN.

Indian Refining Co., Lawrenceville, übert. von: **Francis X. Govers**, *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln aus Kohlenwasserstoffölen.* Die Dämpfe von Aceton u. Bzl., welche dadurch entstehen, daß mit einem Gemisch dieser Lösungsmm. behandelte Schmieröle in einen Verdampfer u. in diesem über erhitzte Röhren geleitet werden, werden unter einem Druck kondensiert, der höher ist als der in dem Verdampfer herrschende Druck. (**A. P. 1 897 979** vom 7/5. 1931, ausg. 14/2. 1933.) WALTHER.

Soc. Normande de Produits Chimiques, Frankreich, *Pulverförmiges Schmiermittel zum Ziehen, Walzen o. dgl. von Metallen in der Kälte.* Schmierfette, z. B. eine Mischung aus Talgfettsäuren, Rapsöl, Na- u. Al-Seife, werden mit pulverförmigen Stoffen, z. B. gelöschtem Kalk oder $CaCO_3$, vermischt u. auf Walzenstühlen oder ähnlichen Vorr. bis zur Bldg. einer pulverförmigen M. behandelt. Das pulverförmige Schmiermittel geht beim Gebrauch durch den bei der Bearbeitung entstehenden Druck in eine pastöse M. über. (**F. P. 745 652** vom 2/2. 1932, ausg. 15/5. 1933.) RICHTER.

Soc. Normande de Produits Chimiques, Frankreich, *Flüssiges Schmiermittel zum Ziehen, Walzen o. dgl. von Metallen in der Kälte.* Das Schmiermittel besteht aus einer wss. Emulsion von z. B. Talgfettsäuren, Rapsöl u. einer Na- oder Al-Seife, die auf die Metalle aufgetragen u. durch die bei der Bearbeitung auftretende Wärme ausgeflockt wird. (**F. P. 745 653** vom 2/2. 1932, ausg. 15/5. 1933.) RICHTER.

Sharples Specialty Co., V. St. A., *Herstellung entparaffinierter Mineralöle.* Eine entsprechende Rohölfraktion wird mit Bleicherde, etwa 120 g je l, versetzt u. auf etwa 240—260° erwärmt, dann auf etwa 50° abgekühlt u. mit etwa dem doppelten Vol. *Bzn.* verd. Dann wird langsam auf etwa 20° abgekühlt, so daß sich die Verunreinigungen, nicht aber das Paraffin abscheiden, u. durch Filterpressen filtriert.

Das Filtrat wird dann auf — 34 bis — 40° abgekühlt u. zur Abtrennung des abgeschiedenen Paraffins zentrifugiert. Darauf wird das *Bzn.* abdest. (**F. P. 739 062** vom 24/6. 1932, ausg. 5/1. 1933. A. Prior. 25/6. 1931.) DERSIN.

Deutsche Petroleum Akt.-Ges., Deutschland, *Entparaffinierung von Mineralölen.* Man kühlt das Öl auf Tempp. von — 10 bis — 30° ab u. vermischt es mit H_2SO_4 von 90% u. höher, je nach der Art des Öles, u. zentrifugiert. Man kann das Öl vorher auch mit Lösungsmm., z. B. *Bzn.* oder *Gasöl*, verdünnen. Man erhält ein Öl mit sehr niedrigem Stockpunkt. (**F. P. 743 776** vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933. D. Prior. 14/10. 1931.) DERSIN.

Edmund Katz, Polen, *Abscheidung von Paraffin, Ceresin u. dgl. aus paraffinischem Erdöl* durch Krystallisation bei tiefer Temp., nach Raffination der Öle mit H_2SO_4 u. dgl., dad. gek., daß zwecks Herabsetzung der Viscosität des Paraffinöles u. Erniedrigung der Löslichkeit des Paraffins man dem Öl *Kresol* zusetzt, das sich im Paraffinöl gut löst, dagegen nur wenig Paraffin zu lösen vermag. Zur Erhöhung des Filtrationsvermögens setzt man dem Öl Silicate, Naphthalin u. dgl. zu. (**Poln. P. 16 738** vom 10/11. 1928, ausg. 10/11. 1932.) SCHÖNFELD.

Edmund Katz, Lemberg, *Schmieröle mit niedrigem Erstarrungspunkt aus paraffinischem Erdöl.* Man versetzt die Rohstoffe (Schmieröl) mit Kresol u. trennt das Gemisch von Kresol u. Öl vom Paraffin durch Schleudern oder Filtration. (**Poln. P. 16 739** vom 23/7. 1929, ausg. 10/11. 1932. **Zus. zu Poln. P. 16 738; vgl. vorst. Ref.**) SCHÖNF.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **John A. Anderson**, V. St. A., *Abscheidung von Paraffin aus Mineralölen.* Man vermischt das Öl mit der $2^1/_2$-fachen Menge eines Verdünnungsmittels, das aus 65% *Bzl.*, 25—32% *Aceton* u. 3—10% *Bzn.* besteht u. kühlt das Gemisch auf — 10° F. ab. Darauf trennt man das ausgeschiedene Paraffin ab u. dest. das Verdünnungsmittel von dem entparaffinierten Öl ab. (**A. P. 1 907 703** vom 10/4. 1931, ausg. 9/5. 1933.) DERSIN.

Standard Oil Co., V. St. A., *Entparaffinierung von Mineralölen.* Man verd. das Öl mit fl., bei gewöhnlicher Temp. gasförmigen Stoffen, wie *Propan, Butan, Isobutan, Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen*, gasförmigen *Äthern* oder *halogenierten KW-stoffen*, bei Tempp., bei denen eine glatte Lsg. erfolgt, u. kühlt das Gemisch langsam auf tiefe Tempp. von — 18 bis — 40° in geschlossenen Gefäßen ab, wobei man noch eine weitere Menge tiefgekühlter Verdünnungsmittel zusetzen kann. Man erhält *Paraffin* in großen Krystallen u. nach Abdest. der Verdünnungsmittel Öle von niedrigem Stockpunkt. (**F. P. 739 264** vom 29/6. 1932, ausg. 9/1. 1933. A. Priorr. 31/8., 26/10. 1931 u. 18/3. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Friedrich Goetze**, **Bruno Engel** und **Fritz Christmann**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Abscheidung paraffin- oder wachsartiger Stoffe aus solche enthaltenden Kohlenwasserstoffölen*, insbesondere zwecks Gewinnung paraffinfreier oder -armer Schmieröle, durch Abkühlen nach Zusatz eines Stoffes, welcher die Fällung von solchen Bestandteilen verzögert, die die mechan. Abtrennung der abgeschiedenen Stoffe erschweren, dad. gek., daß man als solche Zusatzstoffe durch Kondensation oder Polymerisation hochmolekularer paraffin., insbesondere ganz oder vorwiegend aus Hart- oder Weichparaffin bestehender KW-stoffe oder deren Derivv., gegebenenfalls unter Zugabe cycl. KW-stoffe, erhaltene Prodd. verwendet. — Man versetzt z. B. eine von 200 bis 350° sd. *Schmierölfraktion* mit einem *Paraffin*geh. von 22% mit der gleichen Menge Leuchtöl u. etwa 0,5% eines durch Kondensation von *chloriertem Paraffin* mit *Naphthalin* hergestellten Prod. Durch Abkühlung auf — 15° erhält man das *Paraffin* in gut filtrierbarer Form. (**D. R. P. 578 505** Kl. 23b vom 17/10. 1931, ausg. 14/6. 1933. **F. P. 743 531** vom 4/10. 1932, ausg. 1/4. 1933. D. Prior. 16/10. 1931.) DERSIN.

Union Oil Comp. of California, Los Angeles, V. St. A., übert. von: **Earle W. Gard**, Palos, und **Philip Subkow**, Los Angeles, V. St. A., *Herstellung von Asphalt.* Zur Herst. eines künstlichen Asphalts wird ein KW-stofföl, z. B. Petroleum, mit einem sauerstoffhaltigen Gas, z. B. Luft, bei einer solchen Temp. vermischt, bei der das Öl zu Asphalt oxydiert wird; die Gase u. Dämpfe werden dann abgezogen u. z. T. kondensiert, u. das Kondensat wird wieder dem Öl zugeführt, das der Umbildung zu Asphalt unterworfen wird. (**A. P. 1 911 114** vom 11/10. 1930, ausg. 23/5. 1933.) HEINRICHS.

Christian Kornelis Visser, Delft, *Herstellung eines Asphaltgemisches.* Asphalthaltiger Kalkstein oder ein anderer Naturasphalt, der Mineralbestandteile enthält, wird mit noch h., getopptem, asphaltbas. Rohöl behandelt. Die groben Mineral-

bestandteile werden mechan. abgetrennt u. die öligen Anteile aus dem Gemisch abdestilliert. (**Holl. P. 28 344** vom 14/6. 1930, ausg. 15/11. 1932.) Walther.

Bitumen Investments Incorp., V. St. A., *Bitumen- oder Asphaltemulsion.* Zur Herst. einer für den Kalteinbau in Straßen geeigneten Bitumen- oder Asphaltemulsion wird einer erhitzten Alkalihydroxydlsg. geschmolzener Asphalt langsam zugesetzt, dann unter ständigem Rühren eine mit dem Alkali eine Verseifung eingehende Substanz beigegeben u. schließlich eine weitere Menge Asphalt, bis die Mischung völlig emulgiert ist. Eine angemessene Zugabe von Ton oder Bentonit kann zur Erhöhung der Stabilität u. Bindekraft dienen. (**F. P. 744 008** vom 24/8. 1932, ausg. 11/4. 1933.) Heinrichs.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Teeremulsion.* Zur Herst. einer stabilen Teeremulsion, insbesondere für den Straßenbau, u. zum Imprägnieren von Holz, werden Teere, schwere Teeröle oder ähnliche Prodd. unter Hinzufügung von Pech, hauptsächlich Rohbraunkohlenpech, mit W., hauptsächlich in h. Zustande, gemischt, u. es werden dann noch alkal. wirkende Substanzen beigegeben. Beispiel: 250 kg Steinkohlenteer u. 20 kg Rohbraunkohlenpech werden auf 80—100° erhitzt. Dann werden langsam 250 kg W., das 3 kg Kartoffelstärke enthält, beigemischt. Nachdem die Mischung unter ständigem Rühren erkaltet ist, werden noch 5 l einer 40%ig. wss. Lsg. von Pottasche zugesetzt. (**F. P. 745 113** vom 4/11. 1932, ausg. 5/5. 1933. D. Prior. 20/11. 1931.) Heinrichs.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Joseph F. Putnam**, Berkeley, V. St. A., *Trennung von Emulsionen.* Man behandelt Emulsionen von *Teeren, Ölen* oder *Asphalt* in wss. Lsgg. zuerst zwischen Elektroden mit Gleichstrom, wodurch das negativ geladene KW-stoffmaterial an die Anode abgeführt wird. Danach wird die Stromzufuhr verstärkt u. eine Entwässerung der abgeschiedenen Schicht bewirkt. Das Verf. soll besonders dazu dienen, als Anode eingelegte Rohre mit einer *Asphalt*schicht zu überziehen. (**A. P. 1 897 011** vom 11/6. 1929, ausg. 7/2. 1933.) Dersin.

Georges-Albert Lasseur und **Théodore-Victor Taralon**, Frankreich, *Straßenbaumaterial.* Aus Kalium- oder Natriumwasserglas wird durch Rk. mit einer Calciumchloridlsg. oder einer Säure (z. B. Salzsäure) oder einem Metallsalz (z. B. Eisenchlorid, Eisensulfat, Kupfersulfat) ein Kieselgel gebildet. Dieses wird nach dem Abklären u. Trocknen mit erhitztem Goudron, Bitumen, Teer oder Schwerölen oder mehreren dieser Substanzen vermischt. Die M. soll ebenso wie die nach dem Hauptpatent u. dem ersten Zusatzpatent in der Straßendecke große Widerstandsfähigkeit gegen die Saugwrkg. der Autoreifen haben, sie soll aber den genannten Patenten gegenüber noch den Vorteil haben, daß sie sich nicht in den Sieböffnungen der Sprengvorr. niederschlägt u. diese verstopft. (Vgl. auch F. P. 40056; C. **1932**. II. 2409.) (**F. P. 41 982** vom 5/4. 1932, ausg. 4/5. 1933. **Zus. zu F. P. 693 448; C. 1931. I. 1150.**) Heinrichs.

Thermal Industrial & Chemical (T. I. C.) Research Co. Ltd., London, *Verfahren zur Gewinnung eines hochwertigen Straßenteers von starkem Klebevermögen aus dem bei der Destillation fester mineralischer Brennstoffe anfallenden Rohteer.* Der Rohteer wird durch Zusatz von etwa $1^1/_2$% Mineralsäure bei mäßig erhöhter Temp. (vorzugsweise zwischen etwa 49—82°) in eine Öl- u. eine Teerschicht zerlegt, worauf die Schichten getrennt werden u. das Öl von der Fraktion zwischen 325 u. 395° befreit u. dem vorher abgetrennten Teer zugefügt wird, der zuvor neutralisiert u. durch Erhitzen von W. u. anderen leichtsd. Bestandteilen befreit ist. Der abgetrennte saure Teer wird zweckmäßig vor dem Neutralisieren, Entwässern u. Destillieren mit paraffinfreien Teerölen gemischt u. durch Absitzenlassen in sauren Teer u. Öle zerlegt, die mit den anfangs aus dem Rohteer abgetrennten Ölen vermischt werden. (**D. R. P. 577 520** Kl. 80b vom 21/6. 1930, ausg. 1/6. 1933. E. Prior. 6/8. 1929.) Heinrichs.

N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Producten, Gouda, *Wegebaumaterial.* Mineralstoffe werden mit einer Emulsion von W. in Bitumen, welches mit leichteren KW-stoffen verdünnt sein kann, behandelt u. dann mit einer Emulsion von Bitumen in W., welche Stabilisierungsmittel enthalten kann. Die letztere Behandlung kann in der Straßendecke selbst stattfinden. (**Holl. P. 25 129** vom 2/7. 1929, ausg. 15/10. 1931.) Walther.

N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Produkten, Gouda, *Wegebaumaterial.* Das Steinmaterial wird vor der Behandlung mit der Bitumenemulsion mit einer Oberfläche von einem festen Stoff, wie Portlandzement, Ca-Silicat usw., der die Koagulation der Bitumenemulsion befördert, versehen. (**Holl. P. 25 139** vom 26/7. 1929, ausg. 15/10. 1931.) Walther.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

W. G. Beaton, *Gerben und Färben von Ziegenfellen bei den Eingeborenen in Kano, Nordnigeria.* Die geweichten Trockenhäute werden mit Holzasche u. „Katsi" (den zum Färben benutzten u. dann gebrannten Zweigen u. Blättern des Indigobaumes) geaschert, enthaart, mit den Blättern von Cissus aralioides gebeizt, mit den Schoten u. Samen von „Gabaruwa" (Acacia arabica) gegerbt u. mit verschiedenen Mitteln gefärbt, z. B. mit Sorghumstengeln rot oder mit Wurzeln von Curcuma longa Scitamina gelb. Abbildungen ergänzen den Bericht. (Bull. Imp. Inst. London **31**. 56—59. April 1933. Nigeria.) SELIGSBERGER.

Fred O'Flaherty und **William T. Roddy**, *Einige Bemerkungen über Käfer und ihren Schaden auf Häuten und Leder.* Vff. berichten über Häuteschäden durch Speckkäfer (Dermestidae), von denen die Arten Dermestes vulpinus (Fabricius) u. Necrobia rufipes (Kolben- oder Schinkenkäfer) näher beschrieben werden. Als Schutzmaßnahme gegen den Befall wird das Bestreuen trockner Ziegenfelle mit Naphthalin angeführt. Befallene Häute oder Felle sollten sofort nach Ankunft in der Gerberei eingearbeitet werden. Verseuchte Lagerräume werden am besten mit HCN vergast. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **28**. 298—306. Juni 1933. Dep. of Leath. Res., Univ., Cincinnati.) SELIGSB.

Madge E. Robertson, *Fortschritte in der Abwehr von Insektenplagen.* Neuere Feststellungen über die Anwendung von Hitze u. Kälte sowie von Desinfektionsmitteln bei der Bekämpfung verschiedener Insekten werden zusammengefaßt u. die besonderen Schwierigkeiten entsprechender Maßnahmen im Häutelager erörtert. (Leather Wld. **25**. 582—83. 15/6. 1933. Brit. Leath. Manuf. Res. Ass.) SELIGSBERGER.

Frederick L. Hilbert, *Einige allgemeine Bemerkungen und Beobachtungen über die Herstellung und den Gebrauch von Leder.* XIV. *Die Zerstörung von Buchbinderleder.* (XIII. vgl. C. **1933**. I. 4086.) Erörterung früherer Verss. u. Kommissionsberichte über die Gefährlichkeit der Ggw. von Säure gerade für diese Art Leder. Verschiedene Buchbinderleder, die genau nach den 1905 erschienenen Richtlinien der Society of Arts hergestellt worden waren, wiesen sämtlich noch nach 28 Jahren eine sehr hohe Reißfestigkeit auf, bei der Mehrzahl war sie aber geringer, wenn die Leder gefärbt worden waren. Auch das Anfangs-p_H war bei den gefärbten Ledern im Durchschnitt niedriger, die Differenzzahl größer. Bedenklich erscheint nach Vf. für Buchbinderleder ein Anfangs-p_H unter 3,5 u. eine Differenzzahl über 0,5. — Cr-gares Schuhleder zeigte als einziges von den oben erwähnten Ledern Spuren der Zerstörung, freilich wies es gerade die höchste Reißfestigkeit auf. Neben der Einw. von Säure, die im Herst.-Prozeß oder aus der Luft in das Leder gelangen kann, setzt bei lohgarem Leder insbesondere die natürliche Oxydation der vegetabil. Gerbstoffe die Haltbarkeit mehr oder weniger stark herab. Doch wird diese Erscheinung nach Ansicht des Vf. weniger dadurch bestimmt, welche Gerbstoffklassen zur Lederherst. verwendet wurden, als vielmehr von der Art der Extraktion u. Anwendung dieser Gerbstoffe. Gerade ein mit zuviel Gerbstoffen beladenes Leder ist in der Regel leichter zerstörbar als ein Leder, das nicht mehr Gerbstoff als eben notwendig enthält. Oft sind schlechte Erfahrungen mit Buchbinderleder darauf zurückzuführen, daß ein ursprünglich hierfür nicht bestimmtes Leder schließlich diesem Zweck dienen soll. Gutes Buchbinderleder muß aber schon als solches von vornherein bestimmt sein u. den zweckentsprechenden Herst.-Gang durchlaufen haben. (Hide and Leather **85**. Nr. 14. 13—14. 19—22. Nr. 19. 15—16. 20—24. Nr. 23. 13—17. 20—23. 1933.) SELIGSBERGER.

A. Colin-Russ, *Ein Beitrag zur Untersuchung der Bestimmung von Fett und Wasserlöslichem in Leder.* IV. *Weitere Versuche mit Systemen: Leder—Lösungsmittel.* (III. vgl. C. **1930**. I. 1514.) Im Anschluß an die früher (C. **1926**. I. 3375) entwickelten Gedankengänge behandelt Vf. den Gleichgewichtszustand bei der Auslaugung des Fettes oder Wasserlöslichen aus Leder vom mathemat. Standpunkt aus. Neben der ursprünglichen Gleichgewichtskonstanten K, deren Bedeutung nochmals erörtert wird, werden noch λ als Koeff. der Lederstruktur u. π als Koeff. der Oberflächenschicht des Leders eingeführt. Dagegen ist, wie gezeigt wird, die Form des Ledermusters ohne Einfluß. Über 100 Extraktionen von Riemen- u. Sohlledern wurden von Vf. ausgeführt u. nach seinen Methoden ausgewertet. Einzelheiten vgl. Original. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**. 363—76. Juni 1933.) SELIGSBERGER.

D. Jordan Lloyd und **W. B. Pleass**, *Titrationskurven vegetabilischer Gerbstoffe.* Die p_H-Änderungen, welche in Gerbstofflsgg. von 20° Bk. bei Zusatz steigender Mengen n. HCl oder n. NaOH auftraten, wurden in Titrationskurven zusammengefaßt. Ihre

Neigung im p_H-Gebiet der prakt. Gerbung, also zwischen 3 u. 5, ist von ähnlicher Bedeutung wie der Pufferindex von PLEASS u. kann ebenso wie das Verhältnis Gerbstoff: Nichtgerbstoff als Maßstab für die Adstringenz dienen; diese ist bekanntlich um so niedriger, je höher der Nichtgerbstoffgeh., also je niedriger das Verhältnis Gerbstoff: Nichtgerbstoff ist; aber desto besser ist auch die Lsg. gepuffert, d. i. desto höher ist der Pufferindex u. um so flacher die Neigung der Titrationskurven. Diese Regel gilt jedoch nicht in Ggw. stark ionisierter Salze, die den Nichtgerbstoffanteil erhöhen, aber den Pufferindex nicht herabdrücken. Tatsächlich kann, wie Beispiele zeigen, eine Zunahme des Aschegeh. mit einer Zunahme des Pufferindex einhergehen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**. 352—58. Juni 1933. Brit. Leath. Manuf. Res. Ass.) SELIGSBERGER.

S. A. Soc. Industrielle des Applications Chimiques „I. N. D. A. C.“, übert. von: **René Botson**, Brüssel, *Verfahren zum Enthaaren von Häuten und Fellen.* Die gut geweichten Rohhäute werden vor dem Äschern zur Öffnung der Poren mit W. von 25—35° vorbehandelt u. dann in einem Äscher, der 2,5—7 g reines Na_2S pro Liter W. enthält, bis zur beginnenden Haarlockerung behandelt. Zweckmäßig setzt man dieser Äscherbrühe noch Na-Sulfarsenit, sowie eine geringe Menge Na_2CO_3 zu. (**Aust. P. 18112/29** vom 29/1. 1929, ausg. 20/10. 1932. Belg. Prior. 31/1. 1928.) SEIZ.

Forestal Land Timber & Railways Co. Ltd., **Andrew Turnbull** und **Frederic B. Hobson**, England, *Verfahren zum Entfärben pflanzlicher Gerbstoffe oder Gerbstoffextrakte.* Man behandelt Gerbstoffe bzw. Gerbstoffextrakte in einer h., w., SO_2 enthaltenden Lsg. mit HCOOH in Mengen von nicht über 2%, berechnet auf das Gewicht des Gerbstoffes, bei Tempp. von zweckmäßig 90—95°. — Z. B. werden 50 kg fester Quebrachoextrakt mit 45 l W. erhitzt. Hierauf leitet man 2 Gew.-% des festen Extraktes an SO_2 durch diese Lsg. u. erwärmt allmählich auf 90°; dann setzt man 0,75% reine HCOOH in 6 Raten innerhalb von 3 Stdn. zu, steigert die Temp. auf 95° u. füllt mit W. bis auf 100 kg auf. Dieser Extrakt zeigt eine Rotzahl von 1,1 u. eine Gelbzahl von 2,4 nach LOVIBOND, während derselbe Extrakt ohne Zusatz von HCOOH eine Rotzahl von 2,1 u. eine Gelbzahl von 3,2 ergibt. (**F. P. 745 313** vom 9/11. 1932, ausg. 9/5. 1933. E. Prior. 25/5. 1932.) SEIZ.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

E. Pallas, *Kleister aus in kaltem Wasser löslichen Stoffen.* (Vgl. C. **1933**. I. 3508.) (Papier-Ztg. **58**. 645—46; Kunststoffe **23**. 139. Juni 1933.) GROSZFELD.

E. Sauer, *Die Bestimmung der Gallertfestigkeit von Leim und Gelatine.* Vf. schlägt vor, die in den Vereinigten Staaten als Standardmethode für die Gallertfestigkeitsprüfung seit 1930 anerkannte Best. nach BLOOM (vgl. DE BEAUKELAER u. Mitarbeiter, C. **1930**. II. 2601) auch in Deutschland zu übernehmen. Beschreibung einer vereinfachten u. verbilligten Apparatur, welche nach wiedergegebenen Vergleichsbestst. dieselben Werte liefert wie das BLOOMsche *Gelometer.* (Chem. Fabrik **6**. 293—95. 5/7. 1933. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. anorgan. Chemie.) DESEKE.

Alfred Reinhold Jahn, London, *Formen von Leim, Gelatine usw. in kleine Stückchen.* Man gießt den Leim usw. auf eine gleichmäßig fortbewegte Fläche in bestimmter Schichtdicke auf, läßt ihn durch Kühlen der Fläche zu einer Gallerte erstarren u. zerschneidet die Schicht mittels eines sich drehenden röhrenförmigen Schneidgitters in kleine Stückchen beliebiger Form, wobei sich die Stückchen in das Schneidgitter einpressen u. so von der Gießfläche abgenommen werden. Bei weiterem Drehen des Schneidgitters werden die Stückchen durch einen Luftstrom aus den Zwischenräumen des Gitters nach außen gepreßt u. von einem endlosen Band aufgenommen, auf dem sie getrocknet werden können. Die Gießfläche kann die Form einer Scheibe besitzen. (**E. P. 377 861** vom 6/11. 1931, ausg. 25/8. 1932.) SARRE.

Halowax Corp., New York, übert. von: **Ernest R. Hanson**, Bloomfield, und **Myron E. Dalaney**, East Orange, V. St. A., *Schmelzkitt*, bestehend aus einem Gemisch von einem wachsähnlichen, halogenierten Naphthalin (I) u. einem Bitumen, z. B. Gilsonit oder einem Wachs, z. B. Candelilla- oder Carnaubawachs oder einem synthet. Harz, z. B. Phenol-Formaldehydharz. Z. B. besteht der Kitt aus 3—9 Teilen I u. 1 Teil Gilsonit oder aus gleichen Teilen I u. Kresol-Formaldehydharz. Der Kitt dient

zur Herst. von elektr. Kondensatoren. (**A. P. 1865629** vom 15/2. 1929, ausg. 5/7. 1932.) SARRE.

John Frederick Cumming und **William P. Eklund**, Morris, V. St. A., *Dichtungsmasse für Risse in Metallkörpern*, insbesondere in Cylinderblocks von Verbrennungskraftmaschinen. Die M. besteht aus einem Gemisch von 95 Vol.-% *Na*- oder *K-Silicat*, $4^1/_2$% Petroleumruß u. $^1/_2$% Bergamottöl als Geruchskorrigens u. wird dem k. Kühlwasser der Maschine zugesetzt, wobei während des Laufens der Maschine u. des Zirkulierens des Kühlwassers die Risse abgedichtet werden. (**A. P. 1868195** vom 25/8. 1930, ausg. 19/7. 1932.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **August Runte** und **Adolf Menger**, Krefeld), *Verfahren zum Aufkleben von Bodenbelagsstoffen*, gek. durch die Verwendung einer wss. Emulsion eines harzartigen Kondensationsprod., das die Reste eines mehrwertigen Alkohols, einer mehrbas. organ. Säure u. einer einbas. organ. Säure enthält. — Als Emulgatoren verwendet man z. B. Salze von Sulfosäuren mehrfach alkylierter KW-stoffe, wie Diisopropylnaphthalinsulfosäure, ferner Ammonsalze hochmolekularer aliphat. Carbonsäuren, wie Wachs-, Montan- oder Harzsäuren oder Ammonsalze von alkalilöslichen Eiweißstoffen wie Casein. Als mehrbas. Säure verwendet man z. B. Phthalsäure, als einbas. z. B. Leinölfettsäure. (**D. R. P. 577885** Kl. 22 i vom 25/3. 1932, ausg. 6/6. 1933.) SARRE.

XXIV. Photographie.

Paul K. Winter und **Harvey V. Moyer**, *Der p_H-Wert von Sensibilisierungslösungen für den Blaudruck. Wirkung der Hinzufügung verschiedener Salze.* Ein Zusatz von Diammoniumphosphat zu der Sensibilisierungslsg. für das Eisenblauverf. bewirkt, daß die weißen Stellen der Drucke keine bläuliche Färbung erhalten. Dies wird nicht durch eine Veränderung der Wasserstoffionenkonz. verursacht, sondern durch eine Abnahme der Empfindlichkeit des Papiers durch die Ggw. negativer Ionen. (Ind. Engng. Chem. **25**. 461—62. April 1933. Ohio State Univ.) FRIESER.

Gerhard Kraft, *Über das photochemische Verhalten von Halogensilberemulsionen in Abhängigkeit von der Konstitution der zur Einwirkung gebrachten neuen Desensibilisatoren und Entwicklersubstanzen.* Etwa 80 verschiedene Substanzen wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, anbelichtetes Chlorsilberpapier beim Belichten auszubleichen oder die weitere Schwärzung zu verzögern u. die direkte Schwärzung von Brom- u. Jodsilberplatten chem. zu sensibilisieren, um diese Eigg. mit der desensibilisierenden Wrkg. in Zusammenhang zu bringen. Es ergab sich, daß sämtliche Substanzen, die sich als gute Desensibilisatoren erwiesen, auf AgBr nicht, auf AgJ nicht oder nur wenig sensibilisierend wirkten. Die besten Desensibilisatoren wirkten auf die weitere Schwärzung von angelaufenem Chlorsilberpapier verzögernd. Im Laufe der Unters. gelang es, einige auch für die Praxis brauchbare Desensibilisatoren zu finden. Bei allen Substanzen wurde ihre Wrkg. auf das latente Bild u. ihr Entw.-Vermögen geprüft. Dabei ergab sich, daß Chinoxalin u. Phenolchinoxalin auch ohne Sulfit u. Soda entwickeln, wodurch ein neuer Typus von Entwicklersubstanzen gefunden wurde. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **31**. 329—64. Mai 1933. Karlsruhe, Photochem. Inst. d. Techn. Hochsch.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Zur Theorie der Desensibilisierung.* Vf. betont die Übereinstimmung von REINDERS u. HAMBURGER (C. **1933**. I. 2500.) mit der von ihm aufgestellten Oxydationstheorie der Desensibilisierung. (Photographische Ind. **31**. 577. 14/6. 1933.) FRIESER.

Curt Emmermann, *Moderne, höchstempfindliche Emulsionen.* Vf. zeigt, daß eine Reihe von Einwendungen, die man bisher den höchstempfindlichen Emulsionen gegenüber erhoben hat, nicht mehr zu Recht bestehen. Die modernen Emulsionen arbeiten schleierfrei, besitzen eine gute Farbenempfindlichkeit u. einen großen Belichtungsspielraum. Auch hat die Körnigkeit gegenüber den früheren unempfindlicheren Emulsionen nur wenig zugenommen. (Photogr. Rdsch. **70**. 229—32. Juni 1933.) FRIESER.

Jahrbuch für Photographie, Kinematographie und Reproduktionsverfahren. Hrsg. von **Josef Maria Eder, Eduard Kuchinka** und **Curt Emmermann**. Bd. 31. 1928—1929. Tl. 2. Halle: Knapp 1933. (VIII, S. 321—612, 16 S.) gr. 8°. nn M. 18.—; geb. nn M. 19.80.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 28. Juli 1933.

zur Herst. von elektr. Kondensatoren. (**A. P. 1865629** vom 15/2. 1929, ausg. 5/7. 1932.) SARRE.

John Frederick Cumming und **William P. Eklund**, Morris, V. St. A., *Dichtungsmasse für Risse in Metallkörpern*, insbesondere in Cylinderblocks von Verbrennungskraftmaschinen. Die M. besteht aus einem Gemisch von 95 Vol.-% *Na*- oder *K-Silicat*, $4^1/_2$% Petroleumruß u. $^1/_2$% Bergamottöl als Geruchskorrigens u. wird dem k. Kühlwasser der Maschine zugesetzt, wobei während des Laufens der Maschine u. des Zirkulierens des Kühlwassers die Risse abgedichtet werden. (**A. P. 1868195** vom 25/8. 1930, ausg. 19/7. 1932.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **August Runte** und **Adolf Menger**, Krefeld), *Verfahren zum Aufkleben von Bodenbelagsstoffen*, gek. durch die Verwendung einer wss. Emulsion eines harzartigen Kondensationsprod., das die Reste eines mehrwertigen Alkohols, einer mehrbas. organ. Säure u. einer einbas. organ. Säure enthält. — Als Emulgatoren verwendet man z. B. Salze von Sulfosäuren mehrfach alkylierter KW-stoffe, wie Diisopropylnaphthalinsulfosäure, ferner Ammonsalze hochmolekularer aliphat. Carbonsäuren, wie Wachs-, Montan- oder Harzsäuren oder Ammonsalze von alkalilöslichen Eiweißstoffen wie Casein. Als mehrbas. Säure verwendet man z. B. Phthalsäure, als einbas. z. B. Leinölfettsäure. (**D. R. P. 577885** Kl. 22 i vom 25/3. 1932, ausg. 6/6. 1933.) SARRE.

XXIV. Photographie.

Paul K. Winter und **Harvey V. Moyer**, *Der p_H-Wert von Sensibilisierungslösungen für den Blaudruck. Wirkung der Hinzufügung verschiedener Salze.* Ein Zusatz von Diammoniumphosphat zu der Sensibilisierungslsg. für das Eisenblauverf. bewirkt, daß die weißen Stellen der Drucke keine bläuliche Färbung erhalten. Dies wird nicht durch eine Veränderung der Wasserstoffionenkonz. verursacht, sondern durch eine Abnahme der Empfindlichkeit des Papiers durch die Ggw. negativer Ionen. (Ind. Engng. Chem. **25**. 461—62. April 1933. Ohio State Univ.) FRIESER.

Gerhard Kraft, *Über das photochemische Verhalten von Halogensilberemulsionen in Abhängigkeit von der Konstitution der zur Einwirkung gebrachten neuen Desensibilisatoren und Entwicklersubstanzen.* Etwa 80 verschiedene Substanzen wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, anbelichtetes Chlorsilberpapier beim Belichten auszubleichen oder die weitere Schwärzung zu verzögern u. die direkte Schwärzung von Brom- u. Jodsilberplatten chem. zu sensibilisieren, um diese Eigg. mit der desensibilisierenden Wrkg. in Zusammenhang zu bringen. Es ergab sich, daß sämtliche Substanzen, die sich als gute Desensibilisatoren erwiesen, auf AgBr nicht, auf AgJ nicht oder nur wenig sensibilisierend wirkten. Die besten Desensibilisatoren wirkten auf die weitere Schwärzung von angelaufenem Chlorsilberpapier verzögernd. Im Laufe der Unters. gelang es, einige auch für die Praxis brauchbare Desensibilisatoren zu finden. Bei allen Substanzen wurde ihre Wrkg. auf das latente Bild u. ihr Entw.-Vermögen geprüft. Dabei ergab sich, daß Chinoxalin u. Phenolchinoxalin auch ohne Sulfit u. Soda entwickeln, wodurch ein neuer Typus von Entwicklersubstanzen gefunden wurde. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **31**. 329—64. Mai 1933. Karlsruhe, Photochem. Inst. d. Techn. Hochsch.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Zur Theorie der Desensibilisierung.* Vf. betont die Übereinstimmung von REINDERS u. HAMBURGER (C. **1933**. I. 2500.) mit der von ihm aufgestellten Oxydationstheorie der Desensibilisierung. (Photographische Ind. **31**. 577. 14/6. 1933.) FRIESER.

Curt Emmermann, *Moderne, höchstempfindliche Emulsionen.* Vf. zeigt, daß eine Reihe von Einwendungen, die man bisher den höchstempfindlichen Emulsionen gegenüber erhoben hat, nicht mehr zu Recht bestehen. Die modernen Emulsionen arbeiten schleierfrei, besitzen eine gute Farbenempfindlichkeit u. einen großen Belichtungsspielraum. Auch hat die Körnigkeit gegenüber den früheren unempfindlicheren Emulsionen nur wenig zugenommen. (Photogr. Rdsch. **70**. 229—32. Juni 1933.) FRIESER.

Jahrbuch für Photographie, Kinematographie und Reproduktionsverfahren. Hrsg. von **Josef Maria Eder, Eduard Kuchinka** und **Curt Emmermann.** Bd. 31. 1928—1929. Tl. 2. Halle: Knapp 1933. (VIII, S. 321—612, 16 S.) gr. 8°. nn M. 18.—; geb. nn M. 19.80.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 28. Juli 1933.