

Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II.

Nr. 13.

27. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Kenneth T. Bainbridge, *Vergleich der Massen von H^2 und Helium*. (Vgl. C. 1933. II. 490.) Vf. macht massenspektrograph. Aufnahmen von HeH^1 u. $H_2^2H^1$ u. von HeH^2 u. H_3^2 . Dabei geben jeweils die Moll.-Paare mit nahezu gleicher M. ein enges Dublett, aus dessen Dispersion die M. von H^2 gegenüber derjenigen von He ermittelt wird. Die M. von H^2 wurde bezogen auf He mit 4,00216 zu $2,01363 \pm 0,00004$ bestimmt, bezogen auf O^{16} zu $2,01363 \pm 0,00008$. Jedes der benutzten Spektren gibt zwei Bestimmungsmöglichkeiten für die M. des H^2 , einmal durch den Vergleich von HeH^1 mit $H_2^2H^1$ u. außerdem durch Vergleich von HeH^2 mit H_3^2 . Für H^1 wurde die M. 1,007775 genommen. Ein Fehler von 1 zu 1000 in der Dispersionsbest. kann nur einen Fehler von 1 zu 200 000 bei der Best. der M. von $H_2^2H^1$ ergeben, oder einen Fehler von 1 zu 240 000 bei der M. von H_3^2 . Bei dieser Methode hängt die Massenbest. von H^2 nur von der M. von He ab u. ist unempfindlich dagegen, welcher Wert für H^1 im Bereich von $\pm 0,1\%$ von 1,007775 genommen wird. Ähnlich ist die schließliche Massenbest. von H^2 mittels der Dispersion aus der Trennung der HeH^1 - u. der HeH^2 -Linien unabhängig von dem für die M. von HeH^2 benutzten Wert. (Physic. Rev. [2] 44. 57. 1/7. 1933. Swarthmore, Penns., Bartol Research Foundat. of the Franklin Inst.) SCHNU.

Kenneth T. Bainbridge, *Die Massen der Lithiumisotope*. Durch Vergleich mit H_3^2 wurde die M. von Li^6 bezogen auf O^{16} zu $6,0145 \pm 0,0003$ massenspektrograph. bestimmt. Für die M. von Li^7 wurde $7,0146 \pm 0,0006$ gefunden. Die M. von H^2 war vorher genau gegenüber derjenigen von He bestimmt worden. Die Massenbest. von Li^7 ist nicht so genau wie die von Li^6 . Sie kann nicht durch direkte Extrapolation gewonnen werden, weil die Massenskala nicht genau linear ist. Die deshalb anzubringende Korrektur war bekannt von den Dispersionsdaten früherer Platten. Der wahrscheinliche Fehler, den diese korrigierte Extrapolation mit sich bringt, wird etwa $\pm 0,0003$ Masseneinheiten betragen. Das gefundene Massenverhältnis der Li-Isotope stimmt nicht mit dem aus der Bandenanalyse gewonnenen Wert überein. Dagegen ist es im Einklang mit dem früher massenspektrograph. gefundenen Verhältnis. (Physic. Rev. [2] 44. 56—57. 1/7. 1933. Swarthmore, Penns., Bartol Research Foundat. of the Franklin Inst.) SCHNURMANN.

Wendell M. Latimer und Herbert A. Young, *Die Calciumisotope nach der magneto-optischen Methode*. Vff. knüpfen an eine Unters. von ALLISON (C. 1931. I. 2234) an. Sie finden noch ein weiteres Ca-Isotop. Wenn sie zu verd. HCl, die im Ca-Gebiet keine Minima zeigt, eine Spur $CaCl_2$ zusetzen, bekommen sie Minima bei 18,45, 18,59 u. 18,66 (in ALLISONS Einheiten), während ALLISON nur die beiden Minima 18,44 u. 18,66 angibt. Vff. glauben ihr drittes Minimum dem Vorhandensein von Ca^{41} zuschreiben zu können. (Physic. Rev. [2] 44. 61. 1/7. 1933. Univ. of California, Dept. of Chemistry.) SCHNURMANN.

Gregory P. Baxter und Chester M. Alter, *Das Atomgewicht des Bleis der Katanga-Pechblende*. Ausführlicher Bericht über die C. 1933. II. 1293 referierte Arbeit. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2785—92. Juli 1933. Cambridge Mass.) P. L. GÜ.

J. Franck und H. Kuhn, *Schlüsse auf Bindungsfestigkeit und Bindungsart aus kontinuierlichen Absorptionsspektren*. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad 2. 223 bis 226. Mai 1933. — C. 1933. I. 2362.) BORIS ROSEN.

E. Rabinowitsch, *Paramagnetismus und chemische Bindungen*. Zusammenfassende Darst. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 702—15. August 1933.) HOPPE.

Ernst Jänecke, *Über Entmischung im System $KOH-NH_3-H_2O$ und ternäre Systeme vom Typus Äther-Wasser-X*. Es wird das Zustandsbild des ternären Systems $KOH-NH_3-H_2O$ untersucht u. zwar in der Hauptsache das Gebiet, in dem die Bldg. zweier Fll. beobachtet wurde. Die Verss. wurden in der Weise durchgeführt, daß gewogen

Mengen KOH-Lsg. bekannter Konz. oder von festem KOH u. H_2O in eine oben zu einem dünnen Rohre ausgezogene Ampulle von dickem Glase gebracht wurden, das Gefäß in einem Gemisch aus fester CO_2 u. C_2H_5OH abgekühlt u. eine bestimmte Menge fl. NH_3 hinzugegeben wurde. Bei einer Reihe von Proben konnte bei niederen Temp. festgestellt werden, wann das Gemisch aus Bodenkörper u. Mutterlauge sich in ein Gemisch aus zwei Fl. mit Bodenkörper verwandelt u. umgekehrt. Die Best. der Temp., bei der sich die zweite Fl. bildete, wurde bei Vorhandensein erheblicher Mengen Bodenkörper erschwert. Dagegen war die Temp. genau bestimmbar, auf die erwärmt werden mußte, um den mit zwei Fl. im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper zum Verschwinden zu bringen. Verschwand der Bodenkörper erst bei höherer Temp., so wurden die Ampullen in einem Rollofen erhitzt. Die Grenzkurve wurde mit ziemlicher Genauigkeit festgestellt. Der tiefste Punkt der Grenzkurve, der einen krit. Punkt darstellt, liegt bei einer Zus. von 30 KOH, 29 NH_3 , H_2O u. 4^0 Vf. schließt daran einige theoret. Betrachtungen über die Art, wie sich die Entw. nach höheren Temp. fortsetzt. Das untersuchte System KOH- NH_3 - H_2O gehört wahrscheinlich in die Gruppe der Systeme, bei der nicht alle Gemische zweier Fl. beim Erwärmen zu einer Fl. zusammenfließen. Das Verh. läßt sich anschaulich mit Hilfe eines Drahtmodells wiedergeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 682—87. Aug. 1933. Breslau.) HOPPE.

E. Cremer und M. Polanyi, *Die Umwandlung von o- in p-Wasserstoff in festem Zustand*. Vff. belegen ihre Ansicht (C. 1931. II. 1892), daß es sich bei der Tieftemp.-Umwandlung des o-Wasserstoffs in H_2 -para nicht um einen Austausch von Atomen, sondern um einen rein physikal. Vorgang handelt, durch neue Verss. Die Rk. wurde im fl. u. im festen Zustand gemessen, die Geschwindigkeit ist im festen Zustand etwas größer als im fl., verläuft nach der zweiten Ordnung u. ist innerhalb einer Phase unabhängig von der Temp. Bei fortgeschrittener Umwandlung tritt ein Absinken der Konstanten auf, das die Vff. durch die Langsamkeit der Diffusion der o-Moll. erklären, obwohl sehr niedrige Diffusionskonstanten angenommen werden müssen. Eine Tunnelrk. im Sinne der Theorie von BORN u. WEISSKOPF (C. 1931. II. 7) muß nach diesen Verss. ausgeschlossen werden, so daß lediglich Molekularkräfte entsprechend denen, die bei paramagnet. Moll. wirksam sind, für die Umwandlung verantwortlich gemacht werden können. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 459—68. Juni 1933. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) BRAUER.

P. Harteck und H. W. Schmidt, *Die Selbstdiffusion des Wasserstoffes*. Die Analyse der beiden H_2 -Modifikationen ermöglicht zum erstenmal die direkte Messung des Selbstdiffusionskoeff. Sie wurde nach zwei Methoden durchgeführt. Nach der dynam. Methode lassen Vff. einen parareichen Wasserstoff mit n. in einem Messingrohr diffundieren, das in der Mitte durch einen Hahn geteilt ist. Der Vers. ergibt für 20^0 u. 1 at den Wert $D = 1,28_5 \pm 0,002_5$. Um die Temp.-Abhängigkeit zu ermitteln, mußte eine stat. Methode angewandt werden, wo die Rückdiffusion eines mit konstanter Geschwindigkeit strömenden Gemisches gemessen wurde. Mit einer Sonde wurde der H_2 -para-Geh. v o r der Mischungsstelle gemessen. Der App. konnte im Dewar gekühlt werden. Der Wert von D beträgt für 85^0 absol. 0,172 u. für $20,4^0$ absol. 0,00816. Die SUTHERLANDSche Beziehung gibt bei tiefen Temp. zu tiefe Werte. Vff. zeigen ferner, daß für die vorliegenden Verss. kein Unterschied im gaskinet. Verh. der beiden Modifikationen besteht. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 447—58. Juni 1933. Berlin-Dahlem, K. W. I. für phys. Chemie u. Elektrochemie.) BRAUER.

René Audubert und Van Doormaal, *Über Strahlungsemission durch chemische Reaktionen*. Um die bei chem. Rkk. auftretende Strahlung nachzuweisen, verwenden Vff. den von RAJEWSKY (C. 1931. I. 2365) angegebenen GEIGER-Zähler, der als Kathode lichtempfindliche Metallverb. enthält, im Falle der Vff. CuJ , Cu_2O , CuO , Al , um in verschiedenen Spektralgebieten zwischen 2000 u. 5000 Å empfindlich zu sein. Es gelingt den Vff., schwache Strahlungsemission bei einer Reihe von Oxydationsrkk. u. bei der anod. Oxydation von Ta u. Si, sowie bei der W.-Zers. durch Amalgam aufzufinden. Die Intensität scheint der Rk.-Geschwindigkeit proportional zu sein, während das Spektralgebiet für jede Rk. charakterist. ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1883—85. 19/6. 1933.) BRAUER.

Philip A. Shaffer, *Reaktionsgeschwindigkeit und das „Prinzip vom Austausch gleicher Valenzen“*. Vf. nimmt an, daß in einer bimolekularen Oxydationsrk. als Bedingung gelten darf, daß das reduzierende Mol. ebensoviel Elektronen abzugeben in der Lage ist, wie das oxydierende aufnehmen muß, um in einen stabilen Zustand überzugehen, u. daß, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, die Rk. trimolekular oder über

einen Katalysator u. deshalb in geeigneten Fällen bedeutend langsamer verlaufen muß. Von zahlreichen möglichen Fällen hat Vf. die Rk. zwischen Cerisulfat u. Thallosulfat untersucht. Obwohl die Lsgg. gegeneinander die aus den Normalpotentialen zu er rechnende Spannung zeigen, erfolgt nach dem Mischen auch beim Kochen keine merk bare Rk., während nach Zusatz von $MnSO_4$ die Halbwertszeit der Rk. nur 1 Stde. beträgt. Die Unterss. werden fortgesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2169—70. Mai 1933. St. Louis, Missouri, Lab. of biol. Chem. Washington Univ. School of Medi cine.)
BRAUER.

L. Rosenkewitsch, *Zur Theorie der „nichtadiabatischen“ Reaktionen*. Im Anschluß an eine von ROGINSKI u. dem Vf. (C. 1931. II. 672. 1381) entwickelte Theorie über den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten u. der Gesamtspin-änderung bei einer Rk. werden einige quantitative Beispiele kurz diskutiert. An Hand einer von LANDAU (C. 1932. II. 1590) gegebenen Formel werden der monomolekulare nichtadiabat. Zerfall von Moll., der Zerfall von Ionenmoll. u. von sog. symmetr. Moll. im Gültigkeitsbereich der oben erwähnten Formel besprochen. (Physik. Z. Sowjet-union 3. 236—40. 1933. Charkow, Physik. Techn. Inst.)
BRAUER.

Victor K. La Mer, *Chemische Kinetik. Die Temperaturabhängigkeit der Akti- vierungsenergie. Entropie und freie Energie der Aktivierung*. Aus der statist. Ableitung der ARRHENIUSschen Gleichung ergibt sich ganz allgemein eine Temp.-Abhängigkeit der Aktivierungsenergie einer Rk. Vf. behandelt im vorliegenden Teil den Fall nichtion. Rkk., wo gewöhnlich die Temp.-Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vernachlässigt wird. Diese erscheint in der Formel $(d E_{akt.}/dT) = (C_{jakt.} - C_i) = C_{akt.}$, wo $C_{jakt.}$ der partielle Wärmeinhalt der reagierenden Moll. u. C_i der entsprechende Wärme- inhalt aller Moll. ist. Die BRÖNSTEDSche Gleichung wird abgeleitet u. der Aktivitäts- koeff. wird kinet. gedeutet. Hieraus ergibt sich, daß die HINSHELWOOD-MOELWYN- HUGHESsche Theorie der Rk.-Geschwindigkeit in Lsgg. (C. 1932. I. 1869) nicht richtig sein kann. An Hand experimenteller Ergebnisse wird die Temp.-Abhängigkeit der Aktivierungsenergie in Lsgg. erläutert. Vf. kommt zu denselben Ergebnissen wie BRANDSMA (C. 1930. I. 792). (J. chem. Physics 1. 289—96. Mai 1933. New York, Depart. of Chem. Columbia Univ.)
BRAUER.

Victor K. La Mer, *Aktivierungsenergie*. Im Verlauf einer Unters. über Ionenrkk. in Lsgg. (C. 1931. II. 1964) werden an den Systemen $NaOOCCH_2Br + Na_2S_2O_3$ u. $NaOCOCH_2CH_2Br + Na_2S_2O_3$ folgende Daten gemessen. Akt. Energie u. die Konst. B der Gleichung $\log k = B - (E_{akt.}/2,3 RT)$ als Funktion der Temp. u. Konz. Neben der bekannten Temp.-Abhängigkeit der Akt.-Energie ergibt sich eine solche der Größe B , was zufolge der Gleichung $B = \log Z + (S_{akt.}/2,3 R)$ auf eine von 0 verschiedene Akt.- Entropie deutet. (Die übliche Stoßtheorie folgt hieraus durch $S_{akt.} = 0$.) (J. Amer. chem. Soc. 55. 1739—41. April 1933. New York, Dep. of Chem. Columbia Univ.)
BRAUER.

E. W. R. Steacie, *Gegenseitige Aktivierung beim monomolekularen Zerfall von gasförmigen Methyl- und Äthyläthergemischen*. (Vgl. C. 1933. I. 3156.) Wegen des Widerspruchs der Resultate des Vf. (C. 1932. II. 656) mit denen von KASSEL (C. 1932. II. 3191) untersucht der Vf. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln noch einmal den gegenseitigen Einfluß von Ä. u. Dimethyläther beim therm. Zerfall (478°) u. findet, daß im Gegensatz zu seinen früheren Resultaten, welche durch Temp.-Schwankungen gefälscht waren, eine Energieübertragung zwischen den beiden Moll. stattfindet, doch beträgt diese nur 40—60% im Vergleich zur Energieübertragung zwischen gleichen Stoßpartnern. (J. chem. Physics 1. 313—15. Mai 1933. Montreal, Kanada, Phys. Chem. Labor., Mc Gill Univ.)
BRAUER.

M. Volmer und **M. Bogdan**, *Stoßaktivierung und homogene Katalyse beim N_2O -Zerfall in Fremdgasen*. Im Anschluß an die Verss. von VOLMER u. FROELICH (C. 1933. I. 1398) wurde der Einfluß von Ne, Ar, Kr, X, Hg, J_2 , Br_2 , H_2O u. H_2 auf den mono- molekularen N_2O -Zerfall untersucht, um die Stoßaktivierungswahrscheinlichkeiten festzustellen. Der App. war derselbe wie in früheren Verss., nur mußte infolge der katalyt. Wrkg. von Hg, J_2 , Br_2 die Rk.-Temp. auf etwa 500° erniedrigt werden. Diese katalyt. Wrkg. konnte daran erkannt werden, daß die Rk.-Geschwindigkeit beim Hg proportional der Konz., beim J_2 u. Br_2 proportional der Wurzel der Konz. ansteigt, was auf die katalyt. Wrkg. der Halogenatome hindeutet. In Übereinstimmung damit erhält man beim Hg eine Erniedrigung der Aktivierungswärme von 54 000 auf 47 000 cal., während bei J_2 u. Br_2 trotz der auf das hundertfache steigenden Rk.-Geschwindigkeit keine Erniedrigung, im zweiten Falle sogar eine Erhöhung der Aktivierungswärme

auf 58 500 cal. festgestellt wurde. Offenbar ist der zusätzliche Betrag die halbe Dissoziationswärme der Halogene. Verss. mit H_2 führten im Gegensatz zu den Resultaten von HINSELWOOD (C. 1924. II. 1880) zu W.-Bldg. u. konnten nicht verwertet werden. Die Verss. mit Edelgasen ergaben abnehmende Aktivierungswahrscheinlichkeiten mit steigendem Mol.-Gew. In Fortsetzung der Resultate von VOLMER u. FROELICH ergeben sich folgende Stoßausbeuten: H_2O : 1/127, N_2O : 1/190, Ne: 1/400, Ar: 1/935, Kr: 1/1054, X: 1/1160. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 257—72. Mai 1933. Berlin, Techn. Hochschule. Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) BRAUER.

A. Glissmann und H.-J. Schumacher, *Der thermische Ozonzerfall*. Der therm. Ozonzerfall wurde im Anschluß an den photochem. Zerfall, der von BERETTA u. SCHUMACHER (C. 1932. II. 840), u. an die Unterss. von SCHUMACHER u. SPRENGER (C. 1930. II. 1651) bei kleinen Drucken, jetzt im Temp.-Gebiet zwischen 70 u. 110° bei O_3 -Drucken von 20—400 mm u. bei O_2 -Drucken von 300—600 mm Hg in Gefäßen aus Glas, Quarz u. Hartglas u. bei Zusatz von Fremdgasen untersucht. Es wird ein Wandeinfluß von maximal 10% festgestellt, der schwächer von der Ozonkonz. abhängt als die Gasrk., einen kleineren Temp.-Koeff. besitzt u. durch O_2 verringert wird. Ein zweiter hemmender Wandeinfluß, der aber auch nur 10% ausmacht, ist vermutlich durch Kettenabbruch zu erklären. Beide können gegenüber der Gasrk. vernachlässigt werden. Diese ist, wenn man von reinem Ozon ausgeht, bimolekular. Der Einfluß des O_2 ist sowohl hemmend wie beschleunigend, so daß sich ein kompliziertes Rk.-Schema mit 7 Geschwindigkeitskonstanten ergibt. Es lassen sich aber durch experimentell realisierbare Grenzfälle alle Konstanten berechnen, u. die so gewonnenen Werte stimmen mit den gefundenen befriedigend überein. Die Primärrk. zwischen zwei Ozonmoll. liefert angeregte O_2 -Moll., welche bei hohen O_3 -Drucken eine Kette induzieren. Berechnung der Aktivierungswärme ergibt unter Ausschaltung dieses Fehlers $24 \pm 0,5$ kcal für die Primärrk. u. für die Gesamtrk. bei Ggw. von O_2 31—32 kcal. Der Einfluß der Fremdgase He, N_2 u. CO_2 äußerte sich in einer Beschleunigung in der angegebenen Reihenfolge. Die Verss. von BOWEN, MOELWYN-HUGHES u. HINSELWOOD (C. 1932. I. 1870) über den Ozonzerfall in CCl_4 lassen sich durch das angegebene Schema deuten. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 323—48. Mai 1933. Berlin, Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) BRAUER.

R. Brinkman, R. Margaria und F. J. W. Roughton, *Die Kinetik der Kohlendioxid-Kohlensäurereaktion*. Vff. untersuchen die Rk. $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, die in der Freimachung des CO_2 aus dem Blute durch ein im Hämoglobin enthaltenes Enzym eine wichtige Rolle spielt. Sie bestätigen im wesentlichen die Resultate FAURHOLTS (C. 1924. II. 1336), denn sie finden im p_H -Bereich 0—8 die Gleichung:

$$d CO_2/dt = K[H_2CO_3] - K'[CO_2]$$

entsprechend der Rk. $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$. Die Konstanten sind unabhängig von der Acidität u. in Übereinstimmung mit der von THIEL bestimmten Gleichgewichtskonstanten. Im Gebiet p_H 10—13 gilt dagegen

$$d CO_2/dt = K_1[HCO_3^-] - K_2[CO_2][OH^-],$$

während zwischen p_H 8—10 beide Rkk. berücksichtigt werden müssen. Die Wärmetönung der ersten Rk. läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht bestimmen; für die zweite Rk. wird direkte Messung beim Mischen von HCl u. Na_2CO_3 unter Abzug der Neutralisationswärme 3750 cal gefunden, während der von THOMSEN bestimmte Wert 4200 cal betrug. Für die Messung der Rk.-Geschwindigkeit wurden drei Methoden verwendet. Die erste mißt die CO_2 -Druckänderung über dem Rk.-Gefäß, in welchem unter Schütteln im Thermostaten $NaHCO_3$ u. Säure zur Rk. gebracht werden. Für Rk.-Geschwindigkeiten bis herunter zu 0,01 sec. verwenden Vff. eine Strömungsmethode, in welcher $NaHCO_3$ -Lsg. u. Säuremischung mit passendem Indicatorzusatz durch ein Rohr mit konstanter Geschwindigkeit strömen. Die Farbintensität des Indicators an verschiedenen Stellen wird photoelektr. gemessen. Nach der dritten Methode wird die Konz. von gel. CO_2 in strömender Lsg. gemessen, indem diese als Manometerfl. an eine Kammer mit bestimmtem gasförmigem CO_2 -Geh. angeschlossen ist. Der Austausch von CO_2 -Gas \rightleftharpoons CO_2 gel. bestimmt den Manometerstand. Die erste Methode gibt — für entsprechend langsamen Rk.-Verlauf — die genauesten Resultate, doch stimmen die Werte aus allen drei Methoden befriedigend überein. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. 232. 65—97. 17/5. 1933. Cambridge, Physiological Lab.) BRAUER.

M. Poljakow, *Zur Möglichkeit des Übergangs von katalytischen Reaktionen von der Oberfläche in den Raum*. Der Verlauf der Rk. zwischen H_2 u. O_2 wird spektral-

photograph. in einer Entfernung von 6—7 cm vom Katalysator (Pd), an dessen Oberfläche die Rk. einsetzt u. größtenteils verläuft, untersucht. Es zeigt sich, daß der aktivierte u. dabei dissoziierte Wasserstoff von der Katalysatoroberfläche in den Gasraum übergeht u. die Rk. im Innern einleitet, was ein Leuchten schon bei etwa 70—80° u. 5—20 cm Hg hervorruft. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 3. 201—03. 1932. Dnjepropetrowsk, Physikal.-chem. Inst.)

GURIAN.

Li Klemm, Wilhelm Klemm und Günther Schiemann, *Die Mischbarkeit von aromatischen Halogenverbindungen im festen Zustand. Über aromatische Fluorverbindungen.* XV. (XIV. vgl. C. 1933. I. 3927.) Die Befunde von GRIMM (GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik 24 [1927]. 581) über die Mischbarkeit von Halogenverbb. im festen Zustand zeigen, daß salzartige Cl'- u. Br'-Verbb. mit gleichem Kation immer, Br'- u. J'-Verbb. meistens Mischkristalle bilden, daß dagegen F'- u. Cl'-Verbb. im allgemeinen nicht mischbar sind. Diese Regel wird erklärt mit der verschiedenen großen Differenz der Ionenradien ($F' = 1,33$, $Cl' = 1,84$, $Br' = 1,96$, $J' = 2,20$ Å). Die Erweiterung dieser Unterss. auf das H-Ion (ZINTL u. HARDER, C. 1931. II. 3434) zeigt geringe kristallchem. Verwandtschaft trotz sehr kleiner Differenz der Gitterabstände (1,5% bei LiH \rightarrow LiF), findet aber eine Erklärung in dem abweichenden Atombau ($H' = 2$, $F' = 2 + 6$ Außenelektronen). Vf. dehnten diese Unterss. auf organ. Reihen (KW-stoff, F-, Cl-, Br- u. J-Verb.) aus, bei denen die Halogene nicht ionogen gebunden sind u. fanden lückenlose Mischbarkeit bei Naphthalin u. seinen β -Substitutionsprodd., sogar zwischen dem KW-stoff u. β -Bromnaphthalin. Die mit den in α -Stellung substituierten Derivv. durchgeführte Unters.-Reihe zeigte dagegen ausnahmslos eutekt. Systeme. In der Reihe Benzol-Monohalogenbenzole fand PASCAL (Bull. Soc. chim. France [4] 13 [1913]. 744) kristallchem. Verwandtschaft nur zwischen Chlor-, Brom- u. Jodbenzol untereinander, während alle Kombinationen mit Fluorbenzol Eutektika bildeten. In der Reihe der in 4-Stellung substituierten Diphenylverbb. besteht bei benachbarten Verbb. in allen Fällen vollständige Mischbarkeit (Diphenyl \rightarrow 4-Fluordiphenyl, 4-Fluordiphenyl \rightarrow 4-Chlordiphenyl etc.). Bei nicht benachbarten Verbb. (Diphenyl \rightarrow 4-Chlor, 4-Bromdiphenyl; 4-Fluor \rightarrow 4-Bromdiphenyl) treten eutekt. Gemische auf. Die völlige Mischbarkeit von Diphenyl mit 2-, 3- u. 4-Fluordiphenyl zeigt, daß hier kein Einfluß des Ortes der Substitution vorliegt, der dagegen genau wie beim Naphthalin auch beim Toluol eine Rolle spielt. Toluol bildet Mischkristalle mit o- u. m-Fluortoluol, nicht dagegen mit p-Fluortoluol u. p-Chlortoluol. p-Fluor- u. p-Chlortoluol bilden ein Eutektikum, p-Chlor- u. p-Bromtoluol aber Mischkristalle. Die Reihen Benzol \rightarrow Monohalogenbenzole, Toluol \rightarrow p-substituierte Toluole u. Naphthalin \rightarrow α -substituierte Naphthaline zeigen beim Übergang vom KW-stoff zur Fluorverb. u. von der Fluor- zur Chlorverb. eindeutig Sprünge in der Mischbarkeit, dagegen kristallchem. Ähnlichkeit bei den Chlor-, Brom- u. Jodverb. Diese Reihen schließen sich also durchaus den Salzen an. Der Unterschied zwischen KW-stoff u. Fluorverb. wird erklärt mit dem Einfluß der Elektronenstruktur (H-Atom 1, F-Atom 7 Außenelektronen), das verschiedene Verh. der Fluorverb. in der Reihe dieser Halogen-KW-stoffe mit dem geringen Molvolumen des Fluors gegenüber dem der anderen Halogene. (Z. physik. Chem. Abt. A. 165. 379—90. Juli 1933. Hannover, Techn. Hochsch.)

HILLEMANN.

A. I. Froiman und P. A. Polibin, *Eine Methode zur Erzeugung von Einkristallen.* (Physik. Z. Sowjetunion 3. 627—31. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. — C. 1933. II. 8.)

SKALIKS.

L. Polotowsky, *Radiotechnische Meßmethode der inneren Reibung.* Zur Messung der inneren Reibung von Metall schaltet Vf. einen Stab aus dem zu untersuchenden Material derart an einen elektr. Schwingungskreis, daß er durch induzierte Magnetfelder der Torsionsschwingungen angeregt wird. In der Umgebung der mechan. Eigenfrequenz des Stabes wird eine Resonanzkurve aufgenommen. Obwohl die Kurve nicht einen theoret. deutbaren Verlauf hat, glaubt Vf. doch aus ihr eine Dämpfungskonstante berechnen zu können. Vf. bestimmt auf diesem Wege die innere Reibung von Cu, Al u. Stahl u. findet, daß sie von der Frequenz in weitem Bereich unabhängig, dagegen von der Amplitude abhängig ist. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 555—60. 1933. Leningrad, Zentral-Radiolaboratorium.)

EISENSCHITZ.

Mario Amadori, *Elementi di chimica generale par gli studenti della facoltà di medicina.* Padova: A. Milani 1933. (IV, 174 S.) 8°. L. 16.—

- [russ.] Abram Judewitsch Charit, Praktikum der biologischen Chemie. Leningrad-Moskau: Medgiz 1933. (120 S.) Rbl. 2.50.
- [russ.] Orest Danilowitsch Chwolson, Lehrbuch der Physik. 6. neubearb. Aufl. Teil I. Leningrad-Moskau: Gos. techn.-theoret. isdat. 1933. (642 S.) 18 Rbl.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. F. Mott, *Zum gegenwärtigen Stand der Theorie des Elektrons*. Vf. diskutiert die Anwendbarkeit der klass. Mechanik auf Atomfragen u. ihre Grenzen. Er leitet die SCHRÖDINGER-Gleichung aus einem Minimum experimenteller Erfahrung ab, zeigt die Bedeutung der potentiellen Energie, erwähnt die TAYLORSchen Rechnungen zur Erklärung der anomalen Streuung der α -Teilchen an leichten Kernen, u. betrachtet die Spinhypothese unter den beiden Gesichtspunkten: 4. Freiheitsgrad des Elektrons u. magnet. Moment des Elektrons. (Convegno Fisica Nucleare 1. 23—32. 1932.) SCHNURM.

William D. Harkins, *Neutron und Neutron, das Element mit der Ordnungszahl Null*. Die Unterss., welche zur Entdeckung des Neutrons führten, werden in chronolog. Reihenfolge kurz geschildert. (Naturwiss. 21. 575—77. 4/8. 1933. Chicago.) SKALIKS.

Z. Ollano, *Das Neutron*. Zusammenfassender Bericht. (Nuovo Cimento [N. S.] 10. Nr. 3. Rivista XXI. März 1933.) SCHNURMANN.

O. M. Corbino, *Das Atom und der Kern*. Überblick über die Entw. der Kernphysik u. der Kernchemie. (Convegno Fisica Nucleare 1. 13—22. 1932.) SCHNURMANN.

G. Wataghin, *Über die Theorie des Kerns*. Vf. weist darauf hin, daß die HEISENBERGSche Theorie auch damit verträglich ist, daß Neutron u. Proton aus positiven u. negativen Elektronen aufgebaut sind. Würde das Neutron zusammen mit einem positiven Elektron ein Proton geben u. würde die Bindungsenergie größer als $m c^2$ sein, so müßte die M. des Protons kleiner als die des Neutrons sein. Der MEITNER-HUPFELD-Effekt läßt vermuten, daß im Kern streuende Teilchen von Elektronenmasse vorhanden sind. Vf. glaubt, daß man mit der Annahme, daß dies positive Elektronen sind, den Unterschied zwischen dem kontinuierlichen Spektrum der β -Strahlen u. dem Linienspektrum der α -Teilchen erklären kann. Bisher kennt man für die positiven Elektronen kein kontinuierliches Spektrum. Die Annahme, daß sie in den α -Teilchen fest an die Neutronen gebunden sind oder in den Kernprotonen, scheint keiner experimentellen Tatsache zu widersprechen. Die Forderung außerdem, daß das positive Elektron u. nicht das negative die Tendenz hat, eine stabile Verb. mit dem Neutron zu bilden, trägt unabhängig von der DIRACschen Theorie der Unsymmetrie Rechnung in den Eig. der beiden Ladungsarten. Wenn, wie DIRAC annimmt, die mittlere Lebensdauer eines positiven Elektrons außerhalb des Kerns kurz ist wegen Zerstrahlung bei der Vereinigung mit einem negativen Elektron, könnte man denken, daß jeder β -Zerfall u. manche künstliche Zertrümmerung der Entstehung eines oder mehrerer Paare von Elektronen (positiven u. negativen) entspricht. Beim β -Zerfall vereinigt sich das positive Elektron mit dem Kern gemäß der Umwandlung Neutron + positives Elektron \rightarrow Proton. Das negative wird dagegen als β -Teilchen ausgesandt. Wenn die Annahme innerer Kernelektronen eine Bedeutung hat, scheint es auch darum plausibler, daß es positive Elektronen sind, weil es nicht ausgeschlossen ist, daß die positiven Elektronen den Spin Null haben u. der BOSE-Statistik gehorchen. Damit würde sich der von HEISENBERG erwähnte Umstand erklären, daß Neutron u. Proton den Spin 1 haben. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 645—47. 23/4. 1933.) SCHNURMANN.

F. Kirchner, *Atomzertrümmerung durch Wasserstoffkanalstrahlen*. Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits C. 1933. II. 1301 referiert worden. (Naturwiss. 21. 473—78. 23/6. 1933. München.) G. SCHMIDT.

D. Bocciarelli, *Über die Radioaktivität des Kaliums*. Vf. mißt nach der Methode von ROSSI Koinzidenzen u. mißt so das Absorptionsspektrum. Übereinstimmend mit seinen früheren magnet. Ablenkungsverss. u. mit den Verss. von KOLHÖRSTER findet er für die Zus. der Strahlung des K: Etwa 60% verhältnismäßig weiche ($\sim 0,83 c$) β -Strahlen, fast 40% härtere β -Strahlen ($\sim 0,93 c$) u. eine sehr harte γ -Komponente (gemessen durch die Anzahl der in einem Zählrohr erzeugten Impulse), die ungefähr 1,08% der Gesamtintensität ausmacht. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 830—36. 21/5. 1933.) SCHNURMANN.

Karl Przibram, *Die Verfärbung von Salzen durch Radiumstrahlen als Hilfsmittel der Forschung*. (Arch. Hemiju Farmaciju 6. 138—140. 1932. — C. 1933. I. 1737.) MAUTNER.

Bruno Rossi, *Das Problem der durchdringenden Strahlung*. (Vgl. C. 1933. II. 174.)

Zusammenfassender Bericht über Natur, Ursprung u. Eigg. der durchdringenden Strahlung. (Convegno Fisica Nucleare 1. 51—64. 1932.) SCHNURMANN.

L. v. Hámos, *Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Krystallreflektoren. I. Geometrisch-optische Betrachtungen.* Es werden die Abbildungsgesetze für den Fall der BRAGGSchen Reflexion an einem zylindr. gekrümmten Krystallreflektor abgeleitet. Ferner werden diskutiert: Abbildungsfehler, Dispersion u. spektrales Auflösungsvermögen, Intensitätsgewinn gegenüber Spektrographen mit ebenem Krystall. Andere Methoden der Spektroskopie mittels gekrümmter Krystalle werden krit. verglichen. (Ann. Physik [5] 17. 716—24. Juli 1933. Göttingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

E. Wigner und F. Seitz, *Über die Struktur des metallischen Natriums.* Quantenmechan. Betrachtungen über die metall. Bindung mit besonderer Berücksichtigung des Na-Gitters. Es wird die Voraussetzung gemacht, daß die Wellenfunktionen der K- u. L-Elektronen im Metall dieselben sind, wie im freien Atom (die dadurch begründet wird, daß diese im halben interatomaren Abstand prakt. verschwinden) u. es werden sodann die Änderungen der Wellenfunktion des Valenzelektrons gegenüber dem freien Atomzustand, zunächst qualitativ anschaulich, dann quantitativ diskutiert. Es wird gezeigt, daß das Maximum dieser Wellenfunktion im halben Abstand zwischen den benachbarten Atomen erreicht wird, daß sie aber, entgegen dem Verh. im freien Zustand, hinter dem Maximum nicht auf Null herabsinkt, sondern sich period. durch das ganze Gitter fortsetzt. Das Elektron besitzt eine größere negative Energie als im freien Atom u. es kann gezeigt werden, daß auch bei Berücksichtigung des PAULI-Prinzips die Bindungsenergie positiv ist. Die Energie des freien Elektrons im tiefsten Zustand wird in Abhängigkeit von der Gitterkonstante berechnet. Aus der Form dieser Abhängigkeit kann sowohl die Gitterkonstante, wie auch die Bindungsenergie u. die Kompressibilität berechnet werden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist befriedigend. Die Berechnung der höheren Energieniveaus des Na, sowie entsprechende Berechnung von Li, Ka u. Rb werden angekündigt. (Physic. Rev. [2] 43. 804—10. 15/5. 1933. Princeton Univ., Departm. of Physics.) Bo. Ro.

I. I. Tschalenko, *Röntgenographische Untersuchung der Flüssigkeiten. II. Beugung von Röntgenstrahlen in Gemischen von Allylsenfööl und Methylanilin.* (I. vgl. C. 1931. II. 1816.) Es wurde das System *Methylanilin-Allylsenfööl*, dessen Eigg. genügend bekannt sind u. das wahrscheinlich eine chem. Verb. enthält, mit Cu-Strahlung photograph. untersucht. Bei der Mischung der Komponenten wurde ein beträchtlicher Wärmeeffekt u. eine deutliche Änderung der Viscosität beobachtet. Wegen zu hoher Zähigkeit mußte das Gemisch erwärmt werden, bevor es in die Küvette gefüllt werden konnte. — Zunächst wurden die Beugungsbilder der einzelnen Komponenten untersucht. Bei *Methylanilin* wurde $d = 5,1 \text{ \AA}$ gemessen u. als effektive Moleküldicke erklärt. *Allylsenfööl* lieferte $d = 8,5 \text{ \AA}$, nahezu gleich der Dicke zweier Moll. Es waren also assoziierte Doppelmoll. vorhanden, die offenbar durch Wrkg. der Röntgenstrahlung entstanden sind. — Mit einer Mischung der Komponenten im Molverhältnis 1:1 wurde $d = 9,4$ gemessen. Die vermutete Verb. hat also eine Identitätsperiode gleich der Summe der Perioden beider Komponenten ($5,1 + 8,5/2 = 9,35$), wenn die Assoziation des Senföls bei der Rechnung berücksichtigt wird. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 591 bis 601. 1933. Charkow.) SKALIKS.

W. Danilow, W. Finkelstein und D. Sirotenko, *Die Streuung von Röntgenstrahlen in Lösungen schwerer Moleküle und die Struktur komplexer Ionen.* Es wurden wss. Lsgg. von K_2HgJ_4 mit Cu- u. Mo-Strahlung untersucht u. die Resultate auf Grund der DEBYESchen Theorie ausgewertet. Die Moll. der gel. Substanz wirken wie Moll. eines schweren Gases u. vergrößern die Intensität bei kleinen Winkeln. Ferner treten aber 2 neue Maxima auf, die sich durch intramolekulare Streuung des Komplexions HgJ_4 — deuten lassen. Das Ion hat die Form eines Tetraeders mit Hg im Mittelpunkt; den beiden Interferenzen entsprechen die Abstände $Hg-J = 2,2 \text{ u. } 2,3 \text{ \AA}$. — Einige vorläufige Schlüsse auf die chem. Bedeutung der Ergebnisse werden mitgeteilt. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 653—63. 1933. Dnjepropetrowsk, Inst. f. physikal. Chemie u. Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

Paul Keck und Leonard B. Loeb, *Die Untersuchung einer kräftigen Quelle für positive Alkaliionen.* Im Hochvakuum wurde ein Alkaliatomstrahl auf einen auf 1000° geheizten Pt-Draht geschossen. Die gebildeten positiven Ionen wurden durch ein elektr. Feld beschleunigt. Mit K bei 330° u. 340 V konnten Ionenströme von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-4}$ Ampere/qcm erreicht werden. 60% der Atome dieses Strahls hatten

eine Energieverteilung von weniger als 25 Volt. Nutzenwendungen für Ionenstoßverss., für die Trennung der Li-Isotope u. für die Erzeugung elektr. Schwingungen werden vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 44. 130. 15/7. 1933. Berkeley, Univ. of California.)

SCHNURMANN.

R. M. Zabel, *Streuung von Molekularstrahlen in Gasen*. Vf. macht dieselben Verss. wie KNAUER (vgl. C. 1933. I. 1740). Er streut He-Strahlen in He u. in H₂. Seine in He gefundene Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Streuwinkel vergleicht er mit der theoret. Kurve von MASSEY u. MOHR. Dafür, daß die beiden Maxima der theoret. Kurve bei 25° u. bei 40° bei der experimentellen zu einem Maximum bei 30° zusammenfließen, glaubt der Vf. drei qualitative Gründe angeben zu können: das beschränkte Auflösungsvermögen seines App., die Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten im Strahl u. den Umstand, daß die streuenden Atome nicht in Ruhe sind, sondern sich mit MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung in beliebiger Richtung bewegen. (Physic. Rev. [2] 44. 53. 1/7. 1933. Mass. Inst. of Technology.)

SCHNURM.

G. C. Wick, *Über das magnetische Moment eines Wasserstoffmoleküls*. STERN u. FRISCH haben H₂-Molekularstrahlen magnet. abgelenkt. Sie haben die Strahlen bei so tiefer Temp. untersucht, daß alle Para-H₂-Moll. das Rotationsquant Null u. kein magnet. Moment haben. Das Moment der Ortho-H₂-Moll. setzt sich aus 2 Teilen zusammen, die beide die Größenordnung Kernmagneton haben. Der eine Teil entspricht der Summe der beiden Protonenmomente, der andere kommt von der Rotation. Um nun aus diesem Gesamtmoment das Protonenmoment ermitteln zu können, muß das von der Rotation herrührende Moment bekannt sein. STERN u. FRISCH haben das getrennt experimentell bestimmt. Sie haben reinen Para-H₂ bei etwas höheren Temp. untersucht, wo höhere Rotationsquantenzustände vorhanden sind u. wo der Para-H₂ ein magnet. Moment hat. Das so gemessene Moment stimmt mit dem früher theoret. ermittelten nicht überein. FERMI hat diese Diskrepanz aufgeklärt: Das H₂-Mol. rotiert nicht wie ein starrer Körper. Vielmehr muß man sich vorstellen, daß die Elektronenhülle bei der Rotation zurückbleibt („rutscht“). Vf. schätzt diesen Effekt ab. Er findet so, daß das Rotationsmoment zwischen 0,36 u. 0,93 Kernmagnetonen liegen sollte. Das ist mit dem experimentellen Befund vereinbar. (Nuovo Cimento [N. S.] 10. 118 bis 127. März 1933. Rom, Physikal. Inst.)

SCHNURMANN.

Yosizige Hukumoto, *Über das kontinuierliche Absorptionsspektrum der mehratomigen Moleküle*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3681.) Es wurde der Einfluß des Fremdgas-zusatzes u. der Temp. auf die Absorptionsspektren der Alkylhalogenide beobachtet. Die Absorption mehrerer Alkylhalogenide im fl. Zustand (in 5 u. 15 cm Schichtdicke) wurde mit HILGER E₃₁ u. einem H₂-Entladungsrohr als Lichtquelle untersucht. Die kontinuierliche Absorption reicht in allen Fällen bis zur Grenze des Quarzviolett. Die langwellige Durchlässigkeitsgrenze ist sehr scharf. Diese Grenze weist für die meisten Substanzen gegenüber dem Dampfzustand eine Verschiebung nach größerer Wellenlänge hin. Die Spektren der Fl. u. des Dampfes sind sehr ähnlich. Untersucht wurden: CCl₄, CHCl₃, CHCl₂CHCl₂, CH₃CHCl₂, CH₃CICH₂Cl, n- u. iso-C₃H₇Cl, n- u. iso-C₄H₉Cl, iso-C₅H₁₁Cl, CHBr₃, CHBr₂CHBr, n-C₃H₇Br, C₃H₅Br, iso-C₃H₇Br, C₂H₅Br, iso-C₄H₉Br, iso-C₅H₁₁Br, CH₂J₂, CH₃J, C₂H₅J, n- u. iso-C₃H₇J, n-, iso- u. tert. C₄H₉J, iso-C₅H₁₁J, CHClCHCl, C₃H₅J. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 22. 13—30. März 1933. Sendai, Japan, Tōhoku Univ., Lab. of Physics. [Orig.: engl.])

BORIS ROSEN.

S. C. Deb, *Über das Bogenspektrum des Jods*. Die Absorption des J-Atoms wurde in einem Graphitofen bei ca. 1500° mit HILGER E₃ untersucht. Nur die beiden von TURNER bereits früher beobachteten Linien $\lambda = 2062,1 \text{ \AA}$ u. $\lambda = 1830,4 \text{ \AA}$ ($5p^5 - 5p^4 6s$) sind in Absorption beobachtet worden. Das J I-Emissionsspektrum wurde in einem Entladungsrohr mit Capillare angeregt u. mit einem 1 m-Konkavgitter (Dispersion 8 Å/mm), sowie in der 2. Ordnung eines Plangitters zwischen $\lambda = 3200$ u. $\lambda = 9113$ untersucht. Von den 437 beobachteten Linien konnten 160 Linien eingeordnet werden. Die Einordnung u. die Termwerte sind in Tabellen angegeben; Photogramme werden reproduziert. Die eingeordneten Linien entsprechen Übergängen zwischen Termen der Konfigurationen ($5p-6s$), ($6s-np$), ($6p-n_s$). Die Einordnung des Vfs. weicht in vielen wesentlichen Punkten von der von EVANS (C. 1932. I. 2135) angegebenen ab. Ein Kontinuum, das zwischen 3420 u. 3300 Å beobachtet wurde, ist (in Analogie zu den ähnlichen Kontinuen in Cl u. Br) als Rekombinationsspektrum gedeutet. Ein Mikrophotogramm dieses Spektrums ist reproduziert worden. Es wird angenommen, daß die Rekombination im $2P_{1/2}$ -Zustand

erfolgt u. es wird aus der Lage des Maximums ($29\,350\text{ cm}^{-1}$) u. der Frequenz der Linie $5p^5\,^2P_{3/2} - 5p^4\,6s\,^2P_{1/2}$ ($85\,439\text{ cm}^{-1}$) gefolgert, daß das Ionisierungspotential des J-Atoms $10,548\text{ Volt}$ beträgt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **139**. 380—97. 1/2. 1933.)

BORIS ROSEN.

H. W. Harkness und **J. F. Heard**, *Der Starkeffekt von Xenon*. Der Starkeffekt im X-Spektrum zwischen $3500\text{--}8400\text{ \AA}$ wurde nach der von FOSTER (C. **1927**. I. 2508) modifizierten LO-SURDO-Methode mit einem HILGER E_1 im Blau u. einem 9 m -Gitter im Rot (Dispersion $3,8\text{ \AA/mm}$) untersucht. Die maximale Feldstärke betrug 67000 Volt/cm . Bei 98 Linien wurde eine starke Verschiebung beobachtet. Die Linien, ihre Einordnung u. die Größe der Verschiebung sind in Tabellen angegeben. Viele verbotene Kombinationslinien treten im Felde auf. Zahlreiche Photogramme werden reproduziert. Während die *sp*-, *ps*- u. *pf*-Serien, sowie die verbotenen Kombinationslinien (die alle den *pp*-Serien angehören) im Felde nur eine Verschiebung ohne Aufspaltung aufweisen, sind die Linien der *pd*-Serie meistens aufgespalten. Die Aufspaltungen dieser Linien sind meistens anormal [im Sinne der Definition von FOSTER (l. c.)]. Normal aufgespalten sind die Terme $5d_2$ u. $6d_5$, während die Aufspaltung der Terme $2p_8$, $2p_8$, $2p_9$, $5d_8$, $6d_6$, $5d'_1$, $6d'_1$, $7d'_1$, $5d_4$, $6d_4$, $7d_4$, $5d'_4$, $6d'_4$, $7d'_4$ anormal ist (die *ls*-Kopplung bleibt erhalten, die *m*-Werte sind durch *j*, nicht durch *l* definiert). Eine Deutung des abweichenden Verh. der $5d_2$ u. $6d_5$ -Terme wird nicht gegeben. Die Linienverschiebungen werden durch die Verschiebungen der Anfangsterme gedeutet. Die berechneten Verschiebungen der einzelnen Terme bei 67000 Volt/an werden in Tabellen angegeben. Eine früher vermutete einfache Beziehung zu den Wasserstoffdifferenzen kann nicht festgestellt werden. Die von PAULI für die Verschiebung angegebene Formel konnte dagegen im ganzen Spektrum qualitativ bestätigt werden. Eine quantitative Prüfung scheiterte an der Unkenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Aufspaltungen einiger Komponenten der Linien $2p_8\text{--}7d'_4$, $2p_9\text{--}7d_4$ u. $2p_{10}\text{--}6d_6$ erreichen bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum u. nehmen bei weiterer Erhöhung der Feldstärke ab. Dieses Verh. wird eingehend diskutiert u. eine Erklärung wird vorgeschlagen. Einige Intensitätsänderungen der Linien im Felde werden erwähnt. Die Linien des X II-Spektrums zeigen keinen STARK-Effekt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **139**. 416—35. 1/2. 1933.)

BORIS ROSEN.

R. Siksna, *Über zwei neue Resonanzserien im Antimondampf*. Bei Erregung des Sb_2 -Dampfes mit einem stark kondensierten Mg-Funken werden zwei neue Resonanzserien gefunden. Der Dampf befindet sich in einem Quarzrohr, das durch zwei elektr. Öfen geheizt werden kann. Auch der Druck läßt sich variieren. Bei der Temp. 950° werden die intensivsten Banden beobachtet. Als Erreger wirken die Linien Mg II 2929 u. 2937 \AA . Für jede Serie beobachtet man einen antistockesschen u. 15 positive Terme. Mg II 2929 liefert eine Serie, für die sich die Formel:

$$\nu = 34543 - 269,3(\nu'' + 1/2) + 0,6(\nu'' + 1/2)^2;$$

Mg II 2937 eine Serie, für die sich die Formel:

$$\nu = 34451 - 269,3(\nu'' + 1/2) + 0,5(\nu'' + 1/2)^2$$

berechnen läßt. Die Formeln zeigen, daß die beiden neuen Serien demselben Energieniveausystem des Sb_2 -Mol. zugehören, wie die von GERARD gefundenen Serien. Bei Verminderung des Druckes erniedrigt sich die Intensität der Serien u. bei einem Druck, der der Temp. 520° entspricht, tritt ein viel linienreicheres Spektrum auf, das aber noch nicht analysiert werden konnte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **196**. 1986—87. 26/6. 1933.)

DADIEU.

Angus S. Roy und **O. S. Duffendack**, *Anregungspotential der $\lambda = 2883$ - und $\lambda = 2895$ -Banden von Kohlendioxyd*. Das Spektrum eines niedergespannten Bogens in einem Gemisch von O_2 (Druck $0,3\text{ mm}$) mit wenig (10^{-4} bis 10^{-5} mm) CO u. in O_2 mit Spuren von Kohle im Entladungsgefäß wurde im Sichtbaren u. im Ultraviolett mit HILGER $E\,32$ u. $E\,1$ untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Intensität des CO_2 -Bandensystems zwischen 2800 bis 4500 \AA (vgl. SMYTH, C. **1933**. I. 2518) einerseits u. auf die dem CO_2 oder dem CO_2^+ zugeschriebenen Banden bei 2883 \AA andererseits ein wesentlich verschiedener ist. Aus dem Vergleich mit den gleichzeitig auftretenden O_2 - u. CO -Banden wird gefolgert, daß während die Anregungsenergie des ersteren Systems bei ca. $16,5\text{ Volt}$ liegt (in Übereinstimmung mit SMYTH, l. c.), die Anregung der Banden 2883 \AA u. 2895 \AA ca. $18,7\text{ Volt}$ erfordert. Die starke Anregung dieser Banden wird durch einen Stoßprozeß 2. Art: $\text{O}_2^{+} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^{+} + \text{O}_2$ gedeutet u. es wird somit als Träger

dieser Banden CO_2^+ festgestellt. Dieser Schluß wird durch Untersuchung der Emission in einem O_2 -Edelgasgemisch mit Spuren von Kohle im Entladungsgefäß bestätigt. Während im A-O_2 u. im Ne-O_2 weder die ultravioletten O_2^+ -Banden, noch die Banden 2883 u. 2895 Å auftreten, sind sie alle im He-O_2 -Gemisch stark vertreten. (Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 19. 497—503. Mai 1933. Univ. of Michigan, Departm. of Physics.)

BORIS ROSEN.

Tuyosi Okuda, *Absorption der 1s—3d-Linien des Kaliums*. Das Auftreten der verbotenen 1s—3d-Linien im Absorptionsspektrum des Kaliums wurde bei verschiedenen Drucken des zugesetzten Fremdgases (H_2 , N_2) u. bei verschiedenen Temp. untersucht. Es wird gefolgert, daß die Linien in Anwesenheit eines Fremdgases bei tieferen Temp. auftreten als im reinen Kaliumdampf. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 22. 9—12. März 1933. Sendai, Japan, Tōhoku Univ. [Orig.: engl.] Bo. Ro.

I. Walerstein, *Nicht-Ritzscher Charakter der ^3S -Terme des Quecksilbers*. Das Licht aus einem Hg-Dampfstrahl, der durch einen Spalt aus der Fe-Anode eines Hg-Bogens austritt, wurde mit HILGER E 1 untersucht. Die Strahlung ist reich an höheren Seriengliedern, so daß die ^3S -Terme bis zum 19^3S , die $^3\text{D}_3$ -Terme bis zu 23^3D_3 bestimmt werden konnten. Die ^3S -Terme weichen stark von der RITZschen Formel ab. Veröffentlichung ausführlicher Zahlenangaben ist angekündigt. (Nature, London 132. 139. 22/7. 1933. Lafayette, Indiana Purdue Univ.)

BORIS ROSEN.

G. Piccardi, *Über das Spektrum des Molybdänanhydrids*. In die Bunsenflamme eingeführtes MoO_3 ergibt ein Kontinuum mit den visuellen Grenzen 4840 Å u. 6600 Å u. je einem Intensitätsmaximum bei 5520 Å u. etwa 6300 Å. Die photograph. Registrierung zeigt ebenfalls ein begrenztes Kontinuum mit 2 Intensitätsmaxima. In die O_2 -Flamme eingeführtes Kaliummolybdat gibt ein ein wenig ausgedehnteres, jedoch auch begrenztes Kontinuum, ohne das geringste Anzeichen von Banden. Im elektr. Bogen mit H_2O -gekühlten Ag-Elektroden ergab sich ein Linienspektrum, in dem eine sehr schwache Bandengruppe im Gebiet von 6100—6500 Å war. Die Temp. der O_2 -Flamme ist nicht ausreichend, um aus dem Mol. MoO_3 die Gruppe MoO freizumachen, die Temp. des elektr. Bogens ist zu hoch für die Existenz des MoO. Wenn das Kontinuum in der Flamme nicht vom MoO herrührt, kann es nur das des MoO_3 sein. Wegen seines Ursprungs macht Vf. zwei Hypothesen. Einmal kann das Kontinuum das charakterist. Spektrum des MoO_3 unter n. Anregungsbedingungen sein. Zum andern könnte es sich um einen neuen Typus eines Prädissoziationsspektrums handeln, das von der Emission des noch nicht ganz freien u. von den noch gebundenen O-Atomen gestörten MoO kommt. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 654—56. 23/4. 1933. Florenz, Allgem. chem. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

G. Piccardi, *Neue Banden im Spektrum des Vanadiummonoxyds*. Um die Banden des VO zu erhalten, ist die Temp. des elektr. Bogens zu hoch. Mit der O_2 -Flamme findet Vf. 12 gegen große Wellenlängen abgeschattierte Banden, die mit dem benutzten App. nicht in Linien aufzulösen sind (Dispersion im Rot bei 6500 Å : 98 Å/mm, im Grün bei 5000 Å : 37 Å/mm). Bis auf eine lassen sich die Banden nach dem FORTRAT-Diagramm klassifizieren. Wellenlänge λ , Wellenzahl ν u. Quantenzahlen jedes Bandenkopfes enthält die Tabelle:

n'	n''	λ (Luft)	ν (Vakuum)	n'	n''	λ (Luft)	ν (Vakuum)
3	0	5010,0	19955,1	0	0	5737,5	17424,6
4	1	5056,9	19773,4	0	1	6086,5	16425,7
2	0	5228,5	19120,5	1	2	6138	16289
3	1	5276,6	18946,5	0	2	6476	15437
1	0	5470,0	18277,0	1	3	6530	15314
2	1	5519,5	18112,8	—	—	6592	15165

Das ganze System kann durch die Formel dargestellt werden:

$$\nu = 17424,6 + 857,2 n' - 4,6 n'^2 - 1005,1 n'' + 5,7 n''^2.$$

Für die bisher nur bekannten 4 Banden (5470 Å, 5737 Å, 6087 Å, 6478 Å) galt die Beziehung $\nu = 17424 + 852 n' - 1008 n'' + 6 n''^2$. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 836—38. 21/5. 1933. Florenz, Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

P. K. Sen Gupta, *Über die Absorptionsspektren der Oxide von Zink und Cadmium*. Die Absorption von ZnO u. CdO wurde in einem Graphitvakuumofen mit einem H_2 -Entladungsrohr als Lichtquelle untersucht. Die langwellige Absorptionsgrenze liegt in CdO bei ca. 2100 Å (Bindungsenergie = 135 kcal), in ZnO bei 2000 Å (143 kcal).

Aus therm. Daten berechnen sich die Bindungsenergien zu 124 bzw. 134 kcal. Aus diesen Resultaten wird (mittels Betrachtung eines BORNschen Kreisprozesses) gefolgert, daß sowohl ZnO als auch CdO im Normalzustand Ionenmoleküle vom Typ $Zn^{++}O^{--}$ bzw. $Cd^{++}O^{--}$ darstellen, die bei Lichtabsorption in 2 n. Atome zerfallen, unter gleichzeitigem Übergang zweier Elektronen von O zum Metall. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad 2. 245—52. Mai 1933. Allahabad Univ., Physics Department.)

BORIS ROSEN.

Arun K. Dutta und Prabhat K. Sen Gupta, *Über die Absorptionsspektren einiger höherer Oxyde*. In Fortsetzung zu C. 1933. I. 901 wird die Absorption von N_2O_5 , TeO_3 , MoO_3 untersucht. Als Lichtquelle diente ein H_2 -Entladungsrohr. Alle 3 Oxyde weisen 2 Gebiete kontinuierlicher Absorption auf (analog zu dem von DUTTA (l. c.) untersuchten SO_3). Unter Berücksichtigung der gleichzeitig auftretenden Absorption von NO_2 wurde die langwellige Grenze des ersten Gebietes in N_2O_5 bei 4500 Å, des 2. Gebietes bei 2800 Å festgestellt. Entsprechend liegen die Grenzen in MoO_3 bei 3250 u. 2240 Å u. in TeO_3 bei 4600 Å u. 2800 Å. Die Kontinua werden dem Prozeß $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + O$, $TeO_3 \rightarrow TeO_2 + O$ u. $MoO_3 \rightarrow MoO_2 + O$ zugeschrieben, wobei das O-Atom sich entweder im 3P -Normalzustand (das langwellige Kontinuum) oder im angeregten 1D_2 -Zustand (das 2. Kontinuum) befindet. Diese Annahme wird durch thermochem. Daten bekräftigt. Aus den Daten für N_2O_5 berechnet sich die Dissoziationswärme des O_2 zu 128 kcal (in Übereinstimmung mit der früheren Berechnung von DUTTA (l. c.)). Die Anregungsenergie des 1D_2 -Zustandes des O-Atoms ergibt sich zu 1,6 bzw. 1,66 u. 1,8 Volt aus den Daten für N_2O_5 bzw. TeO_3 u. MoO_3 . Eine Deutung der Abweichungen dieser Werte voneinander u. von dem auf andere Weise von FRERICHS (C. 1931. I. 415) festgestellten Wert 1,9 Volt wird angekündigt. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 139. 397—405. 1/2. 1933. Allahabad, India, Departm. of Physics.)

BORIS ROSEN.

Paul Maréchal, *Über den Vergleich der Transparenzbanden des metallischen und des kolloidalen Silbers*. Metall. Silber zeigt in dünner Schicht eine Durchlässigkeitsstelle im Ultraviolett, bei ca. 3200 Å. Im selben Gebiet sind auch kolloidale Ag-Lsgg., wie sie zu therapeut. Zwecken benützt werden, ziemlich durchlässig. Um die Transparenz der beiden Ag-Formen zu vergleichen, werden die quantitativen Durchlässigkeitskurven photograph.-photometr. bestimmt. Wasserstoffrohr als kontinuierliche Lichtquelle, Hg-Linien als Bezugslinien, Quarzspektrograph. Die beiden Ag-Formen zeigen innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Spektrum. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1984—86. 26/6. 1933.)

DADIEU.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über das Gesetz der Periodizität*. VIII. Mitt. Zur Theorie der farbigen anorganischen und organischen Verbindungen. (VII. vgl. C. 1933. I. 2385.) Vf. diskutiert den Einfluß der Valenzstufe u. anderen Faktoren auf die Färbung anorgan. Verb. u. gibt Beispiele. — Vf. diskutiert weiter die alte ROSENSTIEHLsche Formel der Triphenylmethanfarbstoffe u. ausführlich die Einwände, die gegen sie erhoben werden. Sie allein trägt auch dem Einfluß der maximalen Faktoren (Anhäufung von Gruppen) Rechnung u. erlaubt, nach Ansicht des Vf., die Verschiedenartigkeit der farbigen Verb. mit Hilfe der gleichen Regel zu erklären. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1049—51. 2/8. 1933.)

HEIMHOLD.

Ramart-Lucas und Wohl, *Stabilität und Absorptionsspektrum Isomerer. Isomerisation der Arylamine*. Zwischen der Wärmestabilität ineinander umwandelbarer Isomerer u. ihrer Absorption im Ultraviolett ließ sich ein Zusammenhang ableiten (vgl. C. 1928. II. 11), der an einer Reihe neuer Körper geprüft werden soll. Es werden die Absorptionsspektren folgender Stoffe aufgenommen: *o*-Methyltoluidin, 1,2,4-Xylidin, Toluol, Metaxylol, Dimethylanilin, sowie *p*-Methyltoluidin, alle in Hexan u. A. Die Kurven der alkoh. Lsgg. liegen näher dem sichtbaren Teil des Spektrums als die der Hexanlsgg. Für die reinen Basen gilt die genannte Regel (wonach bei der Umwandlung eines Isomeren A in A' die Isomerisationsgeschwindigkeit um so größer ist, je näher der erste aufsteigende Ast der Absorptionskurve gegen das Sichtbare zu liegt) nicht, wohl aber für die salzsauren Salze, für die sich die Kurven der Chlorhydrate in der Reihenfolge Dimethylanilin, *o*-Methyltoluidin, *p*-Methyltoluidin, 1,2,4-Xylidin gegen das Sichtbare zu verschieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1804—06. 12/6. 1933.)

DADIEU.

N. K. Saha, *Absorptionsspektren einiger Halogenderivate des Methans*. Die Absorption von CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 wurde mit einem H_2 -Entladungsrohr als Lichtquelle

u. einem HILGER- E_2 -Quarzspektrographen in Schichtdicken von ca. 1 m neu untersucht. Die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption wurde durch Extrapolation der Wellenlänge-Absorptionskoeffizientenkurve bestimmt, wobei die Absorptionskoeff. aus der Absorption bei verschiedenen Drucken gewonnen werden. Diese Grenze liegt in CCl_4 bei 2800 Å (Bindungsenergie = 102 kcal), in CHCl_3 bei 2660 Å (107,5 kcal) u. in CH_2Cl_2 bis 2500 Å (114,4 kcal). Die auf diese Weise opt. bestimmte Bindungsenergie der C—Cl-Bindung wird mit der aus therm. Daten berechneten verglichen. Die letzte beträgt (aus den Daten für CCl_4) 111,5 kcal, falls man die Voraussetzungen macht, daß alle 4 Cl-Atome gleich stark gebunden sind u. daß das C-Atom sich im 6S -Zustand befindet. Die Änderung der Stärke der C—Cl-Bindung bei der H-Substitution wird eingehend diskutiert u. es wird vermutet, daß diese Änderung durch Störung der Symmetrie des CCl_4 -Tetraeders bei der Substitution hervorgerufen wird. Ein Knick in der Wellenlänge-Absorptionskoeffizientenkurve in CH_2Cl_2 bei 2290 Å wird durch Überlagerungen zweier Prozesse gedeutet: Photochem. Zerstörung der C—Cl-Bindung, die bei 2500 Å einsetzt u. photochem. Zerstörung der C—H-Bindung, die bei ca. 2290 Å einsetzt. Für die C—H-Bindung ergibt dies 124 kcal in guter Übereinstimmung mit dem thermochem. Wert (123 kcal). (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad. 2. 233—44. Mai 1933. Allahabad, Univ., Departm. of Physics.) Bo. Ro.

Michel Magat, *Über zwei neue Ramanbanden des Wassers*. Mit Hg-Lichterregung u. Filterung des Primärlichtes mit Viktoriablaue B (0,7 g pro Liter A), welches den kontinuierlichen Untergrund vollständig absorbiert — werden die Ramanspektren des W., sowie wss. Lsgg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. LiCl aufgenommen. Da die Hg-Linie 4358 Å durch das Filter stark geschwächt wird, sind trotz des sehr breit genommenen Spaltes sehr große Belichtungszeiten nötig. Es wird eine neue breite Bande von ca. 400 bis 790 cm^{-1} gefunden. Wenn man sie nicht als Schwingung der assoziierten H_2O -Komplexe, sondern als innere Schwingung des Mol. selbst, mit $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$ auffaßt, dann kann man eine ganze Reihe von Ultrarotfrequenzen des W. als Kombinationstöne deuten. Es wird außerdem eine neue Ramanbande bei 152—225 cm^{-1} gefunden, die als Assoziationsfrequenz gedeutet wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1981—83. 26/6. 1933.) DADIEU.

G. Dupont, J. Lévy und Marot, *Ramaneffekt in den Terpenverbindungen*. IV. *Über die Terpene und Terpinolene*. (III. vgl. C. 1933. I. 2520.) Das *Terpinol* des Handels wird mit wss. *Oxalsäure* der Dehydratation unterworfen. Nach systemat. Dest. in einer 2 m langen Kolonne scheinen — beurteilt an verschiedenen physikal. Größen (D., Brechungsexponent) — 2 Hauptkomponenten vorhanden zu sein. Die Unters. der Ramanspektren der verschiedenen Fraktionen ergibt aber eine merklich kompliziertere Zus. Es enthalten nach dem Ramanbefund 40% *1,4-Cyoeol*, weiter α -*Terpinen*, *Dipenten*, γ -*Terpinen*, *Terpinolen* in vergleichbaren Mengen, sowie die (vgl. Mitt. III) Terpenkörper *T* u. *U*. Die Dehydratation mit Al ergibt ein Prod., dessen einzelne Fraktionen wieder auf D., Brechungsexponent u. Ramanspektrum untersucht werden. Es enthält viel weniger γ -*Terpinen* als das frühere Reaktionsprod., aber neben *Terpinolen* größere Mengen *Limonen*, α -*Terpinen*, sowie vermutlich eine unbekannte Komponente *U*. Die Dehydratation mit *Ameisensäure* liefert große Mengen *Terpinolen*, α -*Terpinen* u. *Dipenten*. γ -*Terpinen* ist wahrscheinlich, aber in geringen Mengen vorhanden. Außerdem findet man geringe Mengen der Komponenten *Z* u. *T*. Die Dehydratation des *Terpins* mit trockener *Oxalsäure* ergibt neben 11% *1,4-Cyoeol* 89% KW-stoffe (hauptsächlich α -*Terpinen* u. *Dipenten*, etwas der Körper *Z* u. *T*, aber kaum etwas *Terpinolen*). Der Abbau des α -*Terpenylacetats* wird studiert u. ergibt große Mengen *Limonen* neben α -*Terpinen* u. *Terpinolen*. Die direkte Dehydratation des *1-Cyoeols* durch Erwärmen mit trockener *Oxalsäure* (Rk. langsam u. unvollständig) ergibt vergleichbare Mengen von α - u. γ -*Terpinen*, sowie geringe Mengen des Körpers *T*. (Bull. Soc. chim. France [4] 58. 393—406. Mai 1933.) DADIEU.

W. Lotmar, *Über die Fluoreszenz von Schwefeldioxyd*. In dem Absorptionsgebiete des SO_2 zwischen 2300—1700 Å erregt die Zn-Linie 2100 Å kräftige Resonanzfluoreszenz. Das Fluoreszenzspektrum erstreckt sich von 2100 Å bis ins Sichtbare. Es läßt sich relativ einfach in ein Termschema mit 3 Grundfrequenzen einordnen, deren Werte ($\nu_1 = 1370$, $\nu_2 = 1150$, $\nu_3 = 520 \text{ cm}^{-1}$) mit den aus dem Ramaneffekt gefundenen gut übereinstimmen. Die durch Cu-, Cd-, Pb-, Ni-, Cr- u. Fe-Funken erzeugten Spektren sind lange nicht so scharf wie die durch Zn erregten. — Durch Ar wird die „Cu-Fluoreszenz“ nicht ausgelöscht, die „Zn-Fluoreszenz“ sogar etwas verstärkt. CO_2 löscht die Cu-Fluoreszenz auf $\frac{1}{5}$ aus, die Zn-Fluoreszenz gar nicht. — An NO_2 konnte mit dem

Fe-Funken in dem Gebiete bei 2580 Å, an CS₂, in dessen beiden Absorptionsbanden keine Fluoreszenz festgestellt werden. (Z. Physik 83. 765—85. 8/7. 1933. Göttingen.) KUTZEL.

J. Eisenbrand, *Fluoreszenzlöschung in Lösungen durch organische Stoffe*. Mit Hilfe des PULFRICH-Photometers von ZEISS wird die Auslöschung der Fluoreszenz des Chininsulfats durch eine Anzahl organ. Verbb. untersucht. Als Löscher wurden nur solche Stoffe in Betracht gezogen, die weder das erregende, noch das Fluoreszenzlicht absorbieren; Konz.: höchstens 0,2-molar, Konz. des Chininsulfats: 2,06 · 10⁻⁴ Mol./l, Lösungsm.: CH₃OH mit H₂SO₄-Zusatz. Anregung durch filtrierte Quarzlampe. — Zur Prüfung der elektrochem. Theorie der Fluoreszenzauslöschung von BAUR (C. 1932. II. 839) wurde das Verh. von Diphenyläthern untersucht. Der Dimethyläther des Hydrochinons zeigt nun dasselbe Löschvermögen wie dieses selbst, wodurch obige Theorie widerlegt wird. — Von KW-stoffen löschen solche, die nicht völlig abgesätt. konjugierte Doppelbindungen besitzen (Dimethylbutadien, Furan, Thiophen, Naphthalin). Daß Bzl. nicht löscht, wird auf dessen symm. Bau zurückgeführt. Durch bestimmte Substitution (z. B. mit 2 Methylgruppen) erhält man löschende Verbb., was aus einer Störung des gesätt. konjugierten Systems des Bzl. zu verstehen ist. — Das Vorhandensein einer Exaltation der Mol.-Ref. weist auf ein Löschvermögen hin. Das Auftreten der Löschrkg. scheint aber ein empfindlicherer Nachweis ungesätt. konjugierter Doppelbindungen zu sein als die Exaltation. Die Löschrkg. wird mit dem Auftreten eines besonders gelockerten Elektrons in der Löschs substanz (konjugierte Doppelbindung, aber auch CS₂, J) in Zusammenhang gebracht. (Z. physik. Chem. Abt. B. 22. 145—68. Juli 1933. Berlin-Dahlem, Pharm. Inst. d. Univ.) KUTZELNIGG.

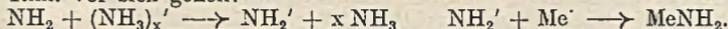
A. J. Allen, Rachel Franklin und Ellice McDonald, *Beziehungen zwischen Fluoreszenzspektrum und chemischer Konstitution einiger Naphthalinderivate*. Die Fluoreszenzspektren einer Reihe von Naphthalinderivv. (α - u. β -Naphthylamin, α - u. β -Naphthalinsulfosäure u. ihre Salze, Naphthalindsulfosäuren u. Salze, Derivv. mit OH, NH₂ u. SO₃H, bis zu 3 Substituenten u. in verschiedenen Stellungen) werden aufgenommen u. mit einem KOCHschen Mikrophotometer ausgemessen. Intensität u. Lage der Fluoreszenzbanden ändern sich mit den Substituenten u. ihrer Stellung. Die Formen der Photometerkurven von Säure u. Salz zeigen bemerkenswerte Unterschiede. Die Qualität der Fluoreszenzstrahlung ist ziemlich unabhängig von der Art der Erregung, d. h. davon, ob sie mit ultraviolettem Licht, Röntgen- oder Kathodenstrahlen erregt werden. Auch geringe Verunreinigungen machen sich bei den untersuchten Proben nicht bemerkbar (Naphthalin, Naphthalin- α -sulfosäure, - α -Na-sulfonat, -1,5-Na-sulfonat, - β -sulfosäure, - β -Na-sulfonat, -1,6-Na-sulfonat, -2,7-Na-sulfonat, -2,6-sulfosäure, -2,6-Na-sulfonat, -1,3,7-Na-sulfonat; β -Naphthylamin, β -Naphthylamin-1-sulfosäure, -6-sulfosäure, -8-sulfosäure, -3,6-sulfosäure, α -Naphthylamin, α -Naphthylamin-3,7-Na-sulfonat, -5,7-Na-sulfonat, Naphthionsäure, Na-Naphthionat, Amino-G-Säure, β -Naphthol, β -Naphthol-6-Na-sulfonat, -7-Na-sulfonat, -8-Na-sulfonat, -3,6,8-Na-sulfonat, α -Naphthol, α -Naphthol-4-Na-sulfonat, G-Salz, Naphthalin, -1-amino-8-hydroxy-6-sulfosäure, S-, H-, J- u. B-Säure). (J. Franklin Inst. 215. 705—22. Juni 1933.) DADIEU.

Fritz Bernreuther und Max Bodenstein, *Das Verhalten von trockenem Chlorknallgas im Licht*. Vff. zeigen in fünf Einzelunters., daß das trockene Chlorknallgas mit den gleichen Quantenausbeuten reagiert, wie das feuchte u. daß die widersprechenden Resultate, die vor allem von COEHN u. seinen Schülern (vgl. C. 1926. II. 2533) stammen, durch die kettenabbrechende Wrkg. eingeschleppter Verunreinigungen erklärt werden müssen. In allen Vers. der Vff. wurde der jeweilige App. sehr sorgfältig gereinigt, Fetthähne wurden vollständig vermieden u. durch Zerschlageventile oder durch Glas- oder Quarzventile ersetzt. H₂ wurde durch Diffusion durch eine Palladiumcapillare u. durch Trocken in Fallen mit fl. Luft gereinigt, Cl₂ wurde bei niedriger Temp. mehrere Male fraktioniert. In der Vers.-Gruppe 1 wurden kleine Quarzröhrchen mit den Gasen gefüllt u. hinter dem Monochromator mit 4360 u. 4130 Å bestrahlt. Die Quantenausbeute betrug 20 000. In der zweiten Gruppe wurden die möglichen W.-Spuren dadurch vermieden, daß das Rk.-Gefäß aus Quarz mit allen Zuleitungen u. Vorratsgefäßen einschließlich der hierfür konstruierten Quarzventile tagelang ausgebacken wurde. Die Rk. verlief mit jedem Vers. schneller, Quantenausbeuten von 10⁶ bis 10⁸ wurden gemessen. Um die Frage der Vorbelichtung der mit Chlor gefüllten Gefäße zu klären, wurden in der Gruppe 3 Gefäße aus Jenenser Glas mit vorbelichtetem u. nicht vorbelichtetem Cl₂ verwendet. Sie ergaben alle niedrigere Quantenausbeuten von etwa 1500, was durch Rk. mit der Glaswand gedeutet wird. Die Einführung von

W.-Spuren durch langes Erhitzen in der H₂-Flamme-ergab keinen Effekt. In Gruppe 4 wurde der App. von COEHN u. HEYMER nachgebaut, das Cl₂ gleichfalls aus AuCl₃ erzeugt u. in derselben Weise mit Glasspiralmanometer gemessen. Die Quantenausbeute betrug nur 63 u. änderte sich nach Zugabe von W.-Spuren nicht mehr. In Gruppe 5 wurde in Parallelverss. der Einfluß der Chloride von Au, Hg u. Si untersucht. AuCl₃ setzte die Quantenausbeute auf $\frac{1}{1000}$ herab, die anderen wirkten weniger, AlCl₃ schien die Rk. in der ersten Hälfte noch zu beschleunigen. Druckvariationen ergaben die Gültigkeit des von BODENSTEIN u. UNGER gefundenen Gesetzes für Gase mit n. Feuchtigkeitsgeh. (C. 1931. I. 1882). Als Rk.-Mechanismus kann also weiterhin die Atomkette von NERNST verwendet werden, nur daß der Abbruch nicht durch Rekombination der Atome, sondern durch Rk. mit O₂ oder mit den Verunreinigungen oder schließlich mit der Wand erfolgt. Genauere Diskussion der Dampfdrucke der in den vorliegenden Verss. vorhandenen Verunreinigungen läßt darauf schließen, daß staubförmige Teilchen besonders wirksam für den Abbruch von Ketten sind, was in Übereinstimmung mit Beobachtungen auf anderen Gebieten ist. (S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1933. 333–55. 11/4. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BRAUER.

A. J. Allmand, *Photochemische Reaktion von Wasserstoff und Chlor*. (Vgl. C. 1933. I. 1411.) Vf. nimmt die Behauptung, daß die Chlorknallgasrk. nach kürzeren Wellen zu mit kleinerer Quantenausbeute verläuft u. bei 3000 Å Null wird, zurück, da die damaligen, nicht publizierten, aber in Diskussionen erörterten Verss. durch den versehentlichen Einbau einer Glasplatte vor die Thermosäule verfälscht waren. (Nature, London 131. 656. 6/5. 1933. London, Kings College.) BRAUER.

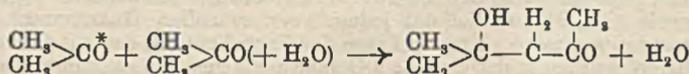
Richard A. Ogg jr., Philip A. Leighton und Francis W. Bergstrom, *Die Photolyse von Alkalimetallösungen in flüssigen Ammoniak*. Vff. untersuchen in einem Quarzapp., welcher fl. NH₃ unter 8 at Druck enthält, die Zers. von reinem NH₃ u. von Lsgg. von Na, K u. Cs. Entsprechend der therm. Zers. erhalten sie im Absorptionsgebiet von 2100–2700 Å eine Rk., welche die Metallamide u. gasförmigen H₂ liefert. Die Quantenausbeute wächst mit der Konz., bleibt aber weit unter 1. Das Maximum der Absorption liegt bei 2300 Å. Reines NH₃ zeigt im selben Gebiet keine Zers., während gasförmiges in diesem Gebiet schon Rk. gibt. Vff. schließen, daß die Primärprodd. der Zers. im fl. Zustand wieder rekombinieren, daß aber in Anwesenheit von Alkaliionen, welche nach GIBSON u. ARGO (C. 1919. I. 910) in NH₃-Lsgg. vorhanden sind, folgende Rkk. vor sich gehen:



(J. Amer. chem. Soc. 55. 1754–66. Mai 1933. California, Chem. Lab. of Stanford Univ.) BRAUER.

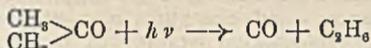
Max Bodenstein, *Nachtrag zur Abhandlung: „Sind wirklich Wasserspuren nötig für das Eintreten mancher chemischer Reaktionen?“*. (Vgl. C. 1933. II. 6.) Vf. zeigt, daß auch der von COEHN u. SPITTA (C. 1930. II. 2354) bei der Photozers. von CO₂ gefundene Trocknungseffekt auf Grund der vorliegenden Beobachtungen so gedeutet werden kann, daß die Gegenrk. $2 \text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, welche eine Kettenrk. ist, durch Verunreinigung mit P₂O₅ gehemmt wird. Die Verss. von COEHN geben nur für das mit P₂O₅ getrocknete CO₂ eine anomal hohe Zersetzlichkeit oder für solches, dem auf anderem Wege geringe kettenabbrechende Verunreinigungen zugeführt sind. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 469–70. Juni 1933. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BRAUER.

Glenn H. Damon und Farrington Daniels, *Die Photolyse von gasförmigem Aceton und der Einfluß von Wasser*. Vff. untersuchen im Quarzapp. das Absorptionsspektrum, die Fluoreszenz u. die photochem. Zers. von Aceton im sorgfältig getrockneten u. im feuchten Zustand. Die Rk. wird durch Druckmessung bei gasförmigem u. teilweise kondensiertem Aceton verfolgt, die Prodd. durch Gasanalyse ermittelt. Die Quantenausbeute wird im Gegensatz zu PORTER u. IDDING (C. 1926. I. 2674) zu 0,17 gefunden bei at-Druck u. 56°, wenn 100 000 erg/sec eingestrahlt wurden. Sie wächst mit kleineren Intensitäten, fällt mit kleineren Drucken u. ist zwischen 3130 u. 2650 Å unabhängig von der Wellenlänge. Aceton zerfällt in CO, C₂H₄, CH₄ u. H₂, wobei CO die Hälfte der gasförmigen Prodd. bildet. Diacetonalkohol, der bei Ggw. von W. nach folgender Gleichung



gebildet wird, gibt dieselben Zers.-Prodd. Die Quantenausbeute für die Kondensation ist dieselbe wie für die Zers. Die Fluoreszenz ist schwach u. wird durch O₂ ins Blau

verschoben; sie ist offenbar unabhängig vom Zers.-Vorgang. Die Bldg. von Methan ist evtl. auf sekundäre Zers. des Äthans zurückzuführen, denn die wahrscheinliche Primärk. ist



(J. Amer. chem. Soc. 55. 2363–75. Juni 1933. Wisconsin, Madison, Physik.-Chem. Lab. Univ.) BRAUER.

A. R. Olson und F. Lyth Hudson, *Der photostationäre Zustand einiger stereoisomerer Säuren*. Im Anschluß an eine theoret. Arbeit von OLSON (C. 1931. I. 2015) über den stationären Zustand stereoisomerer Moll. u. deren Übergangswahrscheinlichkeiten an Hand von Potentialkurven untersuchen Vff. den stationären Zustand von Malein- u. Fumarsäure, von cis- u. trans-Zimtsäure u. von Citracon- u. Aconitsäure. Gemische von cis-trans-Säuren werden in Pyrexglaszellen mit gefiltertem Hg-Licht bestrahlt. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde an der Änderung der Leitfähigkeit gemessen, da die cis-Säuren die doppelte Leitfähigkeit der trans-Säuren besitzen. Der Absorptionskoeff. wurde nach einer photograph. Methode bestimmt. Nur bei völlig monochromat. Einstrahlung ist wegen der starken Änderung des Extinktionskoeff. eine wirkliche Gleichgewichtseinstellung zu erwarten. Das Verhältnis der Quantenausbeuten, berechnet aus den Gleichgewichtskonzz. u. den Extinktionskoeff. unter den vorliegenden Bedingungen wird für Malein-Fumarsäure zu 2,49, für Citracon-Aconitsäure zu 0,59 u. für cis-trans-Zimtsäure zu 1,21 gefunden. Messungen der Temp.-Koeff. gestatten eine ungefähre Best. der Isomerisationswärme in Lsg. für Citraconsäure zu -400 u. für Maleinsäure zu -5000 cal. Aus den gewonnenen Daten u. aus der Aktivierungsenergie für die Umwandlung im Grundzustand wird der ungefähre Verlauf der Potentialkurve des oberen Zustandes abgeschätzt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1410–24. April 1933. Berkeley, Chem. Lab. Univ. of California.) BRAUER.

Franz Patat, *Über den photochemischen Zerfall von Methyl- und Äthylalkohol*. CH₃OH u. C₂H₅OH zeigen zwischen 2000 u. 1500 Å nach den Unters. von HERZBERG u. SCHEIBE (C. 1930. II. 869) kontinuierliche Absorption, was einen Zerfall in die Radikale CH₂ u. OH wahrscheinlich macht. Vf. findet dagegen bei der photochem. Zers. zwischen 2000 u. 1860 Å als Rk.-Prodd. des CH₃OH 80% H₂ u. 20% CO u. nimmt an, daß der primär gebildete Formaldehyd weiter zers. wird. Die Resultate für Äthylalkohol sind ähnlich, so daß das Absorptionskontinuum nicht reell zu sein scheint. Die Verss. werden fortgesetzt. (Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. 1933. 93–94. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) BRAUER.

Philip A. Leighton und Francis E. Blacet, *Die Photolyse aliphatischer Aldehyde*. II. *Acetaldehyd*. (I. vgl. C. 1932. II. 2294.) Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum u. die photochem. Zers. u. Polymerisation des CH₃COH. Sie finden, daß die diffusen Banden sich bis 2730 Å erstrecken, während HENRI u. SCHOU (C. 1928. I. 2907) diese nur bis 2880 Å verfolgen konnten. Spuren von Bandenstruktur zeigen sich noch bei 2660 Å. Innerhalb des diffusen Gebietes ist ein deutlicher Periodizitätswechsel mit 6 Maximis wahrnehmbar; nach längeren Wellen wird die Struktur scharf u. der kontinuierliche Untergrund, der ein Maximum bei etwa 2800 Å besitzt, verschwindet bei 3400 Å. Die entsprechenden photochem. Rkk., Polymerisation u. Zers. in CO u. CH₄ sind u. a. von BOWEN u. WATTS (C. 1926. II. 1830) u. von KIRKBRIDE u. NORRISH (C. 1931. II. 3580) untersucht worden u. haben zu widersprechenden Resultaten geführt. Verss. der Vff. ergeben Abhängigkeit der Zers. u. der Polymerisation von Druck u. Wellenlänge u. werden so gedeutet, daß der Bandenstruktur eine Anregung des Mol. entspricht, welche zur Fluoreszenz oder zur Rk. führen kann, während im Kontinuum Zerfall nach der Gl. RHCO + hν → R + HCO auftritt. Aus der Diskussion der möglichen Folgerkk. geht hervor, daß die Bandenabsorption mit hoher Quantenausbeute zur Polymerisation u. mit kleiner zur Zers. führen muß, während für die kontinuierliche Absorption das Gegenteil gilt. Die Fluoreszenz erstreckt sich nur über das Bandengebiet. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1766–74. Mai 1933. Stanford Univ. California, Chem. Lab.) BRAUER.

Kantzer, *Über die photochemischen Eigenschaften des Chromylchlorids*. Vf. untersucht die photochem. Zers. des CrO₂Cl₂, indem er vor die weiße Lichtquelle als Ultraviolettfilter eine Zelle mit Chininsulfat schaltet; die Intensität der Strahlung mit 3500 Å aufwärts wird durch ein zweites Filter mit Kaliumchromat je nach dessen Konz. beliebig geschwächt. Wirksam scheint das Licht erst von 4200 Å nach kürzeren Wellen

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

A. E. van Arkel und **J. L. Snoek**, *Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kohäsionskräften*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 189.) Unter Berücksichtigung der DEBYESchen Wechselwrkg. der festen Dipole von Moll. mit induzierten Dipolen leiten Vff. eine Formel ab, die den Mol.-Radius aus Kp., krit. Volumen, Molekularrefraktion u. Dipolmoment zu berechnen gestattet. Unter Verwendung neu gemessener Werte des Momentes wird der Molekularradius von $CCl_3(CH_3)$, $CCl_2(CH_3)_2$, $CCl(CH_3)_3$, $CCl_3(NO_2)$ ermittelt. Durch eine etwas veränderte Betrachtung kommt man zu einer Formel, die den Molekularradius nicht enthält; danach lassen sich die aus dem gemessenen Moment berechneten „DEBYE-Beiträge“ zum Kp. mit den experimentellen vergleichen. Vff. führen dies bei den folgenden Substanzen durch: CH_3Cl , CH_3Br , CH_3J , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2J_2 , $C(CH_3)_2Cl_2$, $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 , CCl_3CH_3 , CCl_3NO_2 , $C(CH_3)_3Cl$; es besteht zwar keine genaue Übereinstimmung aber ein deutlicher Parallelismus. Die grundsätzlich gleichen Betrachtungen werden an einigen anderen Verb. durchgeführt u. zum Vergleich der experimentellen mit den berechneten Dipolmomenten verwendet: CH_3CN , CH_2CNCl , CH_2CNBr , CH_2CNJ , CCl_3CN , CBr_3CN . Die Betrachtungen werden auf zahlreiche andere organ. Stoffe in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ausgedehnt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14.) 719—32. 15/7. 1933.) EISENSCHITZ.

A. E. van Arkel, *Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kohäsionskräften*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert weitere Anwendungen seiner Überlegungen, insbesondere bei cycl. Verb. . Zur Prüfung werden die elektr. Momente von Heterocyclen erforderlich sein. — Vf. teilt mit, daß die Messung bei 2,3-Dimethylchinoxalin u. 2,6-Dimethylpyrazin ein Moment von $0,6 \cdot 10^{-18}$, bei 2,5-Dimethylpyrazin ein Moment 0 ergeben hat, in Übereinstimmung mit der Theorie. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14.) 733 bis 741. 15/7. 1933. Eindhoven, Naturkundig Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) EISENSCHITZ.

D. A. G. Bruggeman, *Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines Salzes aus einer einzigen Messung an einem Salz-Luftgemische*. Für die DE. (E) eines Gemisches zweier isotroper Substanzen mit den DIE. ϵ_1 u. ϵ_2 u. Volumenteilen δ_1 u. δ_2 gilt die WIENERSche Formel: $1/(E + u) = \delta_1/(\epsilon_1 + u) + \delta_2/(\epsilon_2 + u)$. Die Größe u hängt ab von der Form u. Lage der Strukturelemente u. ist eine bis jetzt noch unbekannt Funktion von ϵ_1 , ϵ_2 , δ_1 u. δ_2 . — Es läßt sich nun zeigen, daß für quasi isotrope Mischkörper mit polyedr., annähernd isodiametr. Strukturelementen die obige Gleichung gilt mit einem u -Wert, der mit guter Annäherung unabhängig von δ_i ist u. von den ϵ_i durch die einfache Beziehung $u = 2\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ abhängt. Man erhält dann eine neue Gleichung, die sich an vorliegenden experimentellen Ergebnissen mit $Pb(NO_3)_2$ -Luftgemischen (von HEYDWEILER, ERRERA u. SCHMIDT) prüfen läßt. Die Gleichung gibt eine befriedigende Übereinstimmung der ϵ_1 -Werte. (Naturwiss. 21. 577—78. 4/8. 1933. Den Haag.) SKALIKS.

A. D. Goldhammer, *Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlechtleitenden Substanzen*. Es wird an Bernstein experimentell nachgewiesen, daß oberflächliche Ladungen die elektrostat. Messungen der Leitfähigkeit stark beeinflussen. Zunächst werden an verschieden geformten Stücken aus gepreßtem Bernstein Leitfähigkeitsmessungen mittels eines HOFFMANNschen Duantelektrometers durchgeführt, später an dünnen Platten aus natürlichem Bernstein. Beobachtungsreihen an ein u. derselben Platte wie auch an verschiedenen Proben des natürlichen Bernsteins im Laufe von Wochen u. Tagen ergaben Unterschiede bis zu 1000%. Diese Änderungen rühren von dem verschiedenen Feuchtigkeitsgeh. der Luft her, in der sich die Platten befinden. Schaltet man den Feuchtigkeitseinfluß aus, so unterscheidet sich die Leitfähigkeit des natürlichen Bernsteins nicht merklich von der des gepreßten. Auch die von SEIDL (C. 1932. II. 2796) beobachtete anomale Erscheinung des Verh. von natürlichem Bernstein im elektr. Felde, die Stromverminderung bis auf den Wert 0 u. darauffolgende Stromumkehr, wurde reproduziert u. auf den Einfluß oberflächlicher Ladungen zurückgeführt. Diese Fehlerquelle läßt sich durch passende Form der Proben, Elektroden u. Schutzringe eliminieren. (Z. Physik 84. 212—17. 26/7. 1933. Leningrad.) HOPPE.

W. Kossel und **A. Eckardt**, *Vakuumentladungen mit innerer Hochspannungsquelle*. Ausführlicher Bericht über die C. 1933. I. 2043 referierte Arbeit. (Ann. Physik [5] 17. 543—52. 8/7. 1933. Danzig-Langfuhr; Kiel.) SKALIKS.

Charles J. Brasefield, *Ionisation von Argon, Neon und Helium durch Ar-, Ne- und He-Atome*. Ausführliche Arbeit zu C. 1933. II. 992. Beim Stoß von Ar mit Ar setzt die Ionisierung bei ca. 90 V ein, beim Stoß von Ne mit Ne bei ca. 110 V, beim Stoß von He mit He ebenfalls bei ca. 110 V. Die frühere Feststellung einer Ionisierung bei kleinerer Spannung (C. 1933. I. 2056) wird als vorgetäuscht durch sekundäre Elektronen erklärt. Die Resultate stehen im Widerspruch zu denjenigen von BEECK (C. 1932. II. 676), der das Einsetzen der Ionisierung bei viel kleineren Spannungen beobachtet hat, u. der auch eine Ionisierung eines Edelgasatoms durch Atome eines anderen Edelgases festgestellt hat, die vom Vf. bis 200 V nicht beobachtet werden konnte. (Physic. Rev. [2] 43. 785—87. 15/5. 1933. Yale Univ. Sloane Physics Labor.)

BORIS ROSEN.

S. Ramachandra Rao, *Der Nutzeffekt der sekundären Elektronenemission*. Es werden einige weitere Folgerungen gezogen aus den früheren Verss. des Vf. (C. 1933. II. 333) über die sekundäre Elektronenemission aus polykrystallinem Ni u. aus Ni-Einkrystall (100-Fläche). Die wichtigsten davon sind: 1. Die Ausbeute an schnellen Elektronen, die keinen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, ist für alle Geschwindigkeiten im Einkrystall größer. 2. Die Ausbeute an langsamen sekundären Elektronen ist dagegen im Einkrystall kleiner. 3. Die Gesamtausbeute an sekundären Elektronen ist an beiden Oberflächen nahezu die gleiche. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit denen von FARNSWORTH (C. 1928. I. 2346). Es wird auf den ähnlichen Verlauf von Kurven hingewiesen, die einerseits die Ausbeute an sekundären Elektronen, andererseits die Anregung von weichen Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Energie der primären Elektronen darstellen (vgl. RICHARDSON, C. 1930. II. 2741). (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 139. 436—47. 1/2. 1933. Annamalainagar, South India, Annamalai Univ.)

BORIS ROSEN.

E. Engelhard, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern*. IX. *Mechanismus und Ursprung der Dunkelleitung und der lichtelektrischen Leitung in Kupferoxydul*. (VIII. vgl. SCHÖNWALD, C. 1933. I. 1249.) Es wurde der Einfluß einer Glühbehandlung (bei 500—600° u. bei 900—1000°) im Vakuum u. in O₂ auf die elektr. Leitfähigkeit u. die Hallkonstante von Cu₂O im Bereich von Zimmertemp. bis —70° untersucht. Außerdem wurde der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit u. der Hallkonstante von +130 bis —130° genau bestimmt. — Die Temperungsergebnisse (die im einzelnen nicht ganz eindeutig sind) u. der genaue Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit u. der HALL-Konstante können qualitativ vollkommen klass. gedeutet werden, wenn der KÖNIGSBERGERSche Ansatz natürlich erweitert wird. Die Dunkelleitung beruht nach den Ergebnissen der Arbeit auf der therm. Anregung eines ultraroten Absorptionsbandes, aber der Zusammenhang zwischen der „Ablösungskonstante“ u. der Frequenz des Absorptionsbandes ist nur locker. Infolgedessen halten Vff. die (ergänzte) WILSONsche Theorie der Halbleitung für unzureichend. — Ferner wurden bei etwa —70° die freien Weglängen für die lichtelektr. Elektronen ermittelt u. mit denen der therm. abgelösten verglichen. Für beide Arten der Leitung sind die freien Weglängen gleich groß. Außerdem wurden die freien Weglängen bei der Temp. der fl. Luft gemessen. Sie sind im allgemeinen um eine Zehnerpotenz größer als bei Zimmertemp. — Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß der Mechanismus der lichtelektr. Leitung der gleiche wie der der Dunkelleitung ist. (Ann. Physik [5] 17. 501—42. 8/7. 1933. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

D. Blochinzev und L. Nordheim, *Zur Theorie der anomalen magnetischen und thermoelektrischen Effekte in Metallen*. Es wird gezeigt, daß sich die Theorie der thermoelektr. u. der galvanomagnet. Effekte in Metallen rechnermäßig durchführen läßt, wenn man von folgenden allgemeineren Voraussetzungen ausgeht: 1. Die Eigenwertverteilung lasse sich in einem krit. Bereich, nämlich in der Umgebung der FERMISchen Nullpunktsenergie, als eine quadrat. Form der Wellenzahlen darstellen, ohne daß die Funktion kugelsymmetr. zu sein braucht. Außerdem ist es zulässig, daß das ganze Eigenwertspektrum in verschiedene Teilzonen zerfällt. 2. Die Energieübertragung darf bei den Streuprozessen der Elektronen vernachlässigt werden. Es existiere eine freie Weglänge, die nur abhängig ist von der Elektronenenergie, nicht aber von der Bewegungsrichtung. — Es wird für zweiwertige Metalle die Theorie des THOMSON-Effekts, HALL-Effekts u. die Widerstandsänderung im Magnetfeld durchgeführt, weiterhin eine genäherete Abschätzung der Eigenwertverteilung nach dem Störungsverf. von PEIERLS. Die rechnermäßige Durchführung gibt eine Übersicht über die Bedingungen des Auftretens der anomalen Effekte u. läßt erkennen, daß diese Effekte

nicht aus dem Rahmen der Theorie, die im übrigen nur oberhalb der DEBYE-Temp. Gültigkeit hat, fallen. (Z. Physik 84. 168—94. 26/7. 1933. Moskau, Göttingen.) HOPPE.

D. S. Steinberg und **F. Miroschnischenko**, *Über den Einfluß der Barkhausen-Sprünge der Magnetisierung auf die elektrische Leitfähigkeit.* Von den 2 Magnetisierungsarten, durch langsame Drehung des Magnetisierungsvektors u. durch seine momentane Richtungsänderung um 180°, darf nur die 1. Art einen Einfluß auf die elektr. Leitfähigkeit haben, nicht aber die zweite. Vff. untersuchten den Widerstand eines Drahtes (15% Ni, 85% Fe) bei einem möglichst großen Magnetisierungssprung. (Der Draht wurde gezogen.) Im Augenblick des BARKHAUSEN-Sprunges wurde keine Änderung der Leitfähigkeit beobachtet. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 602—05. 1933. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

M. von Laue und **F. Möglich**, *Über das magnetische Feld in der Umgebung von Supraleitern.* Zur Aufklärung der über die Feldverteilung in Supraleitern vorhandenen unklaren Vorstellungen werden die mathemat. Hilfsmittel für die experimentelle Entscheidung der Frage nach dem Verlauf der elektr. Ströme im Supraleiter gegeben. Aus den Vorstellungen, zu denen die MAXWELLSche Theorie für den vollkommenen Leiter führt, werden für mehrere Versuchsmöglichkeiten Aussagen über das Magnetfeld entwickelt, die der Messung zugänglich sind. (S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1933. 544—65. 1933.) ETZRODT.

W. Meißner, **H. Franz** und **H. Westerhoff**, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium.* XXII. Widerstand von Metallen, Legierungen und Verbindungen. (XXI. vgl. C. 1933. II. 1133.) Zur Vervollständigung der Unterss. über das Auftreten der Supraleitfähigkeit wurde der Widerstand von Metallen, Legierungen u. Verb. bei tiefen Temp. untersucht. — Sehr reines Nb ist bei 9,2° absol. supraleitend, hat also bei weitem den höchsten Sprungpunkt von den bisher aufgefundenen supraleitenden reinen Metallen. — *Pb-As-Legierungen* stellen heterogene Gemenge dar u. werden am Sprungpunkt des Pb supraleitend, sofern noch eine für den Strom durchgehende Pb-Bahn vorhanden ist. — *Mo-C-Legierungen* mit 42—58 Atom-% C haben den gleichen Sprungpunkt von etwa 8,5° absol., wonach es sich in diesem Gebiet um eutekt. Legierungen handelt. Unterhalb 42 Atom-% C scheint eine einheitliche Phase (Mischkrystalle?) vorhanden zu sein. — Die extrapolator. Best. von Sprungpunkten durch Beifügen eines Supraleiters zu dem Nichtsupraleiter u. Extrapolieren der bei verschiedenem Geh. am Supraleiter gewonnenen Sprungpunkte scheidet in den meisten Fällen daran, daß die Grenzmischkrystalle bei so niedrigem Prozentgeh. des Supraleiters liegen, daß Supraleitfähigkeit der Mischkrystalle bei den erreichbaren Temp. nicht eintritt. (An zahlreichen Mischkrystallen untersucht, vgl. das Original.) — Eine größere Zahl von *intermetall. Verb.* (vgl. Original!) mit einheitlicher Krystallstruktur (ϵ - u. γ -Struktur nach WESTGREN) wies bis herunter zu 1,3° absol. keine Supraleitfähigkeit auf. Auch bei den *Arseniden* Cu₃As, Fe₃As, NiAs u. MoAs₂ u. einigen *Wolframbronzen* (Rb-, Li- u. K-W-Bronze) wurde keine Supraleitung festgestellt. — An *NbO* u. *SnO* wurde Supraleitung beobachtet, doch ist sie vermutlich auf einen geringen Geh. von freiem Nb bzw. Sn zurückzuführen. Verschiedene andere *Oxyde* wurden nicht supraleitend (SnO₂, gesinterte SnO-SnO₂-Mischung, Pb₂O, PbO₂, PbO, Pb₂O₃, Ti₂O₃, MoO₂). Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß Pb₂O aus Pb u. PbO zusammengesetzt ist. — Da früher bei CuS Supraleitung gefunden wurde, untersuchten Vff. eine Reihe von *Sulfiden*, *Seleniden* u. *Telluriden* (PbS, Bi₂S₃, NiS, HgS, Tl₂S, FeS, W₂S, Mo₂S, Ag₂S; PbSe, Bi₂Se₃, CuSe, Ag₂Se, WSe₂, MoSe₂; CuTe, Bi₂Te₃). Bei keiner der genannten Verb. konnte Supraleitfähigkeit festgestellt werden, auch nicht bei PbS, das nach MC LENNAN, ALLEN u. WILHELM supraleitend sein sollte (vgl. C. 1931. I. 2729). (Ann. Physik [5] 17. 593—619. Juli 1933. Berlin-Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanst.) SKALIKS.

Alfred Coehn und **Kurt Sperling**, *Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.* III. Die photographische Platte als Indicator. (II. vgl. C. 1931. II. 2128.) Ein elektrolyt. mit H₂ beladener Pd-Draht erzeugt auf einer genäherten photograph. Platte ein entwickelbares Bild. Dieses gibt nur den beladenen Drahtteil wieder. Damit hatte COEHN eine 3. Methode gefunden (vgl. C. 1930. I. 493), um die Bewegungen des H₂ im Pd zu verfolgen. Bis zur Sättigung beladenes Pd behält durch Monate seine Wirksamkeit auf die Platte. Pd, das weniger als 1000 Eigenvoll. H₂ enthält, verliert bald seine Wirksamkeit, weil der H₂ von der Oberfläche in das Metallinnere diffundiert. Etwa ein Drahtvol. ist die geringste, noch mit Sicherheit

nachweisbare H₂-Menge an frisch beladenem Pd. — Die stromlose Diffusion wurde in Abhängigkeit von der Temp. untersucht. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist in hartem Pd größer als in weichem. Die photograph. Methode veranschaulicht die Wanderung des H₂ im elektr. Felde zum negativen Pol, wie bei reinem Pd, auch bei Pd-Ag-Legierungen bis zu 20% Ag. — Bei ausreichender Berührung eines reinen Pd-Drahtes mit H₂-haltigem Pd, um Stromübergang zu ermöglichen, bietet die Übergangsstelle auch dem Durchtritt von Protonen in der den Elektronen entgegengesetzten Richtung keinen erhöhten Widerstand. Der von den Protonen übernommene Anteil an der Stromleitung über eine Kontaktstelle ist von derselben Größenordnung wie im homogenen Draht. — Bei anderen Metallen konnte der H₂ durch ein gut abgegrenztes Bild auf der Platte nicht nachgewiesen werden. Al, Fe, Ni u. Pb geben schon im unbeladenen Zustand ein Bild. Die Bilder wurden mit Beladung im allgemeinen etwas stärker. Cr, Ta u. Pt geben weder beladen noch unbeladen ein Bild. (Z. Physik 83. 291—312. 20/6. 1933. Göttingen, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

H. L. Lochte und R. E. Paul, Das elektrochemische Verhalten des Eisens in Korrosionselementen. I. Die Eisenelektrode ohne äußere Stromleitung. Eine in Elektrolyt-lsg. tauchende Fe-Elektrode zeigt im allgemeinen ein Potential, das als Mittelwert zahlreicher Lokalelementpotentiale aufzufassen ist. Wird Fe durch besondere Behandlung von Lokalelementen, die edler als Wasserstoff sind, befreit, so verhält es sich in sauren Lsgg. wie eine H-Elektrode. Wurde der Elektrolyt entlüftet, so gilt dies auch für neutrale oder alkal. Lsgg. — Bei den Anionen sind nach ihrer Wrkg. auf das Potential des Fe 2 Gruppen zu unterscheiden: solche vom Cl⁻-Typus (l. Prodd.), u. solche vom Phosphattypus (Bldg. unl. Prodd.). — In Abwesenheit von gel. Sauerstoff u. bei Ggw. von Anionen des Phosphattypus fällt das Potential von dem gewöhnlichen akt. Bereich auf ± 100 Millivolt gegenüber der n. H-Elektrode, u. die Elektrode wird inakt. Das Verh. des Fe in gemischten Lsgg. hängt von dem Verhältnis der Konz. der Ionen vom Chlorid- u. vom Phosphattypus ab. OH⁻-Ionen wirken wie Phosphationen, Bicarbonat u. saures Phosphat wie Chlorid. (Trans. electrochem. Soc. 64. 18 Seiten. 1933. Austin, Univ. of Texas. Sep.) KUTZELNIGG.

H. L. Lochte, Das elektrochemische Verhalten des Eisens in Korrosionselementen. II. Die Kathode. (I. vgl. vorst. Ref.) An Hand von Potential-Zeit- u. von Potential-Stromdichtekurven wird die Wrkg. der Stromdichte, der Sauerstoffkonz. u. der Anionen der beiden Typen auf das Potential des als Kathode einer Zn-Anode gegenüberstehenden Fe besprochen. (Trans. electrochem. Soc. 64. 7 Seiten. 1933. Sep.) KUTZELNIGG.

H. L. Lochte, Das elektrochemische Verhalten des Eisens in Korrosionselementen. III. Das Stromleitungsvermögen. (II. vgl. vorst. Ref.) In Ggw. von Anionen des Chloridtyps ist die Polarisation der Anode gering, u. die Korrosion wird durch die kathod. Polarisation begrenzt. — In Ggw. von Ionen des Phosphattyps ist die Polarisation sowohl der Anode als der Kathode in belüfteten Lsgg. hoch. Sind Anionen beider Typen vorhanden, so hängt die Wrkg. von dem Verhältnis der Konz. ab. — Anionen saurer Salze sind in belüfteten Lsgg. dem Chloridtyp, Hydroxyionen dem Phosphattyp zuzuordnen. Bei Abwesenheit von gel. O u. von Oxydationsmitteln haben alle Ionen im wesentlichen dieselbe Wrkg. — Die kathod. Stromdichte ist unter den tatsächlichen Korrosionsbedingungen immer sehr klein, wogegen die anod. Stromdichte während längerer Zeit einen Wert von 0,1 Milliamp. besitzen mag. (Trans. electrochem. Soc. 64. 7 Seiten. 1933. Sep.) KUTZELNIGG.

A. R. Gordon und Colin Barnes, Berechnung von Summen, welche bei der Ermittlung thermodynamischer Größen aus spektroskopischen Daten auftreten. Von GIAUQUE u. Mitarbeitern (vgl. C. 1931. I. 1578) ist ein Verf. angegeben worden, um aus den spektroskop. gemessenen Rotations-Schwingungsniveaus die thermodynam. Zustandssumme u. damit auch die freie Energie usw. zu berechnen. Da jedoch bei mittleren u. hohen Temp. die Berechnung der hierbei auftretenden Summen sehr umständlich wird, geben Vff. eine Näherung an, bei der die Summen durch Integrale ersetzt werden. Aus beigegebenen Tabellen lassen sich mit Hilfe der Konstanten der Rotations-Schwingungsniveaus die thermodynam. Funktionen der betreffenden Moleküle ermitteln. Als Beispiel sind die Rechnungen für einige zweiatomige Moleküle (Cl₂, Br₂, HCl, CO, O₂, NO) durchgeführt. Die Übereinstimmung mit der exakten Berechnung nach GIAUQUE ist sehr befriedigend. (J. chem. Physics 1. 297—307. Mai 1933. Univ. of Toronto, Kanada.) BRAUER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

F. E. Bartell und Charles E. Whitney, Adhäsionsspannung. Kontaktwinkel, Verdrängungsdruckmethode. (Vgl. C. 1933. I. 749.) Bei der Messung der Kontaktwinkel, welche so vorgenommen wird, daß eine Fl. durch eine, aus gepulvertem u. gepreßtem Material hergestellte, Membran durchsickert, u. der Gegendruck bestimmt wird, welcher dieses gerade verhindert, erwies sich, daß die „receding“ Winkel konstantere Messungsergebnisse lieferten als die „advancing“ Winkel. Die Verss. wurden bei 25° ausgeführt, die Membran bestand aus sehr reinem Sand, als Fl. dienten Bzl., Nitrobenzol, Acetylentetrbromid, α -Chlor- u. α -Bromnaphthalin, Bromoform, Jodbenzol u. a. m. Die erhaltenen Resultate wurden verglichen mit den nach der Capillarmethode u. nach der alten Verdrängungsdruckmethode gemessenen Werten. Es zeigte sich, daß nach der neuen Methode das Gleichgewicht viel schneller erreicht wurde, daß die so erhaltenen Werte für W. ähnlich den nach der Capillarmethode gewonnenen ausfallen, aber um einige Dynen niedriger sind als die nach der alten Verdrängungsdruckmethode gemessenen. Die Messungen mit organ. Fl. führten bei Anwendung aller 3 Methoden zu denselben Ergebnissen. — Die Änderung der freien Oberflächenenergie ist dieselbe, unabhängig davon, ob die organ. Fl. mit einem polaren festen Stoff oder mit W. in Berührung kommen. (J. phys. Chem. 36. 3115—26. 1932. Michigan, Ann Arbor, Univ.) GURIAN.

M. Chanoz und P. Ponthus, Elektrolyse von mit Ferrocyanalkalium versetzter Handelsgelatine. Das Auftreten eines periodischen Phänomens. Wird eine mit Ferrocyanalkalium versetzte Gelatine in ein elektr. Feld gebracht, so treten in der interpolaren Zone in der Nähe des negativen Poles parallel übereinanderliegende Schichten auf, die nach der Kathode zu an Stärke abnehmen. Es wird der Einfluß der Natur des Kolloids, der Stromstärke, der Anwesenheit von Salzionen auf die Bldg. von kolloiden Ringen bei der Elektrolyse diskutiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 112. 475—78. 10/2. 1933.) BACH.

Wolfgang Ostwald, Zur Frage der Natur der kritischen Zustände beim Übergang flüssig-gasförmig. Vf. geht von bekannten Erfahrungen über die besonderen Eig. der Stoffe in der Nähe des krit. Punktes aus: Trübung, hohe Viscosität am Meniskus; insbesondere ist es auffallend, daß oberhalb der krit. Temp. Gebiete mit verschiedener D. auftreten, die längere Zeit nebeneinander bestehen können. Diese Erscheinungen finden ihre zwanglose Deutung dadurch, daß man das System Fl.-Gas als kolloid-dispers auffaßt. Dabei sind zweierlei Arten der kolloiden Struktur möglich, Schäume u. Nebel. Im allgemeinen werden diese beiden Strukturen nebeneinander auftreten. Da Nebel u. Schäume nicht mischbar sind, wird das dauernde Bestehen von Gebieten verschiedener D. verständlich; die anomalen Viscositäten sind ein Spezialfall der Viscositätsanomalien von Kolloiden; sie haben Analogie mit den Eig. der krit. Fl.-Gemische (vgl. OSTWALD u. MALSS, C. 1933. I. 3297); Sitz der Viscositätsanomalien ist nach Ansicht des Vf. eine „Mittelschicht“, die durch Aufrahmung des Schaumes u. Sedimentation des Nebels entsteht. Vf. erörtert den Einfluß der Kolloidstruktur auf den Siedevorgang u. die Zustandsgleichung. (Kolloid-Z. 64. 50—62. Juli 1933. Leipzig, Kolloid-Abt. d. phys.-chem. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Wilfred Gallay, Strukturviscosität in lyophilen Solen. I. Die Ausflockung von Gelatine und Casein durch Agar. Die bei wechselndem Druck variierenden relativen Viscositäten von Mischungen eines 1%_{ig}. Gelatinesols u. eines 0,2%_{ig}. Agarsols in verschiedenem gegenseitigen Mengenverhältnis werden mit Hilfe des Überlaufviscosimeters nach OSTWALD u. AUERBACH bestimmt. Die Kurven zeigen starke Abweichungen vom POISEUILLESCHEN Gesetz mit ineinander übergelenden Struktur- u. Turbulenzgebieten. Im Gegensatz zu der erwarteten stetigen Viscositätssteigerung bei zunehmendem Agargeh. wird die niedrigste Viscosität bei einem mittleren Mischungs-wert als Folge der Dehydratation der Gelatine durch Agar gefunden. Diese dehydrierende Wrkg. wird bei einer gleichartigen Viscositätsbeg. eines Casein-Agargemisches nicht bestätigt, was mit dem großen Unterschied in den relativen Viscositätswerten der beiden Sole begründet wird. Die Beziehung Fließgeschwindigkeit—Druck kann nach Ansicht des Vf. nur durch eine parabol. Kurve ausgedrückt werden. Bei einer Anzahl der untersuchten Sole wird die von OSTWALD bei Ammoniummoleatsol im Strukturgebiet festgestellte „Struktur-turbulenz“ beobachtet. (Canad. J. Res. 7. 662—70. 1932.) BACH.

Wilfred Gallay, Strukturviscosität in lyophilen Solen. II. Kautschuksole. Es werden

die relativen Viscositäten von natürlichen u. gereinigten Kautschuksolen als Funktion des Druckes mit dem Überlaufviscosimeter gemessen (vgl. vorst. Ref.). Abweichungen vom POISEUILLESchen Gesetz mit Struktur u. Turbulenzgebieten werden beobachtet. Die Strukturwrkg. beginnt bei bestimmter Solkonz. Es wird eine Übereinstimmung in der Größenordnung dieser Solkonz. mit den von STAUDINGER auf Grund seiner Theorien über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht u. Viscosität polymerer Moleküle berechneten Grenzkonz. gefunden. Ultraviolette Belichtung von gereinigten Kautschuksolen setzt deren Viscosität herab. (Canad. J. Res. 7. 671—76. 1932.)

BACH.

W. Seck, *Über den viscosimetrischen Effekt bei Verkleisterung von Stärken*. II. (Nach Verss. gemeinsam mit F. Dittmar und H. Blume.) (I. vgl. C. 1933. II. 1162.) In Fortführung der früheren Verss. wird die Zähigkeitsabnahme des Stärkekleisters beim Erhitzen u. seine Strukturviscosität untersucht. Es ergibt sich, daß die verd. Lsgg., deren Viscosität gegen Wärmebehandlung unempfindlich ist, keine Zähigkeitsanomalien zeigen. Für die höher konz. Lsgg. gibt Vf. folgendes Versuchsergebnis an: Bei hohen Fließgeschwindigkeiten zeigen die Kleister keine Zähigkeitsabnahme durch Erhitzen u. folgen dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz. Bei niederen Fließgeschwindigkeiten wird eine Zähigkeitsabnahme durch Erhitzen meßbar. Vor dem Erhitzen zeigen die Kleister Strukturviscosität u. folgen der OSTWALD-WAELESEHEN Gleichung. Nach dem Erhitzen d. h. nach erfolgter Zähigkeitsabnahme werden die Kleister rein zäh u. folgen dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz. — Hochkonz. Kleister behalten auch nach längerem Erhitzen Strukturviscosität. — Vf. ist der Ansicht, daß die Zähigkeitsabnahme beim Erhitzen ausschließlich auf die Abnahme der Strukturviscosität zurückgeführt werden muß. — Vf. stellt eine Formel für die Konz.-Abhängigkeit der Viscosität auf u. diskutiert sie im Zusammenhang mit der Strukturviscosität. (Kolloid-Z. 64. 86—91. Juli 1933. Berlin, Inst. f. Textilchemie der Techn. Hochsch.)

EISENSCHITZ.

B. Anorganische Chemie.

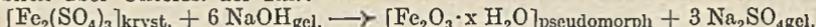
H. Käding und **N. Riehl**, *Über Edelgasverbindungen*. Vf. untersuchen im Anschluß an die Arbeiten von ANTROPOFF (C. 1932. II. 2161 u. 1933. I. 3908) die Verb.-Bldg. von Emanation mit W., Br₂ u. J₂ unter dem Einfluß elektr. Entladung u. ultraviolett Lichts, indem sie den Verteilungskoeff. zwischen fl. u. gasförmiger Phase für die Emanation vor u. nach der Entladung bestimmten. In keinem Fall konnte Verb.-Bldg. nachgewiesen werden. Im Falle Br₂-Luft konnte eine Änderung der Verteilung durch Absorption der Emanation an einem durch die Entladung bewirkten Gefäßbeschlag erklärt werden. (Naturwiss. 21. 479. 23/6. 1933. Berlin-Dahlem, K. W. I. für Chemie, chem.-radioakt. Abt.)

BRAUER.

Seiji Kondō und **Toshiyoshi Yamauchi**, *Calciumsilicate*. I. *Synthese*. Reines CaCO₃ u. SiO₂ wurden in verschiedenen Mol.-Verhältnissen von 600—1800° erhitzt. Um bei der Best. von freier SiO₂ an Präparaten niedriger Temp. die Löslichkeit von SiO₂ in Na₂CO₃-Lsg. zu vermeiden, wurde für die Synthese bei 1350° geglühte SiO₂ verwandt. Freies CaO wurde nach einer modifizierten Methode nach RATHKE bestimmt. Tricalcium- u. Dicalciumsilicate wurden rein dargestellt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 167 B. April 1933. Tokio, Univ. of Engineering, Departm. of Ceramic Engin. [Orig.: engl.])

SCHUSTERIUS.

Hans-Wolfgang Kohlschütter, *Reaktionen des kristallisierten Eisen-(3)-sulfats*. I. 6. Mitt. *über topochemische Umsetzungen*. (Unter Mitarbeit von **Lenelore Sprenger** und **Hans Siecke**.) (5. vgl. C. 1932. II. 2921.) In der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über Unters. der Rk.:



bzw. der analogen Rk. mit NH₄OH u. der Bigg. des pseudomorphen Hydroxyds gegeben, in weiteren Mitt. sollen ausführliche quantitative Angaben zu einzelnen Abschnitten folgen. — Als Ausgangsstoff wurde durchweg gut kristallisiertes Fe(3)-Sulfat in Form von durchschnittlich 0,02 mm großen, äußerst dünnen Tafeln von hexagonalem oder tetragonalem Habitus benutzt. Es hat den Reinheitsgrad einer Ursubstanz. D. unter Xylol bei 25°: 3,23. Die feste Substanz hat eine sehr kleine Lösungsgeschwindigkeit in W. (ähnlich CrCl₃). — In orientierenden Vorverss. wurde die Umsetzung mit NaOH studiert. Die für Gewinnung von guten Pseudomorphosen optimalen Bedingungen sind eng begrenzt, da NaOH mit zunehmender Konz. das Rk.-Prod. sek. angreift. Die Rk. des Fe₂(SO₄)₃ unter NaOH setzt nicht an einzelnen, energet. bevorzugten Stellen (Ecken,

Kanten oder Verletzungen) der Krystalle, sondern gleichmäßig an der gesamten Oberfläche derselben ein u. schreitet mit meßbarer Geschwindigkeit ins Innere fort. — Die störenden Sekundärreakt. werden bei Anwendung von NH_4OH vermieden. Weitgehend unabhängig von dessen Konz. u. der Temp. führt hier die Rk. zu immer gleichen, äußerlich schön krystallin. Prodd., welche durchweg aus scharf begrenzten, klaren, chem. reinen Hydroxydpseudomorphosen bestehen. Die Rk. des $Fe_2(SO_4)_3$ mit NH_3 kann auch so geleitet werden, daß zunächst an das scharf getrocknete Salz trockenes NH_3 unter Ammoniakbdg. angelagert u. dann erst diese Ammoniakate mit W. zers. werden, wobei aber Hydroxydpräparate mit anderen Eigg. entstehen. — Die Hydroxydpseudomorphosen sind nach der röntgenograph. Unters. amorph, haben jedoch sonst die Eigg. einer grobkristallinen Substanz mit spröden Körnern. Entwässerung bei 300—340° führt zu ungestört krystallisiertem α - Fe_2O_3 ; unter W. geht diese Rk. bei 100° in wenigen Stdn. vor sich. — Die an einem aus Lsg. gefällten u. an pseudomorphem Hydroxyd unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Aceton-Ä.-Trocknung führte bei beiden Substanzen zu ähnlichen Werten für H_2O/Fe_2O_3 (sehr oft nahe bei 3). Dieser Wert entspricht aber keinem Phasenübergang, er ist abhängig vom Partialdruck des W. über den Pseudomorphosen. Die Kurven des isobaren bzw. isothermen Abbaus haben bei beiden Präparaten denselben kontinuierlichen Charakter. Die Gleichgewichtszuss. frischer gefällter u. pseudomorpher Präparate in gesätt. W.-Dampf bei 18—20° sind verschieden. — Die *katalyt. Wrkg.* des pseudomorphen Hydroxyds auf die Zers. von H_2O_2 ist stärker als die eines aus Lsg. gefällten Hydroxyds, das die größere äußere Oberfläche besitzt. Durch mechan. Zerreiben wird die Aktivität des pseudomorphen Präparats vermindert, die des gefällten eher erhöht. Die katalyt. Aktivität des pseudomorphen Präparats steigt also nicht im gleichen Sinne wie seine äußere Oberfläche vergrößert wird, sie hängt offensichtlich von spezif. strukturellen Verhältnissen im Innern der Pseudomorphosen ab. — Ein Vergleich mit zeolithartigen Verbb. ist berechtigt, obwohl es sich hier um einen amorphen Körper handelt. An Stelle des raumgitterartigen Gerüsts tritt eine völlig ungeordnete Gerüstsubstanz mit einfacheren oder komplizierteren Strukturelementen. (Z. anorg. allg. Chem. **213**. 189—205. 7/7. 1933. Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ.)

SKALIKS.

Isador Levin, X-ray study of so called amorphous varieties of silica. Baltimore: Johns Hopkins Press 1933. (22 S.) pap., 25.

[russ.] Boris Nikolajewitsch Menschutkin, Lehrbuch der allgemeinen (anorgan.) Chemie. 4. Neubearb. Aufl. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (738 S.) 12 Rbl.

D. Organische Chemie.

Thomas H. Vaughn und J. A. Nieuwland, *Synthese und Eigenschaften des 2-Jod-1-vinylacetylen*. (Vgl. C. 1933. II. 852.) 100 g J in 1,7 l fl. NH_3 gel., 35 g Vinylacetylen zugegeben, nach 20 Stdn. NH_3 weggekocht, 1 l W. in dünnem Strahl eingegossen, Öl mit W. gewaschen, über $CaCl_2$ bei 0° getrocknet u. dest. Ausbeute 67 g an 2-Jod-1-vinylacetylen, C_4H_5J , Kp_{102} 71,5—71,6°, D_{25} 1,8874, $n_D^{25} = 1,58904$, $M_D = 31,77$ (ber. 31,45), $\gamma^{25} = 34,62$ dyn, $P = 230,3$ (ber. 230,0), farblos, äußerst unangenehm riechend. Ist bei —34° haltbar, wird aber bei Raumtemp., schneller bei 40° an der Luft gelb, dann braun, gelatinös, schließlich harzig u. hart. Es handelt sich um Polymerisation u. Oxydation. In reinem O geht die Veränderung sehr schnell vor sich; Antioxydantien (z. B. 1% Hydrochinon) wirken verzögernd, dagegen J, HJ u. NH_3 beschleunigend. Mol.-Gew., D. u. n nehmen schnell zu (Diagramme im Original). Die durch Polymerisierung von nicht stabilisiertem Jodvinylacetylen gebildeten harten Prodd. sind gegen Stoßen u. Reiben empfindlich; sie entzünden sich unter Entw. von J-Dampf u. schwerem, bräunlichem Rauch. Die nur gelatinösen Polymerisate entflammen nicht; sie werden durch Ä. oder A. in einen gelblichen, sehr O-empfindlichen Nd. u. unverändertes Jodvinylacetylen zerlegt. (J. chem. Soc. London **1933**. 741—43. Juli. Notre Dame [Indiana], Univ.)

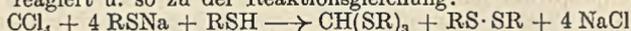
LINDENBAUM.

W. R. Kirner, *Die blasenziehende Wirkung halogenierter Sulfide*. Prioritätsansprüche gegenüber DAWSON (C. 1933. II. 36). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3501—02. Aug. 1933. Pittsburgh, Pennsylvania, CARNEGIE Inst. of Technology.) BERSIN.

Thomas P. Dawson, *Blasenziehende Wirkung von Chloralkylsulfiden*. (Vgl. vorst. Ref.) Polemik. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3506. Aug. 1933. Edgewood Arsenal, Md.) BERS.

H. J. Backer und P. L. Stedehouder, *Die Umsetzung einiger Mercaptide mit Tetrachlorkohlenstoff*. Nach CLAESSION (J. prakt. Chem. [2] **15** 212, 1877.) entsteht

beim Umsatz von *Tetrachlorkohlenstoff* mit *Natriumäthylmercaptid* der *Tetraäthyläther* der *Tetrathioorthocarbonsäure*, $C(S \cdot C_2H_5)_4$ (I), als schwach gelbes Öl. Nach Unters. der Vff. entsteht jedoch bei dieser Rk. nur ein Gemisch, welches den *Äthyläther* der *Trithioorthoameisensäure*, $CH(S \cdot C_2H_5)_3$ (II), u. *Diäthyldisulfid* enthält. Vff. setzten *Tetrachlorkohlenstoff* mit *Methyl-, Propyl-, n-Butyl-, tertiärem Butyl- u. Benzylmercaptid* um, erhielten aber stets Äther der *Trithioorthoameisensäure* u. *Disulfide* u. nicht die gesuchten Äther nach I. Die Annahme, daß CCl_4 einen Teil des Mercaptids zu *Disulfid* unter Bldg. von *Chloroform* oxydiert, welches dann mit restlichem *Mercaptid* weiter reagiert u. so zu der Reaktionsgleichung:



führt, trägt indessen den quantitativen Ergebnisse keine Rechnung. Die Rk. verläuft wahrscheinlich komplizierter, wie auch eine beim Umsatz von tertiärem *Butylmercaptid* mit CCl_4 erhaltene dritte Verb., ein *gemischter Äther* der *Dithioorthoameisensäure*, $CH(OC_2H_5)(S \cdot C[CH_3]_2)$ (III) zeigt.

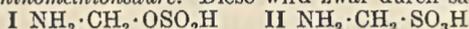
Die Konst. der *Trithioäther* (II) wurde durch andersartige Synthese aus *Chloroform*, *Ameisensäure* oder *Äthylformiat* bewiesen, sowie durch Oxydation, welche zu *Methylen-dialkylsulfonen* führte. Nur beim *n-Butyltrithioorthoformiat* wurde ein *Trisulfon*, $CH(SO_2 \cdot C_4H_9)_3$ erhalten. Der gemischte Äther III geht bei der Oxydation in ein Äther-Disulfon $CH(OC_2H_5) \cdot (SO_2 \cdot C[CH_3]_2)$ über. — *Tertiäres Dibutyldisulfid*, das nach der beschriebenen Rk. erhalten wurde, gibt bei der Oxydation *tertiäre Butylsulfosäure*. Diese auch von RHEINBOLD, MOTT u. MOTZKUS (C. 1932. II. 2444) dargestellte Säure ist besonders günstig durch Oxydation des Mercaptans mit *Wasserstoffsuperoxyd* in *Essigsäure* erhältlich. Sie ist im Gegensatz zu den hyroskop. u. sll. anderen einfachen Sulfosäuren aus W. umkrystallisierbar u. bildet ein nicht hyroskop. Dihydrat. Die wasserfreie Säure zieht an der Luft zwei Moll. W. an. — Es ist Vff. weiter gelungen, die nach CLAESSION (l. c.) nicht darstellbaren *Tetrathioäther* (I) auf anderem Wege zu erhalten; über sie wird in einer späteren Veröffentlichung berichtet.

Versuche. Äthylmercaptan u. CCl_4 werden in einer Lsg. von *Natriumäthylat* in absol. A. umgesetzt. Beim Versetzen mit W. scheidet sich ein Öl ab, welches nach der Wasserdampfdest. schwach gelb ist. Diese von CLAESSION als Äthyläther der *Tetrathioorthocarbonsäure* betrachtete Substanz wurde von Vff. im Vakuum destilliert, wobei bei ca. 70° *Diäthyldisulfid* überging. Der Rückstand ergibt nach mehrmaligem Fraktionieren ein schwach gelbes Öl, den *Äthyläther* der *Trithioorthoameisensäure*, $C_7H_{13}S_3$ (II), Kp_{12} 126,5—128°, $n_D^{15} = 1,5410$, ident. mit dem *Trithioorthoameisensäureäthyläther* von HOLMBERG vom Kp_{12} 126—127°, übereinstimmend mit den Angaben von HOUBEN (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2942). Bei der Oxydation des zunächst erhaltenen rohen Gemisches mit H_2O_2 u. nachfolgender Neutralisierung der gebildeten Säure mit $BaCO_3$, scheidet sich nach Zugabe von *Aceton äthansulfonsaures Barium*, $C_4H_{10}O_6S_2Ba$, ab. Die Oxydation mit $KMnO_4$ führt das in n. H_2SO_4 gel. rohe Öl in *Methylenbisäthylsulfon*, $C_8H_{12}O_4S_2$, über, welches mit *Bromwasser* die *Dibromverb.* vom F. 130,5° liefert. Die Oxydationsprodd. beweisen, daß das erhaltene rohe Öl ein Gemisch ist. — Die entsprechende Rk. zwischen CCl_4 u. *Natriummethylmercaptid* in absol. A. verläuft analog. Das dargestellte rohe Öl erweist sich als ein Gemisch von *Dimethylsulfid* u. *trithioorthoameisensaurem Methyl*, $C_6H_{14}S_3$, Kp_{12} 103 bis 104°, Kp_0 96°, $n_D^{15} = 1,5696$. Auch hier zeigt die Oxydation mit $KMnO_4$ die Anwesenheit dieser Verb. in dem rohen Öl. — *Propylmercaptan* u. CCl_4 . Das Reaktionsprod. erweist sich als Gemisch von *Dipropylsulfid* u. *n-Propyläther* der *Trithioorthoameisensäure*, $C_{10}H_{22}S_3$, schwachgelbes Öl von unangenehm Geruch, Kp_{12} 158—160°, $n_D^{15} = 1,5248$. Die Oxydation des nicht destillierten rohen Öls mit $KMnO_4$ ergibt *Methylenbis-n-propylsulfon*, $C_8H_{16}O_4S_2$, Blättchen aus Ä., F. 90°; es ist schwach sauer, l. in verd. $NaOH$, fällt durch Ansäuern wieder aus. In 50% A. gel. u. mit *Brom* versetzt, bildet sich *Dibrommethylenbis-n-propylsulfon*, $C_8H_{14}O_4S_2Br_2$, Nadeln vom F. 88°. Das *Methylenbispropylsulfon* entsteht auch durch Oxydation des *Methylenbispropylsulfids*, $C_8H_{18}S_2$ mit $KMnO_4$. Dieses wurde durch Rk. von *Propylmercaptan* mit *Methylenchlorid* in Ggw. von *Na-Äthylat* in A. erhalten, unangenehm riechende Fl., Kp_{13} 94—95°. — *n-Butylmercaptan* u. CCl_4 . Das Reaktionsprod. besteht aus *Di-n-butylsulfid*, Kp_8 100—101°, Kp_{17} 114—115°, u. *n-Butyläther* der *Trithioorthoameisensäure*, $C_{13}H_{28}S_3$, hellgelbes Öl, Kp_{12} 188—189°, $n_D^{15} = 1,5158$. Die Oxydation des Sulfids mit H_2O_2 in *Essigsäureanhydrid* führte zur *Sulfonsäure*; *n-butylsulfonsaures Natrium*, $C_4H_9O_2SNa \cdot H_2O$, Krystalle aus 90% A.; die des Äthers mit $KMnO_4$ ergab jedoch nicht das erwartete *Methylenbisbutylsulfon*, sondern das *Methan-*

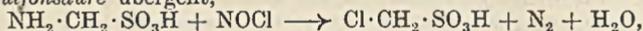
tris-n-butylsulfon, $C_{13}H_{28}O_6S_3$, F. 229—230°, l. in Alkalien, wird im Gegensatz zu Disulfonen von Brom nicht angegriffen, was vielleicht durch ster. Hinderung erklärt werden kann. — Tertiäres Butylmercaptan u. CCl_4 . Hier ergibt das Reaktionsprod. bei der Vakuumdest. drei Substanzen. a) Di-tert.-butyldisulfid, Kp., 64 bis 65°, Kp., 71—82°, Kp., 700 200—201°, $n_D^{15} = 1,4912$. Oxydation führt zur Sulfonsäure. b) *O-Äthylthioorthoameisensäure-tert.-butyläther*, $C_{11}H_{21}OS_2$, Kp., 118—120°, $n_D^{15} = 1,4875$. Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu dem entsprechenden Sulfon *Äthoxymethylenbis-tert.-butylsulfon*, $C_{11}H_{21}O_5S_2$, Blättchen aus PAc., F. 85°, wird durch Alkalien zers., Oxydation mit konz. Salpetersäure erzeugt H_2SO_4 u. *tert.-Butylsulfonsäure*, $C_4H_9O_3S$. Diese Säure ist am besten erhältlich durch Oxydation von tert.-Butylmercaptan mit 30% H_2O_2 in essigsaurer Lsg. *Dihydrat*, $C_4H_9O_3S \cdot 2 H_2O$ durch Umkrystallisieren aus W., sintert bei 78°, F. 99°, an mittelfeuchter Luft nicht hygroskop., im H_2SO_4 -Vakuum verliert es schnell 1 Mol. W. *Monohydrat*, $C_4H_9O_3S \cdot H_2O$, durch Verdampfen der Lsg. auf dem Wasserbad. F. 114—116°, zieht an der Luft 1 Mol. H_2O an. Die *wasserfreie Säure*, $C_4H_9O_3S$, aus dem Di- oder Monohydrat im Vakuum über P_2O_5 , F. 97—100°. *Na-Salz*, $C_4H_9O_3SNa \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$, *K-Salz*, $C_4H_9O_3SK \cdot H_2O$, *Tl-Salz*, $C_4H_9O_3STl$, *Ba-Salz*, $C_8H_{18}O_6S_2Ba \cdot H_2O$ u. $C_8H_{18}O_6S_2Ba$, letzteres durch Krystallisation aus verd. A., dem man im Vakuum das W. durch CaO entzieht, *Pb-Salz*, $C_8H_{18}O_6S_2Pb \cdot 3 H_2O$, *Cu-Salz*, $C_8H_{18}O_6S_2Cu \cdot 6 H_2O$, hellblaue Krystallplatten, *Brucinsalz*, $C_4H_9O_3S \cdot C_{22}H_{26}O_4N_2$. c) Als drittes Reaktionsprod. zwischen tertiärem Butylmercaptan u. CCl_4 enthält das rohe Öl den tertiären Butyläther der *Trithioorthoameisensäure*, $C_{13}H_{28}S_3$, monokline Krystalle aus 90% A., F. 64,5°, Kp., 115—117°. Es liegt nicht die Verb. $C(S \cdot C[CH_3]_3)_4$ vor, wie Vf. früher angenommen hatten (vgl. C. 1932. II. 1121), welche als $C_{17}H_{36}S_4$ fast die gleiche prozentuale Zus. hätte. Vf. haben genaue krystallograph. Messungen ausgeführt, die ausführlich beschrieben werden. Der Trithioäther wurde ebenfalls aus tertiärem Butylmercaptan mit Ameisensäure, sowie mit Äthylformiat u. mit Chlf. dargestellt. Bei der Rk. mit Chlf. entsteht kein Disulfid, es ist dies die beste Darstellungsmethode. Hierbei wurde auch als zweite Verb. *O-Äthylthioorthoameisensäure-tert.-butyläther* erhalten. — Die Oxydation des Trithioäthers mit $KMnO_4$ in H_2SO_4 -Lsg. führt zu *Methylenbis-tert.-butylsulfon*, $C_8H_{20}O_4S_2$, Krystalle aus Bzl., F. 156—156,5°, l. in verd. NaOH, mit konz. Alkali Zers. Die wss. Lsg. reagiert fast nicht mit Brom bei gewöhnlicher Temp., bei 50° tritt Rk. ein, ohne ein bestimmtes Prod. zu bilden. Die genauen krystallin. Daten u. Eig. des Sulfons werden angegeben. Das Sulfon wurde ebenfalls durch Oxydation des tertiären Butylmercaptals des *Formaldehyds* erhalten, $C_8H_{20}S_2$, darstellbar aus Methylenchlorid u. Butylmercaptan in Ggw. von Na-Äthylat; es ist ein Öl, Kp., 99—101°, $n_D^{15} = 1,4901$, F. —4°. Es geht nach WHITNER u. REID (J. Amer. chem. Soc. 43 [1921]. 641) durch Umsatz mit HgJ_2 in Aceton in $CH_2(S \cdot C[CH_3]_3)_2 \cdot HgJ_2$ über, gelbe Nadeln, F. 85°. — Tertiäres Butylmercaptan stellten Vf. besonders rein dar, durch besondere Modifizierung des Verf. von BACKER u. DIKSTRA, C. 1932. I. 2829), Kp., 760 63,3°, F. 0°, $n_D^{15} = 1,4249$. Ein Zwischenprod. bei der Darst. ist das *Hydrobromid des tertiären Butylisothioharnstoffs*, $C_8H_{13}SN_2Br$, rhomb. Platten aus W., dessen genaue krystallograph. Eig. ebenfalls beschrieben werden. — *Benzylmercaptan* u. CCl_4 . Die lebhafteste Rk. führt zu einem Öl, das aus Dibenzyldisulfid u. Trithioorthoameisensäurebenzyläther besteht. Das Disulfid setzt sich mit Jodmethyl in einer unerwarteten Weise um. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° bildet sich *Trimethylsulfoniumjodid*, C_3H_9SJ , Krystalle aus A., bei 214° Zers. Wird das Jodid mit Silberoxyd zers., so entsteht eine Lsg. der Sulfoniumbase, die mit Pikrinsäure in das Pikrat der Trimethylsulfoniumbase vom F. 192° übergeht. Das Dibenzyldisulfid verhält sich somit gegen Jodmethyl analog dem Dibenzyldisulfid, es setzt sich in schwächerem Maße sogar schon in der Kälte mit CH_3J um. — *Trithioorthoameisensäurebenzyläther*, $C_{22}H_{22}S_3$, rhomb. Krystalle aus Aceton, F. 103°. — Bei der Umsetzung mit CCl_4 in alkoh. Lsg. entsteht mit Allylmercaptan das Diallyldisulfid, Kp. 138—139°, u. ein Prod., das die Eig. von polymerisiertem Allylmercaptan zeigt; mit Trimethylendimercaptan entsteht eine schwammige M., die, durch Salpetersäure oxydiert, zum *trimethylendisulfonsauren Natrium*, $C_3H_6O_6S_2Na_2$, führt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 [4] 14). 437—53. 15/5. 1933. Groningen, Univ.) STOLPP.

H. J. Backer und H. Mulder, *Acylierte Derivate der Aminomethansulfonsäure*. Vf. führten die Unters. über Stabilitäts-erhöhung von Aminosulfonsäuren durch Acylierung (vgl. C. 1933. I. 43) an der *Aminomethanmonosulfonsäure* fort. Bei der Frage, ob diese von REINKING (Ber. dtsh. chem. Ges. 38. 1077 [1905]) aus Formaldehydbisulfid u. NH_3 erhaltene Säure ein Schwefligsäurederiv. (I) oder eine Amino-

sulfonsäure (II) ist, entscheiden sich Vff. für Formel II u. stützen sich hierbei auf einen Vergleich mit der *Aminomethionsäure*. Diese wird zwar durch salpetrige Säure in eine



Diazoverb. übergeführt, während die REINKING-Säure zers. wird. Vff. betrachten aber als wesentlich, daß bei der Einw. von *Nitrosylchlorid* die REINKING-Säure in *Chlormethansulfonsäure* übergeht,



wobei analog wie bei den α -Aminocarboxylsäuren die Aminogruppe durch Cl ersetzt wird. Die Konst. dieser Säure wurde durch die Synthese des Kaliumsalzes aus Methylchlorid u. Kaliumsulfid bewiesen. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$. Vff. erkennen demgemäß der REINKING-Säure die Konst. der Aminomethansulfonsäure II zu. Ihre Acylierung ließ sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Wie bei der Aminomethionsäure tritt dadurch eine Stabilitätssteigerung ein. REINKING-Säure u. ihre Salze zers. sich beim Erwärmen in wss. Lsgg., während die Acylderiv. beständiger sind u. die Lsgg. ihrer Salze sich beim Sieden nicht zers. Diese Analogie mit der Aminomethionsäure ist ein weiteres Argument der Vff., die REINKING-Säure als Sulfonsäure anzusprechen u., übereinstimmend mit der RASCHIGSchen These, die *Aldehydbisulfid* verb. als Sulfonsäuren zu betrachten. — KNOEVENAGEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 4087) unterscheidet Schwefligsäureester (I) von Sulfonsäuren (II) durch die Rk. mit Cyankalium, wobei Deriv. von I einer Umsetzung unterliegen, während Sulfonsäuren unverändert bleiben. Hiernach ist z. B. das *Benzamid*deriv. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ eine Sulfonsäure, während das *Sulfamid*deriv. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (III) ein Schwefligsäureester ist, da es mit KCN in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CN}$ übergeht. Vff. halten diese Unterscheidung nicht für richtig, da III nach Ersatz des am Stickstoff sitzenden H-Atoms, durch NO oder NO_2 sich nicht mehr mit KCN umsetzt. Die untersuchte Aminomethansulfonsäure ist nach KNOEVENAGEL ein Schwefligsäureester, da sie mit KCN reagiert; diese Rk. tritt aber nach der Einführung der Carboxymethyl-, Carboxäthyl-, Carbamid- oder Benzoylgruppe ebenfalls nicht mehr ein. Die Reaktionsfähigkeit gegen KCN dürfte demnach von anderen Bedingungen als der Beschaffenheit der Säuregruppe abhängen.

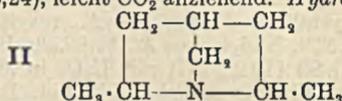
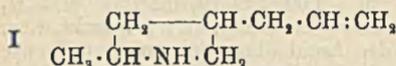
Versuche. Die Umsetzung der Aminomethansulfonsäure mit Nitrosylchlorid findet in einer Lsg. von absol. Ä. nicht statt. Dagegen trat die Rk. beim Arbeiten in wss. Lsg. ein. Man rührt langsam zu einer bei 0° hergestellten Mischung von NaNO_2 u. konz. HCl die Aminomethansulfonsäure zu. Das *Na-Salz* der so gebildeten *Chlormethansulfonsäure* $\text{CH}_2\text{O}_3\text{SClNa}$ hat den F. 256°, kleine Blättchen aus Ä. Der F. ändert sich nicht beim Zugeben einer Probe, die aus CHCl_2 u. Sulfid dargestellt wurde. — *Acetylamino-methansulfonsäure* wurde in Form ihres *Na-Salzes* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NSNa}$ aus der Aminosulfonsäure, NaOH u. Essigsäureanhydrid erhalten; Nadeln aus Ä. *K-Salz*: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NSK}$, sll. in W. Die freie Säure erhältlich aus dem K-Salz u. Überchlorsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln aus Ä. Beim Lösen in Salpetersäure entsteht nicht das Nitramin, sondern das *Nitrat* der *Acetylamino-methansulfonsäure* $\text{HNO}_3 \cdots \text{NH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches sich in W. zers. Acetylamino-methansulfonsäure reagiert nicht mit Natriumnitrit u. mit Ameisensäure. Aus der Aminomethansulfonsäure entsteht durch Umsetzung: mit chlorameisensaurem Methyl- u. Natriumcarbonat das *Na-Salz* der *Carboxymethylaminomethansulfonsäure* $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_5\text{NSNa}$, amorphes Pulver aus Ä., mit chlorameisensaurem Äthyl u. Na_2CO_3 das *Na-Salz* der *Carboxäthylaminomethansulfonsäure* $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{NSNa}$; mit Kaliumcyanat das *K-Salz* der *Ureomethansulfonsäure* (*Carbamidoaminomethansulfonsäure*) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{SK}$, Prismen aus W. — *Methylamino-methansulfonsäure* $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Man löst Natriumbisulfid in 30% Formaldehyd u. gibt Methylamin zu. *Na-Salz* $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{NSNa}$, Nadeln aus Ä., *K-Salz* $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{NSK}$, aus diesem mit Überchlorsäure die freie Säure, diese gibt mit KNO_2 kein Nitrosamin. Das K-Salz löst sich in HNO_3 unter Bldg. des *Nitrats* des *methylaminomethansulfonsäuren Kaliums* $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{SK}$, es verliert leicht einen Teil der HNO_3 . Das K-Salz der Methylamino-methansulfonsäure geht durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in das *K-Salz* der *Methylacetylamino-methansulfonsäure*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{NSK}$, über. — *Tertiäre Butylamino-methansulfonsäure* entsteht als *Na-Salz* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus Natriumbisulfid, Formaldehyd u. tertiärem Butylamin, Blättchen aus W., in HNO_3 zum *Nitrat* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa} \cdot \text{HNO}_3$ l., mit KCN in *tertiäres Butylaminoacetonitril* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$ übergehend, Öl vom Kp.₁₄ 83–88°. — *Dimethylaminomethansulfonsäure*. *Na-Salz* $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{NSNa}$ aus Dimethylaminchlorhydrat u. NaOH mit Natriumbisulfid u. Formaldehyd; reagiert mit KCN unter Bldg. von Dimethylaminoacetonitril, Kp. 137° (vgl. VON BRAUN, Ber.

dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 3937). — *Phenylaminomethansulfonsäure*. Na-Salz $C_7H_7O_3 \cdot NSNa \cdot H_2O$ aus $NaHSO_3$, Formaldehyd u. Anilin, Nadeln aus W. Die wss. Lsg. mit H_2SO_4 versetzt, scheidet die freie Säure $C_7H_7O_3NS$ in weißen Flocken ab. Diese löst sich leicht in konz. $NaNO_2$ -Lsg. unter Bldg. von *phenylnitrosaminmethansulfonsäurem* Na $C_7H_7O_4N_2SNa$, gelbe Blättchen aus A., gibt nach LIEBERMANN'S Rk. eine dunkelblaue Färbung. Das Na-Salz der Phenylaminomethansulfonsäure läßt sich in wss. Lsg. mit Essigsäureanhydrid acetylieren zu *phenylacetylaminoethansulfonsäurem* Na, $C_9H_{10}O_4NSNa$, amorphes Pulver, mit KCN bei 100° Zers. zu Acetanilid. In HNO_3 löst sich das phenylaminomethansulfonsäure Na unter Bldg. von *nitrophenylnitraminomethansulfonsäurem* Na $C_7H_6O_7N_3SNa$, braunrote Krystalle aus verd. A. Die Verb. enthält zwei Nitrogruppen, eine nicht näher bestimmte in o- oder p-Stellung im Benzolkern, die andere als Nitramin; Nitraminrk. nach FRANCHIMONT positiv. — *Benzoylaminoethansulfonsäure*. K-Salz $C_8H_8O_4NSK \cdot H_2O$ aus Aminomethansulfonsäure u. Benzoylchlorid in verd. A. in Ggw. von K_2CO_3 ; leuchtende Blättchen aus W. Na-Salz $C_8H_8O_4NSNa \cdot 2 H_2O$. — *Benzolsulfaminomethansulfonsäure*. Na-Salz $C_7H_8 \cdot O_5NS_2Na$ von KNOEVENAGEL aus Benzolsulfamid u. Formaldehydisulfid dargestellt u. als Schwefligsäurederiv. betrachtet. Vff. beweisen die Konst. als Sulfonsäure durch Synthese aus Benzolsulfochlorid u. Aminomethansulfonsäure in Ggw. von Na_2CO_3 , amorphes Pulver aus A.; mit KCN Rk. zu Benzolsulfaminoacetonitril, F. 77° . — Analog dargestellt wurde die *o-Toluolsulfaminomethansulfonsäure*. Na-Salz $C_8H_9O_5NS_2Na$, krystallines Pulver aus A., reagiert mit KCN zu *o-Toluolsulfaminoacetonitril* $C_8H_9 \cdot O_5N_2S$, Nadeln aus Ä., F. $63,5^\circ$. Bei dem Vers., dieses nach DUBSKY (J. prakt. Chem. [2] 93 [1916].137) mit H_2O_2 in alkal. Lsg. in das Amid überzuführen, trat Zers. ein unter Bldg. von Toluolsulfamid. Dagegen wurde das Nitril nach PINNER durch Sättigen der absol. alkoh.-äth. Lsg. mit HCl-Gas in das Chlorhydrat des *o-Toluolsulfaminoacetylinoäthyläthers* $o-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5) : NH \cdots HCl$ übergeführt; $C_{11}H_{16}O_3N_2S \cdot HCl$, kleine Nadeln. Beim Stehen an der Luft verliert es Salzsäure; in W. gel. tritt Zers. ein zu *o-toluolsulfaminoessigsäurem Äthyl* $C_{11}H_{15}O_4NS$, viscoses Öl. — *p-Toluolsulfaminomethansulfonsäure*. K-Salz $C_8H_9O_5NS_2K$ aus p-Toluolsulfochlorid u. Aminomethansulfonsäure in Ggw. von K_2CO_3 , leuchtende Nadeln aus verd. A. Mit KCN Zers. unter Bldg. des p-Toluolsulfamids, F. 137° . *p-Toluolsulfonnitrosaminomethansulfonsäure*. K-Salz $C_8H_9O_6N_2S_2K$. Das vorhergehend beschriebene K-Salz wird mit Perchlorsäure versetzt u. die so erhaltene freie Sulfaminomethansulfonsäure mit KNO_2 behandelt. Durch Zugeben von A. scheidet sich die Nitroverb. ab, schwach gefärbte Nadeln aus verd. A. Mit KCN tritt keine Zers. ein. *p-Toluolsulfonnitrosaminomethansulfonsäure*. K-Salz $C_8H_9O_6N_2S_2K$. Das K-Salz der entsprechenden Sulfaminomethansulfonsäure wird in Salpetersäure unter Kühlung gel.; krystallines Pulver, positive Nitraminrk. nach FRANCHIMONT, wird von KCN nicht angegriffen. — Bei Übersicht des Verh. der Aminomethansulfonsäure u. ihrer Derivv. gegen KCN in neutraler Lsg. (Kochen der K- oder Na-Salzlsg. mit einem Überschuß von KCN) erhält man zwei Gruppen. A (Rk. mit KCN): $NH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $C_6H_5SO_2NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3C_6H_4SO_2NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. — B (keine Rk. mit KCN): $(CO \cdot CH_3)NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $(CO \cdot C_6H_5)NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $NH_2CONH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3CONH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $C_6H_5CONH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $C_6H_5N(NO) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $NO_2 \cdot C_6H_4N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3C_6H_4SO_2N(NO) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, $CH_3C_6H_4SO_2N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Auf Grund dieses Verh. lehnen Vff. die Unterscheidung nach KNOEVENAGEL ab, da hiernach ein evtl. Schwefligsäureester $NH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ schon durch einfache Acetylierung in eine Sulfonsäure übergeführt wurde. Die KNOEVENAGEL'SCHE Rk. tritt bei der Aminomethansulfonsäure noch ein, wenn ein oder beide H-Atome der Aminogruppe durch Alkyl oder Phenyl ersetzt werden. Die Anwesenheit der Acylgruppe einer Carbonsäure oder anorgan. Säure wirkt mehr oder weniger stabilisierend; die Acylierung durch eine Sulfonsäure verhindert jedoch eine Rk. mit KCN nicht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 [4] 14. 454—68. 15/5. 1933. Groningen, Univ.) STOLPP.

G. Schroeter, *Über die chemische Konstitution der Aldehyd- und Ketonbisulfite*. (III. vorl. Mitt.) (II. vgl. C. 1928. II. 1869.) Vf. nimmt Bezug auf die vorst. ref. Arbeit von BACKER u. MULDER. Er hat, von der *Sulfoessighydrazidsäure*, $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, ausgehend, Derivv. der wirklichen Aminomethansulfonsäure dargestellt, wie z. B. $R_2N \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot N : CO$, $R_2N \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot N : CO$, $CO(NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H)_2$. Die bisher bekannte „REINKING-Säure“ titriert sich mit Phenolphthalein u. $1/10$ -n. NaOH scharf als einbas. Säure, was bei einer

echten Aminosulfonsäure, wie z. B. beim *Taurin*, nicht der Fall ist, diese läßt sich nur in Ggw. von Formaldehyd scharf titrieren. — Die als *acetaldehydschwefligsaures Ammoniak*, $C_2H_7O_3NS$, bekannte Substanz (vgl. BUNTE, Liebigs Ann. Chem. 170 [1873]. 311) ist nach Verss. des Vfs. ebenso wie die „REINKING-Säure“ kein Salz, da auch sie sich mit Phenolphthalein u. n-NaOH scharf als einbas. Säure titrieren läßt. Analog der BACKERschen Formulierung der „REINKING-Säure“ (l. c.) wäre sie gemäß $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot SO_3H$ als α -Aminoäthan- α -sulfonsäure stellungsisomer mit *Taurin* u. titrimetr. noch schwächer sauer als dieses. Die neue Säure verbraucht aber in einer Verdünnung, bei der *Taurin* sich neutral verhält, mit Phenolphthalein noch 75–80% Äquivalent Lauge, wenn sie sich auch nicht so scharf titrieren läßt wie die „REINKING-Säure“. Weitere Unterss. sind im Gange. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1038–39. 5/7. 1933. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) STOLFF.

H. Cottin, *Über das Pentenylamin*. Nach v. BRAUN (Liebigs Ann. Chem. 382 [1911]. 1) soll Pentenylamin bei 91–94° sd. Es dürfte jedoch, wie aus den folgenden Verss. hervorgeht, das Hydrat vorgelegen haben. — Leitet man ein Gemisch von Allylessigsäuredampf u. NH_3 über auf 500° erhitztes SiO_2 , so bildet sich *Allylacetonitril*, C_5H_7N , angenehm nach HCN riechende Fl., Kp.₇₁₅ 142–143°, Kp.₁₀ 60–61°, D.₁₅ 0,848, $n_D^{14} = 1,4213$, $M_D = 24,23$ (ber. 24,59). — Red. des vorigen mit Na u. absol. A. ergibt *Pentenylamin*, $C_5H_{11}N$, nach langem Verweilen über geschm. NaOH Kp. 105 bis 106°, D.₁₅ 0,777, $n_D^{16} = 1,428$, $M_D = 28,16$ (ber. 28,24), leicht CO_2 anziehend. *Hydrat*,



Kp. 93°. *Chloroplatinat*, $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$, Zers. beim Erhitzen. — Allylacetonitril kann auch durch Verseifen des Allylcyanessigsäureäthylesters u. Zers. der gebildeten Säure dargestellt werden. Aber genannter Ester ist schwer rein erhältlich, denn durch Einw. von Allylhalogenid auf Na-Cyanessigester entsteht hauptsächlich (70% Ausbeute) Diallylcyanessigester. Durch Zers. der Diallylcyanessigsäure bildet sich glatt *Diallylacetonitril*, $C_8H_{11}N$, stark u. angenehm riechende Fl., Kp.₂₅ 85°, D._{13,5} 0,857, $n_D^{13,5} = 1,44902$, $M_D = 37,88$ (ber. 37,98). — Durch Red. dieses Nitrils mit Na u. absol. A. entsteht [*Diallyläthyl*]-amin, $C_8H_{15}N$, Kp.₁₄ 57–58°, D.₁₅ 0,824, $n_D^{15} = 1,4616$, $M_D = 41,66$ (ber. 41,63). Nimmt bei längerer Einw. von HBr-Gas ca. 3 Moll. HBr auf; das Rk.-Prod. gibt mit KOH ein Gemisch von Aminen, wahrscheinlich I u. II. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 254–56. 17/7. 1933.) LINDENBAUM.

A. Perret und **R. Perrot**, *Untersuchungen über einige Methylquecksilberderivate*. Vff. haben einige neue Verbb. vom Typus CH_3HgX dargestellt, um bzgl. der Wrkg. des CH_3 auf das Hg-Kation weitere Erfahrungen zu sammeln. — *Methylquecksilberthiocyanat*, CH_3HgSCN . Darst. u. einige Eigg. schon von PERRET u. KRAWCZYNSKI (C. 1933. I. 946) mitgeteilt. Bildet keine Komplexe mit Alkalithiocyanaten. Dieses wurde auch aus dem Studium der Titrierung von Methylquecksilbernitratlsgg. mit $KSCN$ geschlossen. Das Nitrat entsteht quantitativ durch Umsetzen von CH_3HgCl mit $AgNO_3$. Gibt man 0,1-n. $KSCN$ zu einer mit Fe-Alaun versetzten CH_3HgCl -Lsg., so bringen schon die ersten Tropfen Färbung hervor. Dies kann 2 verschiedene Ursachen haben: 1. CH_3HgSCN ist genügend dissoziiert, um den Umschlag zu bewirken; 2. die Affinität des Cl' zu CH_3Hg- ist größer als die des SCN' , so daß sich in diesen verd. Lsgg. kein CH_3HgSCN bildet. Die zweite Ursache hat sich als die richtige erwiesen, denn CH_3HgNO_3 läßt sich mit 0,1-n. $KSCN$ glatt titrieren u. annähernd auch in Ggw. von CH_3HgSCN . Darauf folgt: CH_3HgSCN ist wenig ionisiert u. maskiert die Ionen SCN' ziemlich gut, übt aber nur eine sehr schwache störende Wrkg. auf das Gleichgewicht von Fe''' mit SCN' aus. Die Möglichkeit der Bldg. von Komplexen mit Alkalithiocyanaten ist ausgeschlossen. — *Methylquecksilberfluorid*, CH_3HgF . Schon l. c. kurz beschrieben. Nach Verdampfen des Rk.-Gemisches im Vakuum mit sd. Chlf. ausziehen; beim Erkalten Nd., Gemisch eines Fluoridhydrats u. des reinen Fluorids, welches durch längeres Kochen mit Toluol entwässert wird. In W. viel löslicher als die anderen Halogenide. — *Methylquecksilberazid*, CH_3HgN_3 . Aus Lsgg. von CH_3HgOH u. N_3H . Aus A. Nadeln, F. 130,5°, gegen 200° heftig explodierend. Die Zers. verläuft wie folgt:



Methylquecksilberchromat, $(CH_3Hg)_2CrO_4$. Aus Lsgg. von CH_3HgOH u. H_2CrO_4 . Gelbbraun, amorph, wl., explosive Zers. bei 255–260°. — *Methylquecksilberperchlorat*, CH_3HgClO_4 . Durch Neutralisieren von sehr konz. CH_3HgOH -Lsg. mit 60%ig. $HClO_4$

u. Verdampfen im Vakuum, schließlich auf Ton. Weiß, noch 12% W. enthaltend, welches äußerst langsam entweicht. Bildet beim Erwärmen eine homogene Fl. u. entzündet gegen 180°. Verursacht schmerzhafte Verbrennungen auf der Haut. — *Methylquecksilberformiat*, $\text{CH}_3\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{COH}$. Wie vorst. mit 95% ig. $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus Bzl. Blättchen, F. 43°, wenig beständig. Die therm. Zers. im Vakuum beginnt schon bei 60° u. verläuft wie folgt: $2\text{CH}_3\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{COH} = \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{Hg} + \text{CO}_2$. Es bildet sich auch ein wenig CO infolge Zers. der $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Das Oxydationsäquivalent des CH_3Hg — ist also gleich dem des einwertigen Hg. Von Interesse ist, daß sich hier $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ bei tiefer Temp. aus einer Verb. CH_3HgX bildet. — *Methylquecksilbersulfid*, $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$. Nach HILPERT u. DITMAR (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3740) aus CH_3HgCl u. H_2S . Aus A. perlmutterglänzende Blättchen, F. gegen 143° (Zers.), swl. in W., ll. in Alkalisulfidlgg., zweifellos so: $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{CH}_3\text{HgSNa}$; wird aus diesen Lsgg. durch NH_3Cl regeneriert. Das CH_3 erhöht die sauren Eigg., denn die Bldg. des Salzes Na_2HgS_2 aus HgS erfordert den Zusatz von Lauge.

Vom analyt. Gesichtspunkt ist die wichtigste Eig. der CH_3HgX -Verbb. die Maskierung des Hg gegenüber den üblichen Agenzien. SnCl_2 u. alk. CH_2O -Lsg. fällen aus CH_3HgCl das Hg sehr unvollständig, aus CH_3HgJ gar nicht. Andererseits jedoch besteht ein auffallender Parallelismus zwischen der Löslichkeit der CH_3HgX -Verbb. u. der HgX_2 -Salze. Mit der Hypothese von GARZULY, nach welcher CH_3Hg — ein „Pseudatom“ mit den Eigg. eines einwertigen Elementes sein soll, steht die Löslichkeit des $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ in Alkalisulfiden im Widerspruch, denn Ag_2S u. Au_2S besitzen diese Eig. nicht. Vom Gesichtspunkt der elektrolyt. Dissoziation zeigen die CH_3HgX -Verbb. ähnliche Anomalien wie die HgX_2 -Salze. Das CH_3 macht die Verbb. in organ. Solvenzien l. u. erteilt ihnen relativ niedrige FF. — Aus der Tatsache, daß CH_3HgSCN mit den Alkalithiocyanaten keine Komplexe bildet, darf man folgern, daß das CH_3 die koordinative Sättigung des Mol. beeinflusst. Zur weiteren Prüfung dieser Frage haben Vff. die NH_3 -Additionsprodd. untersucht. Die Verbb. wurden in Chlf.-Lsg. mit NH_3 gesätt., die isolierten Ndd. im NH_3 -Strom getrocknet u. sofort mit HCl titriert. Folgende Addukte wurden festgestellt: $\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{NH}_3$; $\text{CH}_3\text{HgSCN} + \text{NH}_3$; $\text{CH}_3\text{HgN}_3 + \text{NH}_3$; $3\text{CH}_3\text{HgBr} + 2\text{NH}_3$; $2\text{CH}_3\text{HgJ} + \text{NH}_3$. Die Zus. dieser Prodd. ist ähnlich wie die der Addukte mit Hexamethylentetramin (l. c.). Da nun Mercurisalze Addukte vom Typus $\text{HgX}_2 + 2\text{NH}_3$ liefern, darf man schließen, daß das CH_3 die Koordinanz des Hg um wenigstens 1 Einheit vermindert. (Helv. chim. Acta 16. 848—57. 1/7. 1933. Mülhausen, Chemieschule.)

LINDENBAUM.

M. Krajčiniović und D. Vranjican, Über die durch katalytische Hydrierung der Dioxime und des Acetonoxims in saurer Lösung erhaltenen Produkte. (Arch. Hemijou Farmaciju 7. 67—74. 1933. — C. 1933. I. 3703.)

BERSINJ.

Harold W. Coles, Die Literatur über alkylierte Kohlenhydrate. VII. Alkylderivate von Disacchariden, Polysacchariden, Glucosiden und verwandten Substanzen. (VI. vgl. C. 1932. I. 2020.) Nachträge zu den früheren Kapiteln. (Iowa State Coll. J. Sci. 7. 119—52. Jan. 1933.)

OHLE.

W. C. Austin und Fred L. Humoller, Die Darstellung kristallisierter β -l-Allose, einer neuen Aldohehexose, aus l-Ribose mittels der Cyanhydrinreaktion. (Vgl. C. 1933. I. 1605.) l-Allonsäurelacton, F. 130°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +6,3^\circ$ (W.). — Daraus durch Red. mit Na-Amalgam β -l-Allose, aus 93% ig. A. Rosetten dünner Prismen vom F. 128—129°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1,9^\circ$ (extrapoliert) $\rightarrow -13,88^\circ$ (W.; c = 4), Geschwindigkeitskonstante der Mutarotation ($k_1 + k_2$) = 0,0094. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2167—68. Mai 1933. Chicago, Univ.)

OHLE.

Ichiro Sakurada und Keiroku Hutino, Röntgenographische Untersuchung des Konnjakumannans. (Vgl. C. 1933. II. 1336.) Die sog. β -Modifikation des Konnjakumannans entsteht aus der α -Modifikation beim Eindunsten einer 1% ig. wss. Lsg. der α -Form bei 40° oder bei 100°, dagegen nicht beim Füllen dieser Lsgg. mit A. — Die Umwandlung findet auch statt beim Kochen der α -Gallerten mit Kalkwasser. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 90 B—92 B. März 1933. [Orig.: deutsch].) OHLE.

James Colquhoun Irvine und Terence Neil Montgomery, Methylierung und Konstitution des Inulins. (Vgl. C. 1930. II. 905.) Bei der Hydrolyse von Trimethylinulin mit 1% ig. alkoh.-wss. (70% ig.) Oxalsäurelsg. erhielten Vff. folgende Prodd.: 87—88,5% Trimethyl- γ -fructose (I), 1,7—2,7% Tetramethyl- γ -fructose (II), 4,5 bis 4,6% Trimethylanhydro- γ -fructose (III), 1,0—3,3% Trimethylglucose (IV) u. 1,5—2,5% ω -Methoxy-5-methylfurfural (V). III u. IV entstehen sekundär aus I, V kann dagegen aus I u. II hervorgehen. Nimmt man auf die Verluste bei der Aufarbeitung Rücksicht,

so dürfte die wahre Ausbeute an II auf ca. 4% zu schätzen sein. Aus der Annahme, daß II aus den beiden Endgliedern der Fructosekette stammt, würde sich in Übereinstimmung mit andern Forschern die Zahl der im Inulinmolekül vereinigten Fructosekomplexe auf ca. 30 berechnen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1988—94. Mai 1933. St. Andrews, Univ.)

ORLE.

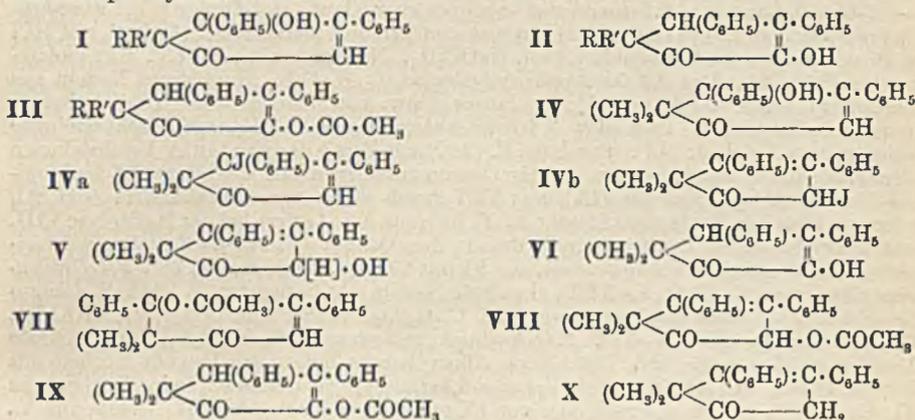
Harold Burton, Charles W. Shoppee und Christopher L. Wilson, Anionotrope und prototrope Umwandlungen in cyclischen Systemen. I. Oxycyclopentenone. (Vgl. C. 1933. I. 1608.) JAPP u. Mitarbeiter (J. chem. Soc. London 47 [1885]. 33 u. später) haben die aus Benzil u. aliph. Ketonen entstehenden 4-Oxy-3,4-diphenyl- Δ^2 -cyclopentenonderivate I („Anhydroacetonbenzile“) beschrieben. GRAY (J. chem. Soc. London 95 [1909]. 2131. 2138) hat gezeigt, daß sich die tert. OH-Gruppe dieser Verb. nur äußerst schwer durch Acylierung nachweisen läßt; Acetylierung gelingt nicht, wenn R oder R' = H. Ferner zeigte GRAY, daß man bei der Hydrolyse der Acetylverb. nicht die Ausgangsverb. I zurückerhält, sondern isomere α -Oxyketone II, die aus ihren Acetaten durch Hydrolyse regeneriert werden können. Vff. untersuchen diese Umwandlungen am Dimethylanhydroacetonbenzil (IV). Es wird von der Annahme ausgegangen, daß die Umwandlung aus zwei aufeinanderfolgenden tautomeren Umlagerungen besteht, von denen die erste anionotrop, die zweite prototrop ist. Die Konst. IV enthält die Vorbedingungen für Dreikohlenstoffanionotropie, nämlich die Gruppe:

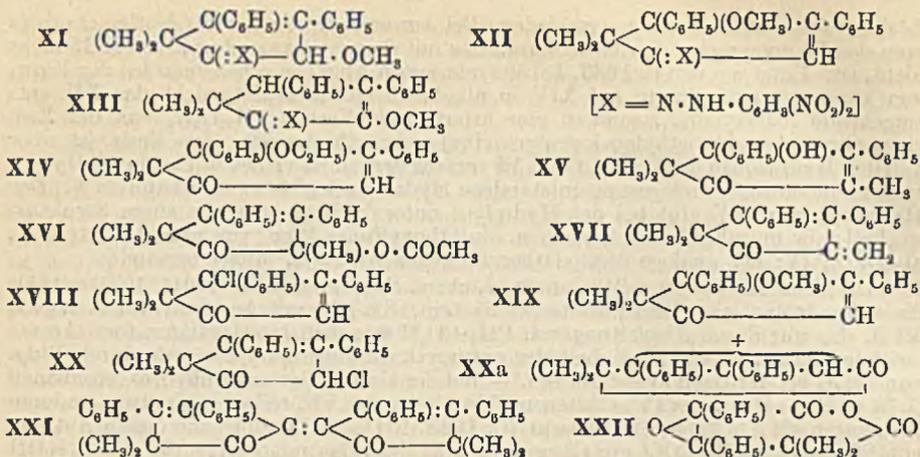
: C α (OH)·C·C· mit C₆H₅ am α -C-Atom als aktivierender Gruppe. Es ist also eine Umlagerung in V wahrscheinlich. V enthält dagegen ein prototropes Dreikohlenstoffsystem

: C·C·C α [H] mit CO (an α gebunden) als aktivierender Gruppe. Es kann also eine wechselseitige Umwandlung zwischen V u. seinem Isomeren VI stattfinden. Die Umwandlung IV \rightarrow V erfolgt nicht mit der freien OH-Verb., sondern mit deren Acetat; dies entspricht der Tatsache, daß die Leichtigkeit anionotroper Umwandlungen unter anderem auch von der durch die Stärke der zugehörigen Säure angezeigten Stabilität des beweglichen Anions abhängt. Weitere Unters. an IV u. dessen Deriv. ergaben außerdem neues Material zur Stützung der obigen Annahmen. Bei der Hydrierung von IV in Eg.-Lsg. entsteht ein Acetat, dem die Konst. VII zukommen muß, da es bei der Hydrolyse IV zurückliefert u. beim Kochen mit (CH₃·CO)₂O in das von GRAY beschriebene Acetat vom F. 137° übergeht. Dieses ist von GRAY als VII formuliert worden, muß aber jetzt als VIII aufgefaßt werden. Die Darst. von VII durch Acetylierung gelang bei keiner der bekannten Methoden einschließlich der Anwendung von Keten. Das Acetat VIII geht bei der Einw. von alkoh. KOH zunächst durch prototrope Umwandlung in das Isomere IX, dann durch Hydrolyse in VI über. IX konnte so nicht isoliert werden; auch bei Anwendung von trockenem 1,45-n. NaOC₂H₅ bei 85° erfolgt Hydrolyse. Verss., das Acetat VIII durch konz. HCl in Aceton zu V zu hydrolysieren, führten zur Rückbildg. von IV, das in seiner tautomeren Diketoform als 2,4-Dinitrophenylosazon charakterisiert wurde. Vff. versuchten sodann, die Stellung der Acetylgruppen in VIII u. IX durch katalyt. Red. festzustellen. Beide Acetate mußten dasselbe gesätt. Acetat liefern. Die H.-Aufnahme ist langsam u. kommt erst nach Verbrauch von 5 Moll. zum Stillstand; die CH₃·CO-Reste werden abgespalten, man erhält aus beiden Acetaten 3-(oder 4)-Cyclohexyl-4-(oder 3)-phenyl-5,5-dimethylcyclopentanon. IV gibt bei gleicher Behandlung ein Gemisch, in dem dieses Cyclopentanon nicht enthalten ist. Das gleiche Verh. von VIII u. IX spricht für ähnliche Stellung von CH₃·CO. Red. von IV mit HJ oder mit Zn u. Eg. liefert X. Hierbei entsteht intermediär wahrscheinlich IV_a, das sich durch Anionotropie in IV_b u. weiter durch HJ-Abspaltung in X verwandelt. X ist gegen weitere Red. ziemlich beständig; durch Red. mit HJ u. P oder nach CLEMMENSEN erhält man ein Gemisch von 1,2-Diphenyl-3,3-dimethylcyclopentan u. 3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentanon. Das Keton liefert ein Semicarbazon vom F. 224°, während das Semicarbazon eines auf anderem Wege dargestellten Präparats bei 230° schm.; wahrscheinlich liegen Stereoisomere vor. — Oxydationsverss. geben bei den Verb. dieser Reihe keinen Aufschluß über die Konst.; z. B. würden IV u. VI (als Acetat) dasselbe intermediäre Trioxyderiv. liefern. Bei der Ozonolyse tritt stets Benzoesäure als Hauptprod. auf. — Einen schlüssigen Beweis für den oben angenommenen Rk.-Mechanismus sehen Vff. in folgenden Beobachtungen. VIII gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in methylalkoh. H₂SO₄ (vgl. BRADY, C. 1931. I. 3705) unter gleichzeitiger Alkohololyse der Acetoxygruppe das Hydrazon XI, dessen Konst. sich aus der Verschiedenheit von den aus den entsprechenden Methoxyderiv. dargestellten Hydrazonen XII u. XIII ergibt. XI u. XII haben zwar gleichen F. u. zeigen keine Depression, erweisen sich aber durch Farbe, Krystallform u.

Löslichkeitsbeeinflussung als verschieden. Bei Anwendung von A. statt Methanol erhält man das XI entsprechende Äthoxyderiv., das mit dem Äthoxyanalogen von XIII nicht ident. ist. Entgegen den C. 1933. I. 1608 referierten Angaben erhält man bei der Einw. von Dinitrophenylhydrazin auf XIV in alkoh. HCl oder H₂SO₄ nicht das XII entsprechende Äthoxyderiv., sondern eine äthoxylfreie Verb. C₂₅H₂₂O₅N₄ von der Zus. eines Oxydiphenyldimethylcyclopentenondinitrophenylhydrazons. Die Verb. ist aber von den Hydrazonen der Verb. IV u. VI verschieden, u. ist vielleicht das durch Hydrolyse u. anionotrope Umlagerung entstandene Hydrazon des bisher unbekanntes V. Das Hydrazon von XIV gibt bei der Hydrolyse unter Bedingungen, die einen Strukturwechsel sehr unwahrscheinlich machen, ein äthoxylfreies Prod. von unbestimmtem F., aber kein IV; der analoge Methyläther ist gegen hydrolyt. Mittel beständig.

Die Verb. XV (JAPP u. MELDRUM, J. chem. Soc. London 79 [1901]. 1039) enthält ein anionotropes, aber kein prototropes System. Sie gibt mit Acetanhydrid u. H₂SO₄ XVII, das nur durch Abspaltung von CH₃·CO₂H aus dem intermediären tert. Acetat entstehen kann. Die Anwesenheit der extracycl. Methylengruppe wurde durch Bldg. von CH₂O bei der Ozonolyse bewiesen. — Bei der Unters. der aus Anhydroacetonbenzil (I, R u. R' = H) u. aus IV erhaltenen Chloride kamen Vff. teilweise zu etwas anderen Resultaten als ALLEN u. SPANNAGEL (C. 1933. I. 1122). IV gibt nach diesen Autoren mit SOCl₂ oder CH₃·COCl ein Chlorid vom F. 133°, das mit sehr verd. alkoh. KOH oder mit K- oder Ag-Acetat in A. IV regeneriert; es liefert mit Ag-Acetat in sd. Methanol eine Methoxyverb. (F. 144°), in Eg. das Acetat VIII (F. 137°) von GRAY. ALLEN u. SPANNAGEL formulieren das Chlorid als XVIII, das Methoxyderiv. als XIX. Vff. erhielten bei Verss. zur Darst. des Chlorids (F. 133°) stets zwei Isomere, von denen das eine mit der Verb. von ALLEN u. SPANNAGEL ident. ist, während das andere bei 127° schm. Verss., das höherschm. Chlorid durch verd. alkoh. KOH wieder in IV zu verwandeln, waren erfolglos; Ag-Acetat u. A. lieferten ein C₂H₅O-haltiges Öl, KOH in wss. Aceton gab VI als einziges Prod. Mit Ag-Acetat in Methanol erhält man ein Gemisch von Methoxyverb., aus denen einmal 4-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ²-cyclopentenon (F. 148°) u. ein Isomeres vom F. 144°, wohl 2-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ³-cyclopentenon, isoliert werden konnten. Die Identität des letzteren mit ALLEN u. SPANNAGEL'S Methoxyverb. (F. 144°) konnte nicht festgestellt werden, ist aber wahrscheinlich. Durch Einw. von Ag-Acetat u. Eg. auf das Chlorid (F. 133°) erhält man ein überwiegend aus VIII bestehendes Gemisch von Acetaten. Das niedriger-schm. Chlorid lieferte bei diesen Umsetzungen die gleichen Prodd.; demnach sind die beiden Chloride als XVIII u. XX zu formulieren, u. reagieren durch Vermittlung des gemeinsamen Ions XXa. Es gelang, die Konst. des einen Chlorids auf einem eindeutigen Wege festzustellen; durch Chlorierung von X erhält man das Chlorid F. 127°, das demnach als XX zu formulieren ist; dem höherschm. kommt wohl die von ALLEN u. SPANNAGEL angenommene Konst. XVIII zu. Verss. zur anionotropen Umwandlung von XVIII in XX durch Erhitzen in Benzonnitril oder Acetanhydrid gaben die aus 2 Moll. XX durch Verlust von 2 HCl entstandene Verb. XXI; diese liefert mit KMnO₄ das Anhydrid XXII. Die Bldg. von XXI zeigt, daß die Chloride XVIII u. XX ein bewegliches anionotropes System enthalten.





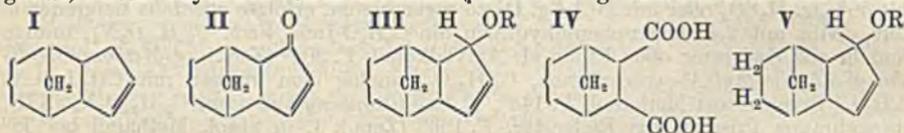
Versuche. Derivv. des β, β -Dimethylanhydroacetonbenzils. 4-Oxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon, Dimethylanhydroacetonbenzil (IV), aus Methylisopropylketon u. Benzil nach JAPP u. MELDRUM (J. chem. Soc. London 79 [1901]. 1038). F. 181° aus A. Wird durch $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$, p-Nitrobenzoylchlorid oder Keten in Acetanhydrid oder Ä. nicht acyliert. Auch durch Behandlung der mit molekularem Na in Xylol erhaltenen Na-Verb. mit $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ wird keine Acetylierung erreicht. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$, rote Prismen aus A.-Eg., F. 217–218°. — Methylisopropylketon-p-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, goldbraune Tafeln aus Methanol, F. 103,5°. — 2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon (VIII), aus IV nach GRAY oder durch 20-std. Kochen mit Acetanhydrid. Wird durch Zn + Eg. oder Na-Hg + Eg. in A. nicht reduziert. Liefert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinsulfat in A. 2-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon-2,4-dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_4$ (orange Blättchen aus A., F. 182° [Zers.]), in Methanol 2-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon-2,4-dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4$ (orange Blättchen aus Methanol, F. 196° (Zers.)). XI liefert bei kurzem Kochen mit methylalkoh. KOH eine Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ (gelbe Nadeln aus Äthylacetat, F. 204°), beim Erhitzen mit 1,45-n. NaOCH_3 eine Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_4$, gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 207° (Zers.). — Das Acetat VIII (F. 137°) gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in k. Eg. Benzoesäure, α, β -Oxido- α, β -diphenyl- γ, γ -dimethylglutarsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (Zers. bei 174° unter Bldg. des Anhydrids, F. 160°) u. eine Verb., in der wahrscheinlich 2-Oxy-3,4-oxido-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopentanon, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ vorliegt; Kristalle aus Methanol, F. 124°; Semicarbazon, F. 159–160° aus Methanol. Behandlung von VIII mit Ozon in Eg. liefert Benzoesäure u. eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Prismen aus A., F. 132°, unl. in k. 2-n. KOH, die sich aus Acetanhydrid unverändert umkristallisieren läßt. H_2O_2 wirkt auf VIII nicht ein. — 2-Oxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon bzw. 3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentandion-(1,2) (VI), durch Hydrolyse von VIII mit alkoh. KOH (GRAY), mit HCl u. Aceton oder noch besser mit 1,45-n. NaOC_2H_5 . Nadeln aus A., F. 158°, gibt violettbraune FeCl_3 -Rk. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$ (dunkelrote Nadeln aus Essigester), schm. bei 194–195°; bei langer Einw. von überschüssiger Dinitrophenylhydrazinsulfat erhält man das 2,4-Dinitrophenylosazon, $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_3$, scharlachrote Prismen aus Xylol, F. 243°. Der hohe F. (244° mit Zers.) des von GRAY beschriebenen Phenylhydrazons läßt vermuten, daß ein Osazon vorgelegen hat. 2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon (IX), aus VIII durch Einw. von Acetanhydrid + H_2SO_4 oder von Keten in Acetanhydrid oder Ä. F. 92° (aus A.). Liefert bei der Hydrolyse VIII, mit überschüssigem Dinitrophenylhydrazin das Osazon (F. 243°). 2-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon, aus VI mit CH_3J u. NaOCH_3 , F. 88°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4$ (XIII), ziegelrote Nadeln aus Essigester, F. 234°. 2-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$, analog mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. NaOC_2H_5 . Prismen aus A., F. 70,5–71°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_4$, scharlachrote Nadeln aus Xylol, F. 205°. Die beiden Alkoxyketone liefern bei langem Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 VI zurück. — 3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentanon, beim Kochen von VI mit HJ (D. 1,78) u. rotem P oder von IX mit HJ (D. 1,95). Prismat. Nadeln aus A.,

F. 153°. *Semicarbazon*, $C_{20}H_{23}ON_3$, Nadeln aus A., F. 230° (Zers.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}O_4N_4$, aus A. + Essigester, F. 229°. — *3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon*, $C_{19}H_{18}O$ (X), durch Red. von IV mit Zn-Staub u. Eg. oder mit HJ (D. 1,95), am besten aus dem Acetat VIII u. sd. HJ. Prismen aus Lg., F. 95–96°. Reagiert mit Semicarbazid nicht, mit NH_2OH nur langsam, gibt ein öliges Phenylhydrazon. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{22}O_4N_4$, scharlachrote Nadeln aus Essigester + A., F. 246° (Zers.). *Benzalderiv.*, $C_{20}H_{22}O$, aus X u. $C_6H_5 \cdot CHO$ mit $NaOC_2H_5$ in A. Gelbe Nadeln aus A., F. 160–161°. — X wird durch HJ u. P nur langsam verändert; bei der Red. nach CLEMMENSEN erhält man neben *3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentan*, $C_{19}H_{22}$ (hochsd. Öl), anscheinend *stereoisomeres 3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentanon*, dessen *Semicarbazon*, $C_{20}H_{23}ON_3$ (Nadeln aus Methanol, F. 224°), mit dem von X F.-Depression gibt. — IV liefert mit H_2 bei Ggw. von PtO_2 in A. bei 15° undefinierte Prodd., bei Ggw. von Pt-Schwarz in Eg. bei 60° ein *Dihydro- β,β -dimethylanhydroacetonebenzil*, $C_{19}H_{20}O$ (Nadeln aus Lg., F. 120,5°), u. *4-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, $C_{20}H_{20}O_3$, Prismen aus Lg., F. 128–129°. Dieses liefert beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH wieder IV (F. 181°), u. geht beim Kochen mit Acetanhydrid, am besten in Ggw. von etwas H_2SO_4 , in das *Acetat VIII* (F. 137°) über. — *3-(oder 4)-Cyclohexyl-4-(oder 3)-phenyl-5,5-dimethylcyclopentanon*, aus VIII oder IX u. H_2 in Ggw. von PtO_2 in A. bei 15°; Pt-Schwarz u. kolloides Pd sind wirkungslos. Dickes Öl. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{30}O_4N_4$, orange Blättchen aus A., F. 194° bzw. 194,5°. Da für β -Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin ähnliche FF. angegeben werden, wurde dieses zum Vergleich dargestellt; F. 198–200°. — *4-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, $C_{21}H_{22}O_2$. Man erhitzt IV mit C_2H_5J , „aktiviertem“ Ag_2O u. etwas gepulvertem NaOH 140 Stdn. Nadeln aus Methanol, F. 80–80,5°. Zers. sich allmählich beim Aufbewahren, sowie bei der Einw. von alkoh. HCl. Beim Vers., durch Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 oder mit HCl-Eg. IV zu regenerieren, erfolgte ebenfalls tiefgreifende Zers. Gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin die C_2H_5O -freie *Verb. $C_{25}H_{27}O_5N_4$* , orange Nadeln aus Essigester oder Tafeln aus Amylalkohol, F. 204° (Zers.). *4-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, $C_{20}H_{20}O_2$, analog dem vorigen mit CH_3J statt C_2H_5J . Prismen aus Methanol, F. 148°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{28}H_{24}O_5N_4$ (XII), orangebraune Prismen aus Essigester, F. 196° (Zers.), l. in absol. Methanol bei 36° 0,000 53 g/ccm; das bei derselben Temp. schm. isomere Hydrazon XI (s. o.) bildet gelbe Prismen aus Essigester, Löslichkeit 0,000 95 g/ccm; ein Gemisch der Hydrazone hat Löslichkeit 0,001 17 g/ccm.

Deriv. des α,β,β -Trimethylanhydroacetonebenzils. *Äthylisopropylketon*, aus Isobutyrylchlorid u. $Zn(C_2H_5)_2$. Kp. 114–115°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$, goldbraune Prismen aus A., F. 133,5°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}O_4N_4$, orange Blättchen, F. 109–109,5°. — *4-Oxy-3,4-diphenyl-2,5,5-trimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, α,β,β -Trimethylanhydroacetonebenzil (XV), aus Äthylisopropylketon u. Benzil. Prismen aus A., F. 131°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{28}H_{24}O_5N_4$, rote Nadeln aus Essigester-A., F. 184–185° (Zers.). XV läßt sich durch Ketten in Ä. oder Acetanhydrid oder durch h. Acetanhydrid nicht acetylieren; mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 erhält man *3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl-2-methylen- Δ^3 -cyclopentenon*, $C_{20}H_{18}O$ (XVII), orangerote Tafeln aus Toluol, F. > 290°. Wird durch h. 2-n. NaOH nicht verändert; gibt mit O_3 in Chlf. Formaldehyd, Benzoesäure u. geringe Mengen eines Aldehyds oder Ketons, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 117–118° schm. — Das bei der Einw. von $SOCl_2$ auf IV entstehende Prod. ließ sich durch Extraktion mit Lg. u. Dibutyläther in 2 isomere Chloride trennen. *4-Chlor-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, $C_{19}H_{17}OCl$ (XVIII), Prismen aus Methanol oder A., F. 133°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}O_4N_4Cl$, scharlachrote Nadeln aus Essigester, F. 197° (Zers.). Der ll. Anteil ist *2-Chlor-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon*, $C_{19}H_{17}OCl$ (XX), Krystalle aus Dibutyläther oder Lg., F. 126–127°. Wird auch aus 3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon u. Cl bei 100° erhalten. — XVIII liefert mit KOH in wss. Aceton VI (F. 158°), mit Ag-Acetat in Eg. VIII (F. 137°), mit Ag-Acetat in sd. Methanol *4-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon*, $C_{20}H_{20}O_2$ (F. 144–145°), u. anscheinend *2-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon*, F. 141–142°; die Trennung der Isomeren gelang nur einmal durch Krystallisation aus Lg. Durch Umsetzung mit Ag-Acetat in sd. Ä. erhält man ein Cl-freies, amorphes Prod., das bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein *Bisdinitrophenylhydrazon* $C_{31}H_{26}O_8N_8$ (scharlachrote Nadeln aus Essigester, F. 245°), u. ein *Dinitrophenylhydrazon* (goldgelbe Tafeln aus A., F. 252°) liefert. XX gibt mit KOH in wss. Aceton u. mit Ag-Acetat in Eg. u. in Methanol

dieselben Prodd. wie XVIII. — 3-(oder 4)-Phenyl-4-(oder 3)-*p*-chlorphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon, $C_{19}H_{17}OCl$, neben XX bei der Einw. von Cl auf 3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon. Rhomben aus Lg., F. 121°. Gibt beim Kochen mit Ag-Acetat in Eg. kein Cl ab. Ozonspaltung liefert Benzoesäure u. *p*-Chlorbenzoesäure. — 3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenonyliden-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -cyclopentenon, $C_{38}H_{32}O_2$ (XXI), beim Kochen von XVIII oder XX mit Acetanhydrid oder Benzonitril. Gelbe Blätter aus Eg., wird bei 240–245° rot, schm. bei 300°. Lsgg. in h. A., Eg., Acetanhydrid u. Benzonitril sind rot u. werden beim Abkühlen gelb. Liefert mit $KMnO_4$ in Aceton α,β -Oxido- α,β -diphenyl- γ,γ -dimethylglutarsäureanhydrid (Prismen aus Ä., F. 160°). Daneben entsteht, wahrscheinlich aus dem als Lösungsm. benutzten Aceton, Mesityloxyd (2,4-Dinitrophenylhydraton, $C_{12}H_{11}O_4N_3$, scharlachrote Nadeln aus Essigester, F. 201°). (J. chem. Soc. London 1933. 720–31. Juni. Leeds, Univ., u. London, Univ. College.) OSTERTAG.

Kurt Alder und Gerhard Stein, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe. V. Der Abbau der polymeren Cyclopentadiene mit seleniger Säure. Gemeinsam mit Wolfgang Grassmann. (IV. vgl. C. 1933. II. 541.) Um Polycyclopentadiene vom Typus I zu den entsprechenden, symm. disubstituierten Bernsteinsäuren IV zu oxydieren, versuchten Vff. die Oxydation mit seleniger Säure nach SCHWENK u. BORGWARDT (C. 1932. II. 3391). Statt des erwarteten Ketons II erhielten sie stets den gemischten Äther III mit dem als Lösungsm. angewandten Alkohol. — Auch bei der Oxydation von Pinen nach SCHWENK u. BORGWARDT (l. c.) erhielten Vff. Verbenon nur in kleiner Menge. — Zum gewünschten Keton II führte die Oxydation mit SeO_2 in Essigsäureanhydrid. Man erhielt die Acetylverb. des entsprechenden Alkohols III ($R = CO \cdot CH_3$), die zum Alkohol verseift wurde. Oxydation des letzteren mit CrO_3 gab II, weitere Oxydation von II mit $KMnO_4$ lieferte die gewünschte Bernsteinsäure IV.

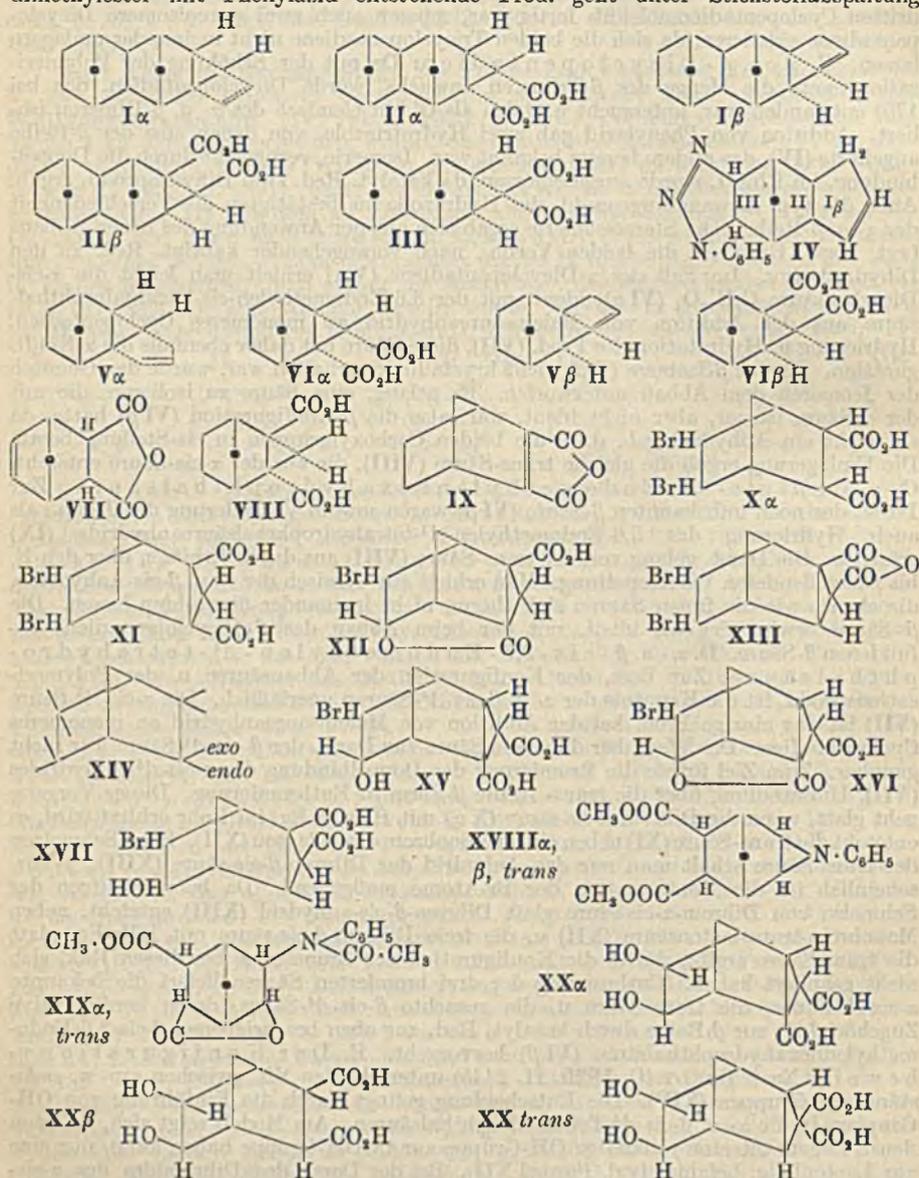


Versuche. Dihydro- α -dicyclopentadienol-3-methyläther (V): Aus Dihydro- α -dicyclopentadien mit seleniger Säure in Methanol. Kp.₁₅ 106–109°. Ausbeute gut. Äthyläther: Kp.₁₅ 106–109°. Amyläther: 2 Fraktionen, Kp.₁₃ 122–134° u. 134–138°. — Abbau des Dihydro- α -dicyclopentadiens: 1. Acetylverb. des Dihydro- α -dicyclopentadienol-3: aus Dihydro- α -dicyclopentadien mit seleniger Säure in Essigsäureanhydrid, Kp.₁₂ 116–120°. — 2. Dihydro- α -dicyclopentadienol-3, aus vorigem mit methylalkoh. KOH. Farblose Krystallmasse, F. ca. 30°. Kp.₁₂ 114°. — 3. Dihydro- α -dicyclopentadienon-3: aus dem vorigen mit CrO_3 in Eg. Krystallmasse, F. ca. 40°, Kp.₁₂ 110°. Semicarbazon: aus Methanol kleine Krystalle, F. 213–214°. — Tetrahydro- α -dicyclopentadienon-3: aus dem Dihydroketon mit Pd-Kolloid u. H_2 in Methanol. Campherartige Masse vom F. 99°. — 4. α -cis-3,6-Endomethylenhexahydro-*o*-phthal-säure: aus dem 3. mit $KMnO_4$ in Aceton. Krystalle aus W. F. 165°, ident. mit synthet. Prod. Anhydrid: aus Lg. lange Nadeln, F. 170°. — Abbau des Dihydro- β -dicyclopentadiens: Führt entsprechend dem Abbau der α -Verb. zu β -cis-Endomethylenhexahydrophthal-säure vom F. 151°, ident. mit dem synthet. Prod. Anhydrid: Blättchen aus Lg., F. 80°. — Abbau des Dihydro- α -tricyclopentadiens: 1. Acetylverb. des Dihydro- α -tricyclopentadienol-3: Darst. entsprechend wie vorige. Öl, das allmählich krystallin. erstarrt, Kp.₁₁ 180–185°. — 2. Dihydro- α -tricyclopentadienol-3: aus Essigester schöne Krystalle, F. 135°. — 3. Dihydro- α -tricyclopentadienon-3: aus Methanol krystalline Masse vom F. 162°. — 4. α -cis-Dicarbon-säure $C_{14}H_{18}O_4$: Krystalle vom F. 174°, ident. mit dem synthet. Prod. Anhydrid: aus Lg. Krystalle, F. 156°. Dimethylester: aus der Säure mit Diazomethan. Krystalle aus PAc., F. 101°. — trans-Säure: aus dem vorigen mit Na in A. kleine Krystalle aus Essigester, F. 248–249°. — Abbau des Dihydro- β -tricyclopentadiens: 1. Acetylverb. des Dihydro- β -tricyclopentadienol-3: Darst. wie üblich Kp.₁₁ 180 bis 182°. — 2. Dihydro- β -tricyclopentadienol-3: Blättchen aus Essigester, F. 140°. — 3. Dihydro- β -tricyclopentadienon-3. Wurde rein nicht isoliert, sondern gleich weiter verarbeitet. — 4. β -cis-Dicarbon-säure, $C_{14}H_{18}O_4$: Blättchen aus verd. Methanol vom F. 184–185° (Zers.). Anhydrid: Nadeln aus Lg., F. 143–144°. Dimethylester: Prismen aus verd. Methanol, F. 95–96°. trans-Säure: aus dem vorigen. Kleine Prismen aus

Essigester, F. 247—248°. Ein Gemisch mit der trans-Säure aus der α -Verb. zeigt keine Depression. (Liebigs Ann. Chem. 504. 205—15. 26/7. 1933. Kiel, Univ.) HEIMH.

Kurt Alder und Gerhard Stein, *Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe*. VI. *Die Stereochemie der Cyclopentadienpolymerisation*. Gemeinsam mit **Wolfgang Eckardt, Rudolf v. Buddenbrock und Stephan Schneider**. (V. vgl. vorst. Ref.) A. α -u. β -Tricyclopentadien: Durch die in der vorangegangenen Arbeit mitgeteilte neue Abbaumethode wird die Stereoisomerie der α -u. β -Tricyclopentadiene bestätigt. Der Abbau der α -Verb. (I α) ergibt eine cis-Dicarbonsäure, C₁₁H₁₈O₄ (II α), die von der aus der β -Verb. (I β) erhaltenen Säure (II β) verschieden ist, aber bei der Umlagerung, wie zu erwarten, die gleiche trans-Säure (III) ergibt. Da die ster. Verschiedenheit in dem Teil des Moleküls lokalisiert ist, der schon vor der Aufnahme des dritten Cyclopentadienmoleküls fertig war, müssen auch zwei stereoisomere Dicyclopentadiene existieren, da sich die beiden Tricyclopentadiene nicht ineinander umlagern lassen. B. α -u. β -Dicyclopentadien: Da mit der Erhöhung der Polymerisationstemp. die Menge des β -Trimeren anwuchs, wurde Dicyclopentadien, das bei 170° entstanden war, untersucht u. dabei als Öl ein Gemisch des α -u. β -Dimeren isoliert. Addition von Phenylazid gab zwei Hydrotriazole, von denen eins der β -Reihe angehörte (IV), das andere bereits bekannt war. Isomerie, verursacht durch die Doppelbindung, im Ring I, wurde ausgeschlossen, da katalyt. Red. zwei Dihydroprodd. ergab. Auch die typ. Abwandlungsprodd. des Hydrazolkerns bestätigten die Verschiedenheit der α -u. β -Reihe. Die Stereoisomerie ergab sich aus der Anwendung des neuen Abbaus (vgl. vorst. Ref.) auf die beiden Verb., nach vorangehender katalyt. Red. zu den Dihydroderivv. Im Fall des α -Dicyclopentadiens (V α) erhielt man leicht die α -cis-Dicarbonsäure C₉H₁₂O₄ (VI α), ident. mit der 3,6-Endomethylen-cis-hexahydrophthalsäure aus der Addition von Maleinsäureanhydrid an monomeres Cyclopentadien, Hydrierung u. Hydratation des Prod. (VII), diese Säure hat daher ebenfalls die α -Konfiguration. Da das β -Isomere (V β) nicht kristallin zu erhalten war, wurde das Gemisch der Isomeren dem Abbau unterworfen. Es gelang, eine Säure zu isolieren, die mit der α -Säure isomer, aber nicht ident. war, also die β -Konfiguration (VI β) hatte, da sie leicht ein Anhydrid gab, d. h. die beiden Carboxylgruppen in cis-Stellung besaß. Die Umlagerung ergab die gleiche trans-Säure (VIII), die aus der α -cis-Säure entsteht. C. α -u. β -cis-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäure. Zur Darst. der noch unbekannt β -Säure (VI β) waren sowohl Veränderung der Temp., als auch Hydrierung des 3,6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydrophthalsäureanhydrids (IX) erfolglos. Die Darst. gelang von der trans-Säure (VIII) aus durch Erhitzen über den F. bis zur vollendeten W.-Abspaltung. Man erhielt ein Gemisch der α -u. β -cis-Anhydride, die ebenso wie die freien Säuren sich therm. nicht ineinander überführen lassen. Die β -Säure erwies sich als ident. mit der beim Abbau des β -Dicyclopentadiens gefundenen β -Säure. D. α -u. β -cis-3,6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydrophthalsäure: Zur Best. der Konfiguration der Abbausäuren u. der Polymerisationsprodd. ist die Kenntnis der α -u. β -cis- Δ^1 -Säuren unerlässlich. Die α -cis- Δ^1 -Säure (VII) ist das einzige Prod. bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an monomeres Cyclopentadien. Der Weg über die trans-Säure zur Darst. der β -cis- Δ^1 -Säure war nicht gangbar. Zum Ziel führte die Bromierung der Doppelbindung des α -cis- Δ^1 -Anhydrides (VII), Umwandlung über die trans- in die β -Form u. Entbromierung. Dieser Vorgang geht glatt, wenn die Dibrom- α -cis-säure (X α) mit HBr in Eg. im Rohr erhitzt wird, es entsteht die trans-Säure (XI) neben einem Monobrom-trans-lacton (XII). Beim Schmelzen der trans-Säure erhält man nur das Anhydrid der Dibrom- β -cis-säure (XIII). Wahrscheinlich ist die Konfiguration der Br-Atome maßgebend. Da beim Erhitzen der Schmelze von Dibrom- α -cis-säure glatt Dibrom- β -cis-anhydrid (XIII) entsteht, neben Monobrom-trans-lactonsäure (XII) u. die freie Dibrom- β -cis-säure mit HBr-Eg. glatt die trans-Säure ergibt, dürfte die Konfiguration der Bromatome bei diesen Rkk. sich nicht geändert haben. Entbromung der drei bromierten Säuren liefert die bekannte α -cis- Δ^1 -Säure, die trans-Säure u. die gesuchte β -cis- Δ^1 -Säure, deren konfigurative Zugehörigkeit zur β -Reihe durch katalyt. Red. zur oben beschriebenen β -cis-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäure (VI β) hervorgeht. E. Der Konfigurationsbeweis: Nach BREDT (C. 1929. II. 2445) unterscheiden Vff. zwischen *exo*-u. *endo*-ständigen Gruppen (XIV). Die Entscheidung gelingt durch die Einführung von OH-Gruppen in die α -u. β -cis- Δ^1 -Tetrahydrophthalsäuren. Am Modell zeigt sich, daß von den 4 Lagen, die eine γ -ständige OH-Gruppe zur COOH-Gruppe haben kann, nur eine zur Lactonbildg. befähigt (vgl. Formel XII). Bei der Darst. des Dibromides des α -cis-

Δ^4 -Anhydrids wurde beobachtet, daß bei Ggw. von W. oder A. stets Monobromoxy- oder -alkoxyverbb. entstehen. Dieses Verh. ist für die Doppelbindung im Bicyclohepten-[1,2,2]-system allgemein charakteristisch. Die Bromierung von α -cis-3,6-Dicarbonsäure in wss. Lsg. liefert eine Monobromoxydicarbonsäure (XV), die leicht in die Monobromlactonmonocarbonsäure (XVI) übergeht. Entsprechend liefert die trans-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure ein Lacton (XII), das oben bereits erwähnt wurde. Bei der Bromierung der β -cis-Säure entstehen nebeneinander mehrere Prodd., unter denen auch die Bromoxydicarbonsäure (XVII) sich befindet, die erwartungsgemäß kein Lacton bildet. Das Studium der Phenylazidaddukte der Dimethylester der α -, β - u. trans-cis- Δ^4 -Säuren bestätigte dieses Ergebnis. Das aus dem α -cis- Δ^4 -Säure-dimethylester mit Phenylazid entstehende Prod. geht unter Stickstoffabspaltung



in die Phenyliminbase (XVIII α) über, die mit Essigsäureanhydrid den Monomethylester einer Acetylphenylaminolactonsäure liefert (XIX α). Die trans-Reihe lieferte analoge Ergebnisse (XVIII *trans* u. XIX *trans*), während in der β -Reihe der Rk.-Verlauf bei der Phenyliminbase (XVIII β) stehen blieb, auf die Essigsäureanhydrid ohne Wrkg. war. Dasselbe Ergebnis zeigte die Behandlung der aus den drei ungesätt. Estern mit Benzopersäure entstehenden Oxyde mit Essigsäureanhydrid. Den Beweis dafür, daß nur bei einer einzigen Anordnung der beiden Gruppen (OH u. COOH) Lactonbildung möglich ist, lieferte die KMnO_3 -Oxydation nach G. WAGNER. Die drei stereoisomeren α -cis, *trans* u. β -cis-Glykolsäuren (XX α , β , *trans*) geben mit Acetylchlorid keine Lactone. Voraussetzung für die Konfigurationszuordnung ist, daß die Veresterung einer Carbonsäure mit einem am Asymmetriezentrum stehenden alkoh. Hydroxyl stets ohne Konfigurationswechsel verläuft (W. HÜCKEL). Es folgt also aus diesen Ableitungen, daß in der α -cis-Reihe zwei Carboxylgruppen, in der *trans*-Reihe eine endständig sind. Die β -cis-Säure hat zwei *exo*-ständige Carboxyle. F. Der Polymerisationsvorgang: α -Dicyclopentadien steht mit monomeren Cyclopentadien im Gleichgewicht, das sich bei höherer Temp. zugunsten des monomeren verschiebt. Hier greift aber die Bldg. des α -Tri- u. der Polymeren störend ein, die bei höherer Temp. successiv sowohl α -Di- als auch Monocyclopentadien dem Gleichgewicht entziehen, u. deren Bldg. irreversibel ist. Inwiefern die β -Reihe an diesen Vorgängen beteiligt ist, bedarf noch der Aufklärung.

Versuche. (Zum Teil mit Wolfgang Graßmann.) β -Dicyclopentadien: Der Vorlauf bei der Darst. des β -Tricyclopentadiens ist ein Gemisch von α - u. β -Dicyclopentadien, hat den gleichen Kp. wie das α -Isomere. — Phenylazidaddukt des β -Dicyclopentadiens (IV): Vom α -Addukt durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol getrennt. Starke Prismen. F. 127—128°. Misch-F. mit dem α -Addukt 95—105°. Katalyt. Red. von IV: Mit Pd-Kolloid u. H_2 in A. Farblose Krystalle. F. 142°. Phenyliminbase der β -Reihe: Aus dem vorigen durch therm. Zers. aus Methanol. F. 68°. Alkoholbase der β -Reihe: Aus dem hydrierten β -Addukt mit verd. H_2SO_4 . Krystalle aus Lg. F. 95°. — α -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäuredimethylester: Aus Maleinsäuredimethylester u. Cyclopentadien. Kp.₁₈ 145—147°. Hydrierung: Aus vorigem mit Pd-Katalysator in Methanol. Kp.₁₅ 142—143°. Ausbeute quantitativ. — β -cis-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäure (VI β): Aus der *trans*-Säure, die aus dem vorigen durch Verseifen mit Na-Methylat erhalten wird, durch Erhitzen auf 140—160°. Trennung von der α -Säure durch fraktionierte Krystallisation aus W. u. Acetonitril. F. 152—153° (Zers.). Anhydrid: Aus Lg. farblose Krystallmasse. F. 78—79°. Methyl-ester-säure: Aus dem vorigen durch Kochen mit Methanol. Krystalline Masse. F. 96—97°. — *trans*-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure: Aus der α -cis-Säure. Genaue Vorschrift vgl. Original. Tafelförmige Krystalle aus W. F. 187—188°. — Dibrom- α -cis-endomethylenhexahydrophthalsäureanhydrid: Aus dem α -cis- Δ^4 -Anhydrid. Aus Essigester farblose Krystalle. F. 206°. — Freie Dibrom- α -cis-säure (X α): Aus dem vorigen mit wss. Aceton. F. 188°. — Dibrom- β -cis-endomethylenhexahydrophthalsäureanhydrid (XIII): Aus dem vorigen durch Erhitzen auf 210—220°. Krystalle aus Acetonitril. F. 248—249°. Freie Dibrom- β -cis-säure, F. 248° nach vorheriger W.-Abspaltung. — Monobrom-*trans*-lactonsäure $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ (XII): Aus der Sodalsg. der Darst. des Dibrom- β -cis-anhydrides. Aus Lg.-Essigester. F. 186°. — β -cis-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid: Aus (XIII) mit Zn in Eg. Aus Lg. lange Nadeln. F. 142 bis 143°. Freie β -Säure: Aus dem vorigen mit W. Aus W. feine Blättchen. F. 148°. Hydrierung liefert VI β . — Dibrom-*trans*-3,6-endomethylenhexahydrophthalsäure (XI): Aus Dibrom- α -cis-säure (X α) mit HBr-Eg. Aus Eg. kleine, körnige Krystalle. F. 244°. Das gleiche Prod. erhält man aus der Dibrom- β -cis-säure. Therm. Zers. gibt XIII. — Monobromozysäure XV: Aus dem α -cis- Δ^4 -Anhydrid mit Br_2 in W. Aus W. F. 116°. — Monobrom-*cis*-lactonsäure $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ XVI: Aus dem vorigen. F. 157°. Monomethylester: Aus PAe. farblose Krystalle. F. 77°. — Phenylazidaddukt des *trans*-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäuredimethylesters: Aus Methanol farblose Prismen. F. 115°. Äthyliminbase (XVIII *trans*): Aus dem vorigen durch therm. Zers. Aus Essigester farblose Nadeln. F. 156°. Monoacetylmonomethyl-lactonester XIX *trans*: Aus der vorigen mit Essigsäureanhydrid. Aus Methanol dicke Prismen. F. 188—189°. — Addukt aus Phenylazid u. β -cis- Δ^4 -Anhydrid: Aus Essigester. F. 220°. — Äthyliminbase: Aus dem vorigen durch Zers. mit Essigsäure. Aus verd. Methanol. F. 189° (Zers.). Dimethylester XVIII β : Blättchen aus Lg. F. 138°. 5 Stdn. lange Einw. von sd. Essigsäureanhydrid läßt den Ester unverändert. — Äthylenoxyd des α -cis- Δ^4 -Esters: Aus

α -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäuredimethylester mit Benzopersäure in Chlf. Hellgelbes Öl. Kp.₁₃ 162—169°. *Acetylactonester* aus dem vorigen mit Essigsäureanhydrid. Dicke Blöcke aus Essigester-Lg. F. 64—65°. — *Oxyd des trans- Δ^4 -Esters*, Öl. Kp.₁₅ 150—160°. *Acetylactonsäure*. Aus dem vorigen. Dicke Prismen aus W. F. 152°. *Acetylactonester*: Farblose Nadeln aus Lg. F. 98°. — β -cis- Δ^4 -*Dimethylester*: Aus dem β -Anhydrid mit Methanol-H₂SO₄. Farblose Prismen aus PAc. F. 51—52°. — *Oxyd des β -cis- Δ^4 -Esters*: Farblose Prismen aus Lg. F. 86—87°. Einw. von sd. Essigsäureanhydrid läßt den Ester unverändert. — *Diacetyldioxy- α -cis-anhydrid XX α* : Aus der α -cis- Δ^4 -Säure mit KMnO₄ u. Einw. von Acetylchlorid auf das Oxydationsprod. Prismen aus Essigester. F. 161—162°. *Freie Säure*: Aus W. F. 197° (Zers.). — *Diacetyldioxytrans-säure (XX trans)*: Entsprechend wie die vorige. Kleine Prismen aus Essigester-Lg. F. 205—206°. — *Diacetyldioxy- β -cis-anhydrid (XX β)*: Aus Essigester-PAe. kleine Prismen. F. 155—156°. (Liebigs Ann. Chem. 504. 216—57. 26/7. 1933. Kiel, Chem. u. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) HEIMHOLD.

Herbert H. Hodgson und J. Harold Crook, *Die vier Dinitrodimethyl-p-anisidine*. (Vgl. C. 1932. II. 2044.) Durch direkte Nitrierung des Dimethyl-p-anisidins in H₂SO₄ verschiedener Konz. entstehen das 2,6- u. 3,5-Dinitroderiv. (OCH₃ in 1), welche auch anders synthetisiert wurden. Das 2,5-Dinitroderiv. erhält man aus dem 2-Nitroderiv. mit HNO₂ u. durch Methylierung des 2,5-Dinitro-p-anisidins. Durch Nitrierung des 3-Nitroderiv. in H₂SO₄ bilden sich das 2,3- u. 2,5 (= 3,6)-Dinitroderiv. in ungefähren Verhältnis 4:1. Die Legg. der 4 Isomeren in HCl u. nicht ionisierenden Solventien sind gelb, dagegen die in A. u. Phenol tief rot. Die Dinitroderiv. bilden keine Pikrate, im Gegensatz zu den Mononitroderiv. (l. c.). Wird das 3,5-Dinitroderiv. mit verd. HNO₃ u. NaNO₂ erhitzt oder das 3-Nitroderiv. zu heftig nitriert, so wird 1 CH₃ durch NO verdrängt; das NO kann durch H ersetzt werden.

Versuche. *2,3-Dinitrodimethyl-p-anisidin*, C₉H₁₁O₅N₃. Aus dem 3-Nitroderiv. in konz. H₂SO₄ mit HNO₃ (D. 1,5)-konz. H₂SO₄ bei 0—5°; auf Eis gegossen, mit NaOH gerade neutralisiert, Nd. sofort abfiltriert, aus konz. HCl mit W. fraktioniert gefällt. Die ersten Fraktionen lieferten aus CCl₄ scharlachrote Parallelepiped. F. 130°. Aus dem neutralisierten Filtrat langsam Nd. des 2,5-Isomeren (vgl. unten). — *5-[Dimethylamino]-8-methoxy-2,3-diphenylchinoxalin*, C₂₃H₂₁ON₃. Voriges in Eg. mit Zn u. konz. HCl erhitzt, Filtrat mit Benzil in Eg. weiter erhitzt, mit W. gefällt, aus konz. HCl + W. umgefällt. Aus wss. A. hellgelbe Nadeln, F. 233° (Zers.). — *2,5-Dinitrodimethyl-p-anisidin*, C₉H₁₁O₅N₃. 1. Aus dem 2-Nitroderiv. in verd. H₂SO₄ mit verd. HNO₃ bei 20°; mit NaOH gefällt. 2. Aus demselben mit HNO₃ (vgl. C. 1930. I. 3032); Ausbeute fast quantitativ. 3. 2,5-Dinitro-p-anisidin mit (CH₃)₂SO₄ 15 Min. auf 160—165° erhitzt, mit NaOH alkalisiert. Aus A. tief rote, grünlich glänzende Platten, F. 137°. — *2,6-Dinitrodimethyl-p-anisidin*, C₉H₁₁O₅N₃. 1. Aus Dimethyl-p-anisidin in konz. H₂SO₄ mit HNO₃ (D. 1,5)-konz. H₂SO₄ bei 0—5°; sofort auf Eis gegossen u. alkalisiert. 2. 2,6-Dinitro-p-acetaminoanisol (REVERDIN u. BUCKY, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 2690) hydrolysiert, dann wie oben methyliert. Aus A. gelbe Nadeln, F. 151°. — *3,5-Dinitrodimethyl-p-anisidin*, C₉H₁₁O₅N₃. 1. Aus Dimethyl-p-anisidin in ca. 50%_{ig} H₂SO₄ mit HNO₃ (D. 1,4)-W. (1:2) bei 0—5°, dann Raumtemp.; Nd. mit Dampf dest. 2. 3,5-Dinitro-p-toluolsulfonyl-p-anisidin (REVERDIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 1524) mit konz. H₂SO₄ bei 30° hydrolysiert, Prod. nach SANDMEYER übergeführt in 4-Chlor-3,5-dinitroanisol (C₆H₃O₂N₂Cl, aus A. hellgelbe Platten, F. 123°), dieses in A. mit (CH₃)₂NH 4 Stdn. gekocht, dann mit Dampf. dest. Aus A. orangefelbe Nadeln, F. 90°. — *3,5-Dinitro-N-nitrosomethyl-p-anisidin*, C₈H₉O₆N₃. Aus dem Dampfdest.-Rückstand von der 1. Darst.; bildet sich ausschließlich bei Nitrierung in konzentrierterer Mischsäure oder bei höherer Temp. Aus W., A., CCl₄ oder PAe. fast farblose Nadeln, F. 113°. — *3,5-Dinitromethyl-p-anisidin*, C₈H₉O₅N₃. 1. Aus vorigem mit H₂SO₄ u. Harnstoff (vgl. MACMILLAN u. READE, C. 1929. I. 2636). 2. Aus obigem 4-Chlor-3,5-dinitroanisol mit CH₃·NH₂, HCl u. Na-Acetat in sd. A. (4 Stdn.); mit W. gefällt, aus konz. HCl + W. umgefällt. Aus A. hochrote Nadeln, F. 130°. (J. chem. Soc. London 1933. 825—27. Juli. Huddersfield, Techn. Coll.) LINDENBAUM.

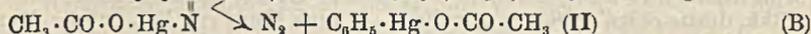
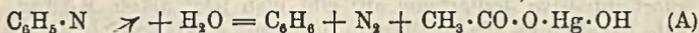
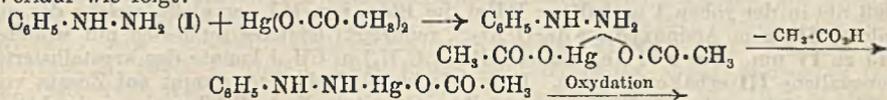
G. Tierie, *Oxanilhydrazide*. (Vgl. C. 1933. I. 3704.) *Oxanilhydrazid* oder *4-Phenylsemioxamazid*, C₆H₅·NH·CO·CO·NH·NH₂. Aus Oxanilsäureäthylester in schwach w. A. mit N₂H₄-Hydrat; gelatinösen Nd. mit W. gewaschen. Aus viel W. Blättchen, F. 217°, unl. in k., wl. in h. W., zl. in Eg. u. Dioxan, sonst unl. Geschmack bitter. — Darst. der folgenden *Oxanilhydrazone* durch Lösen des Oxanilhydrazids in viel w. W. u.

Zugeben der berechneten Menge Aldehyd oder Keton; Reinigung der Ndd. durch Kochen mit W., dann A. Die Verb. sind swl. *Benzaldehyd*-, $C_7H_5O_2N_3$, F. 270°. *Anisaldehyd*-, $C_{10}H_{15}O_3N_3$, F. 272°. *Piperonal*-, $C_{16}H_{13}O_4N_3$, F. 274°. *Vanillin*-, $C_{10}H_{15}O_4N_3$, F. 267°. *Furfural*-, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, F. 258° (Zers.). 5-[*Oxymethyl*]-*furfural*-, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, F. 219° (Zers.), etwas l. in h. W. *Aceton*-, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, dargestellt in sd. Aceton (2 Stdn.), Nadeln, F. 210°, zl. in Chlf., Eg. *Acetophenon*-, $C_8H_5O_2N_3$, aus A. Blättchen, F. 237°, zl. in A. Die Löslichkeit dieser Verb. in W. ist geringer als die der Semioxamazone. — 4-Nitrooxanilhydrazid oder 5-*p*-Nitrophenyl-semioxamazid, $C_8H_8O_4N_4$. Aus 4-Nitrooxanilsäureäthylester (C. 1933. II. 1012) wie oben. F. 293°, prakt. unl., l. in sehr viel Dioxan. — *Benzaldehyd-4-nitrooxanilhydrazon*, $C_{15}H_{12}O_4N_4$. Darst. in sehr viel sd. Dioxan; Nd. mit sd. W. u. A. gewaschen. F. ca. 325° (Zers.), äußerst wl. — *Aceton-4-nitrooxanilhydrazon*, $C_{11}H_{12}O_4N_4$. In sd. Aceton (8 Stdn.). Weißes, unl. Pulver, F. 310°. — Die Darst. von Di- u. Trinitrooxanilhydrazid gelang nicht, denn bei der Einw. von N_2H_4 -Hydrat auf 2,4-Di- u. 2,4,6-Trinitrooxanilsäureäthylester (diese vgl. l. c.) in Chlf. erfolgte Spaltung der Ester unter Bldg. von Oxalylhydrazid u. 2,4-Di- bzw. 2,4,6-Trinitroanilin. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 533—37. 15/6. 1933. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras, *Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen*. I. Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen. Vff. haben zuerst die Unterss. von WALTER (J. prakt. Chem. [2] 53 [1896]. 427) nachgeprüft mit der Änderung, daß an Stelle des Phenylhydrazinhydrochlorids freies Phenylhydrazin (I) genommen wurde. Durch langsames Eintragen von I in konz. wss. Lsg. von überschüssigem $FeCl_3$, wobei die Temp. auf ca. 50° stieg u. bis zur beendeten N-Entw. auf 70° gehalten wurde, wurden 62% Chlorbenzol erhalten. Der analoge Vers. mit $FeBr_3$ ergab 50% Brombenzol. Vff. nehmen an, daß syn-Diazohalogenid als Zwischenprod. auftritt u. direkt in N_2 u. Halogenbenzol zerfällt. Diese Auffassung wird durch folgende Beobachtung gestützt: Gibt man zu einer wss. Lsg. von I u. m-Phenylendiaminsulfat bei Raumtemp. wss. $FeCl_3$ -Lsg., so tritt Farbstoffbldg. u. daneben N-Entw. ein; bei 80° bildet sich kein oder äußerst wenig Farbstoff. — Auf Grund dieser Verss. war bei der Oxydation von I mit $K_3Fe(CN)_6$ in salzsaurer Lsg. die Bldg. von Benzonitril zu erwarten. Tatsächlich lieferte ein bei 40° ausgeführter Vers. dasselbe mit 10% Ausbeute. Dagegen ergab die Oxydation von I mit $Fe(SCN)_3$ bei 50° kein Phenylrhodanid, sondern die Rk. verlief kompliziert, u. als Endprod. trat Diphenyldisulfid auf.

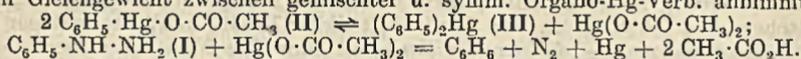
Sodann wurde die Oxydation primärer Hydrazine durch Mercurisalze untersucht. I wurde in eine 90° h., wss. Hg^{II} -Acetatlg. in Ggw. von etwas Cu^{II} -Acetat eingetragen. Unter lebhafter N-Entw. u. Abscheidung von Hg färbte sich die erst grünliche Lsg. intensiv lilart u. nahm erst nach Zusatz der gesamten berechneten Menge I die ursprüngliche Färbung wieder an. Aus dem Rk.-Gemisch wurden 70% Phenylmercuriacetat (II), aus 5% Essigsäure, F. 146—147°, isoliert. Analog aus *p*-Bromphenylhydrazin: 87% *p*-Bromphenylmercuriacetat, aus A., F. 194—195°; aus *p*-Nitrophenylhydrazin: 42% *p*-Nitrophenylmercuriacetat, aus A., F. 202—203,5°. Dagegen lieferte α -Chinolylhydrazin keine Organo- Hg -Verb., sondern Carbstyryl. In Abwesenheit von Cu -Salz erfolgt keine Mercurierung des Benzolkerns. Vff. erklären — unter Berücksichtigung einer Unters. von ALBERT u. SCHNEIDER (C. 1928. II. 1876) — den Rk.-Verlauf wie folgt:



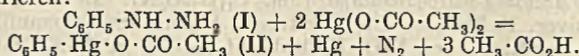
Das sicher höchst unbeständige syn-Phenyl Diazomercuriacetat zerfällt bei erhöhter Temp. in Abwesenheit von Cu -Salz hauptsächlich nach A, in Ggw. von Cu -Salz hauptsächlich nach B. Daß die syn-Diazoverb. als Zwischenprod. auftritt, ließ sich wie folgt beweisen: In sd. Hg^{II} -Acetatlg. wurde einmal ohne, das andere Mal mit Cu -Salz eine konz. wss. Lsg. von I-Acetat u. β -Naphthylamin eingetroppt; im ersten Falle bildete sich sofort Farbstoff, im zweiten nicht, sondern II.

Bei obigen Mercurierungsverss. wurde beobachtet, daß sich bei Verwendung eines geringen Überschusses von I im Rk.-Gemisch außer II auch etwas Quecksilber-

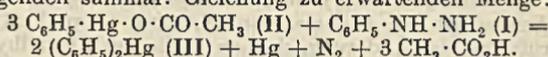
diphenyl (III) befindet. Daraufhin wurde die Rk. zwischen I u. II näher untersucht. In eine 90—95° h. wss., schwach essigsäure Lsg. von II wurde langsam I eingerührt, wobei in ruhiger Rk. unter N-Entw. u. Hg-Abscheidung III mit 93% Ausbeute entstand. I kann durch II nicht oxydiert werden; die Bldg. von N u. Hg spricht für die Oxydation von I durch gewöhnliches Mercurisalz, welches stets vorhanden ist, wenn man ein Gleichgewicht zwischen gemischter u. symm. Organo-Hg-Verb. annimmt:



Eine Bestätigung dieser Auffassung wurde durch Ausführung obiger Rk. in Ggw. von Cu^{II}-Acetat erhalten, wobei dieselbe viel energischer verlief. Liegt in der Lsg. obiges Gleichgewicht vor, so müßte das vorhandene Hg^{II}-Acetat I in Ggw. von Cu-Salz wie folgt mercurieren:

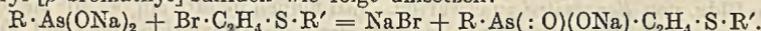


Das so gebildete II würde seinerseits durch zugefügtes I in III übergeführt werden. Folglich müßte sich im ganzen mehr III bilden, als dem ursprünglich verwendeten II entspräche. Tatsächlich wurden bei der Umsetzung von 34 g II mit 7,5 g I, welche theoret. 17,9 g III liefern sollte, in Ggw. von Cu-Salz 22 g III erhalten, d. h. 92% der nach der folgenden summar. Gleichung zu erwartenden Menge:



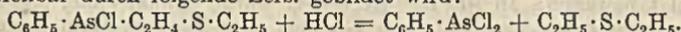
Man versteht jetzt, weshalb STEINKOPF u. Mitarbeitern (C. 1923. I. 1439) die Darst. von unsymm. Verb. R·Hg·R' nicht gelungen ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 55—68. 28/7. 1933. Moskau, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch, Über Arsenderivate organischer Sulfide. I. Sekundäre Phenyl- $[\beta$ -alkylsulfid]-arsonsäuren des Typus R·As(O)(OH)·C₂H₄·S·R' und deren Derivate. Arsenderivv. von organ. Sulfiden sind bisher fast unbekannt. Vff. haben gefunden, daß sich die Salze der Aryl- u. Alkylarsinsäuren [Vff. bezeichnen R·As(OH)₂ als „arsinsäuren“, R·AsO(OH)₂ als „aronsäuren“; d. Ref.] mit Alkyl- oder Aryl- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfiden wie folgt umsetzen:



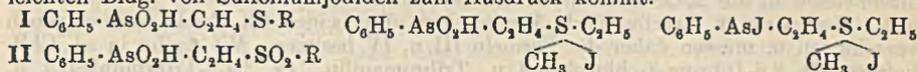
Wenn diese *Sulfidarsonsäuren* auch nur geringe Mengen HHal enthalten, stellen sie dicke Öle dar. Säure I (R = C₂H₅) konnte durch Behandeln der alkoh. Lsg. mit K₂CO₃, Säure I (R = C₆H₅) nur über das Ca-Salz rein u. kristallisiert erhalten werden. In reiner Form sind die Säuren farblos u. beständig, werden aber durch HCl in Öle übergeführt, welche anscheinend salzartige Verb. darstellen. — Durch überschüssiges H₂O₂ werden die Säuren I zu den *Sulfonarsonsäuren* II oxydiert, welche gut kristallisieren, ebenfalls farblos u. gegen Oxydationsmittel (HNO₃, KMnO₄) äußerst resistent sind. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher der S in I zu SO₂ oxydiert wird; z. B. genügt bei I (R = C₂H₅) schon k. 1,5—3%/ig. H₂O₂, bei I (R = C₆H₅) 10%/ig. H₂O₂. Bldg. von Sulfoxyden wurde nicht beobachtet. Diese konnten auch nicht durch Einw. von Br auf die Säuren I erhalten werden; zwar wird Br in Eg. addiert, aber es kommt zur völligen Zers. unter teilweiser Bldg. von Phenylarsonsäure.

Durch Einw. von CH₃J auf die ungereinigte, ölige Säure I (R = C₂H₅) wurde nicht das erwartete Sulfoniumjodid III, sondern Verb. IV erhalten. Vff. nehmen an, daß die in der rohen I enthaltene HHal die Bldg. von HJ veranlaßt, welche das gebildete III zum Arsinoxyd, >As·O·As<, reduziert; letzteres setzt sich mit weiterer HJ zu IV um. Aus reiner Säure I (R = C₂H₅) u. CH₃J konnte das kristallisierte, zersetzliche III erhalten werden. Dessen farblose alkoh. Lsg. nimmt auf Zusatz von HCl sofort intensive Jodfärbung an; gibt man jetzt alkoh. KJ-Lsg. zu u. kocht, so fällt beim Erkalten IV aus, welches im Gegensatz zu III recht beständig ist. Auf Grund dieser Rkk. dürfte obige Annahme zutreffen. — Durch Einw. von PCl₃ auf die Säuren II erhält man die kristallisierten, beständigen *Sulfochlorarsine* V. Dagegen konnten die den Säuren I entsprechenden Chlorarsine wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden. Z. B. wurde aus I (R = C₂H₅) schließlich nur Phenyldichlorarsin erhalten, welches offenbar durch folgende Zers. gebildet wird:



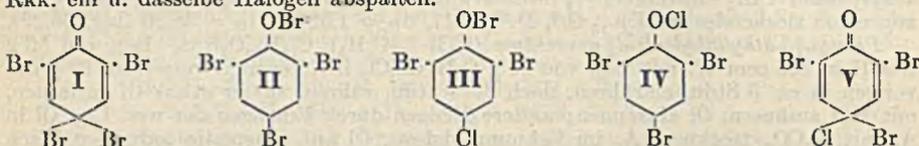
Dasselbe Ergebnis hatte die Red. von I (R = C₂H₅) mit SO₂ in salzsaurer Lsg. Aus I (R = C₆H₅) u. PCl₃ wurde ein öliges Prod. erhalten, welches anscheinend das erwartete C₆H₅·AsCl·C₂H₄·S·C₆H₅ darstellte, denn es lieferte durch Oxydation mit

H_2O_2 die Säure II ($R = C_6H_5$). Beim Vers., das Öl im Vakuum zu dest., verwandelte es sich in eine gelartige M., aus der nur $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ überging. — Man erkennt, daß die Festigkeit der Bindung zwischen dem 3-wertigen As u. dem S-haltigen Radikal in den verschiedenen sekundären Halogenarsinen mit dem Sättigungsgrad des S erheblich zunimmt. Die Verb. $C_6H_5 \cdot AsCl \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot R$ mit 2-wertigem S werden durch HCl schon in der Kälte gespalten; Verb. IV mit 4-wertigem S ist schon erheblich beständiger, u. die Sulfone V mit 6-wertigem S werden durch h. HCl nicht angegriffen. Ferner ergeben die Vers., daß eine in organ. Sulfiden vorhandene As-Gruppe die Rk.-Fähigkeit des S erhöht, was in der leichten Oxydierbarkeit zu Sulfonen u. in der leichten Bldg. von Sulfoniumjodiden zum Ausdruck kommt.



V $C_6H_5 \cdot AsCl \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot R$ III IV
 Versuche. Äthyl- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfid, C_4H_9BrS . In gekühltes Äthyl- $[\beta$ -oxyäthyl]-sulfid PBr_3 eintropfen, $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmen, in Eisw. gießen usw. Dickes, unangenehm riechendes Öl, $Kp_{12} 60^\circ$, $D_{20} 1,417$, $n_D = 1,5242$, $M_D = 36,50$ (ber. 36,23). — Phenyl- $[\beta$ -äthyläthylsulfid]-arsonsäure (I, $R = C_6H_5$), $C_{10}H_{15}O_2SAs$. Lsg. von 50 g NaOH in 325 ccm W. mit Lsg. von 52 g $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ in 75 ccm A. versetzen, 80 g des vorigen in ca. 3 Stdn. einrühren, noch 3—4 Stdn. rühren, später etwas Öl entfernen, mit HCl ansäuern, Öl abtrennen; weitere Mengen durch Einengen der wss. Lsg. Öl in A. mit K_2CO_3 trocknen, A. im Vakuum abdest., Öl auf Glasplatte auftragen, nach Erstarren auf Ton abpressen. Aus Aceton Nadeln oder Prismen, F. $90-91^\circ$, l. in h. W. Ausbeute 11,5 g. — Phenyl- $[\beta$ -äthyläthylmethylsulfoniumjodid]-jodarsin (IV), $C_{11}H_{17}J_2SAs$. Vorige (ungereinigt, in A. über Na_2SO_4 getrocknet) mit alkoh. CH_3J -Lsg. über Nacht stehen lassen oder erwärmen, Nd. absaugen. Aus A. orangegelbe Nadeln, F. $105-106^\circ$ (Schäumen), in W. zerfließend. — Phenyl- $[\beta$ -äthyläthylmethylsulfoniumjodid]-arsonsäure (III), $C_{11}H_{18}O_2JSAs$. Vorvorige (rein) in CH_3J lösen u. stehen lassen. Aus wenig A. Nadelchen, F. $97-100^\circ$. — Phenyl- $[\beta$ -äthyläthylsulfon]-arsonsäure (II, $R = C_2H_5$), $C_{10}H_{15}O_4SAs$. 1. 0,3 g reine I mit 5 ccm $3\%_{ig}$ H_2O_2 bis zur Lsg. schütteln u. stehen lassen. 2. Rohe, ölige I in W. emulgieren, H_2O_2 langsam zugeben u. zur Trockne verdampfen. Aus A. rhomb. Plättchen, F. 177° , wl. in h. W. — Phenyl- $[\beta$ -äthyläthylsulfon]-chlorarsin (V, $R = C_2H_5$), $C_{10}H_{14}O_2ClSAs$. Vorige in HCl (D. 1,19) lösen, nach Zusatz von etwas J mit H_2S sättigen u. stehen lassen. Aus A. Plättchen, aus W. oder A. Nadeln, F. 66° . — Isoamyl- $[\beta$ -oxyäthyl]-sulfid, $C_7H_{16}OS$. In konz. wss. Lsg. von $i-C_5H_{11} \cdot SH$ u. KOH unter Eiskühlung Äthylchlorhydrin einrühren, W. bis zur Lsg. des KCl zugeben, obere Schicht abheben; Rest durch Ausäthern; mit K_2CO_3 trocknen. Angenehm riechende Fl., $Kp_{10} 110-111^\circ$, $D_{16} 0,948$, $n_D = 1,475$, $M_D = 43,83$ (ber. 43,06). — Isoamyl- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfid, $C_7H_{15}BrS$. Aus vorigem mit PBr_3 wie oben. Angenehm riechende Fl., $Kp_{13} 102^\circ$, $D_{16} 1,524$. — Phenyl- $[\beta$ -äthylisoamylsulfon]-arsonsäure (II, $R = i-C_5H_{11}$), $C_{13}H_{21}O_4SAs$. Lsg. von $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ u. NaOH in W.-A. mit vorigem wie oben (unter I) umsetzen, erhaltenes Öl in wss. Emulsion mit Perhydrol versetzen u. erwärmen. Aus viel W. lange Krystalle, aus Aceton Nadelchen, F. $139,5-140,5^\circ$. — Äthyl- $[\beta$ -äthyläthylsulfon]-arsonsäure, $C_2H_5 \cdot AsO_2H \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Ebenso aus $C_2H_5 \cdot AsCl_2$ u. Äthyl- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfid; nach Oxydation bei Raumtemp. verdunsten lassen, Prod. absaugen, mit Aceton waschen. Aus A.-Aceton Nadeln, F. $164-165^\circ$. — Phenyl- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfid, C_6H_5BrS . Aus Phenyl- $[\beta$ -oxyäthyl]-sulfid (Krystalle, F. $11,5^\circ$; vgl. KIRNER u. RICHTER, C. 1930. I. 375) u. PBr_3 . Stark lichtbrechendes, spezif. riechendes Öl, $Kp_{10} 140-141^\circ$, $Kp_{2,5} 105-106^\circ$, $D_{16} 1,4456$, $n_D = 1,611$, $M_D = 52,1$ (ber. 51,098). — Phenyl- $[\beta$ -äthylphenylsulfon]-arsonsäure (II, $R = C_6H_5$), $C_{14}H_{19}O_4SAs$. Aus $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ u. vorigem im wesentlichen wie oben. Aus W. oder A. Nadeln, F. $192-193^\circ$ (geringe Zers.). — Phenyl- $[\beta$ -äthylphenylsulfon]-chlorarsin (V, $R = C_6H_5$), $C_{14}H_{19}O_2ClSAs$. Vorige langsam in PCl_3 eintragen, 1 Stde. erwärmen, auf Eis + etwas HCl gießen usw. Aus $60\%_{ig}$ A.-wenig HCl Nadeln, F. $90-91^\circ$. — Phenyl- $[\beta$ -äthylphenyl-sulfid]-arsonsäure (I, $R = C_6H_5$), $C_{14}H_{19}O_2SAs$. Wie oben erhaltene ölige Rohsäure in $25\%_{ig}$ wss. NH_4OH lösen, sd. Lsg. mit $CaCl_2$ -Lsg. versetzen, Nd. mit W. waschen, mit A. auskochen u. waschen, in wss. Suspension mit konz. H_2SO_4 versetzen u. stehen lassen. Prod. in sd. Aceton lösen u. W. eintropfen, bis die Acetonlsg. farblos ist, h. durch feuchtes Filter filtrieren, Nadeln aus Aceton-W. umkrystallisieren. F. $85-86^\circ$. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 23—41. 28/7. 1933. Moskau, Techn. Hochsch.) LB.

J. Ssuknewitsch und S. Budnitzky, *Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen*. Dem Tribromphenolbrom wird nach THIELE (Ber. dtsh. chem. Ges. **33** [1900]. 673) allgemein die Struktur I zugeschrieben. Es ist aber auch denkbar, daß ein Ester der unterbromigen Säure von der Formel II vorliegt, um so eher, als Alkylhypobromite u. -hypochlorite wohlbekannt sind u. deren Rkk. denen des Tribromphenolbroms vollkommen entsprechen. So liefert letzteres mit A. — analog dem Hypochlorit des Trimethylcarbinols — neben Tribromphenol auch Paraldehyd u. mit Anilin — analog den Alkylhypobromiten — Tribromanilin. Vff. haben die Richtigkeit ihrer Ansicht wie folgt bewiesen: Sie haben auf 2,6-Dibrom-4-chlorphenol Bromwasser u. auf 2,4,6-Tribromphenol Chlorwasser einwirken lassen. Nach THIELE sollte hierbei ein u. dieselbe Verb. V entstehen. Die beiden Rk.-Prodd. waren jedoch verschieden u. müssen daher die Formeln III u. IV besitzen. Mit Anilin in sd. Chlf. lieferte III 2,6-Dibrom-4-chlorphenol u. Tribromanilin, IV 2,4,6-Tribromphenol u. Trichloranilin; bei der Dest. mit A. lieferte III 2,6-Dibrom-4-chlorphenol, Paraldehyd u. HBr, IV 2,4,6-Tribromphenol, Paraldehyd u. HCl. Eine Verb. V müßte bei diesen Rkk. ein u. dasselbe Halogen abspalten.



Versuche. 2,6-Dibrom-4-chlorphenolhypobromit (III), $C_6H_2OClBr_3$. 15 g fein verteiltes 2,6-Dibrom-4-chlorphenol (aus dem K-Salz mit HCl gefällt) mit 500 cm Bromwasser (= 8 g Br) 3 Stdn. unter öfterem Rühren stehen gelassen, Nd. abgesaugt, in Chlf. gel., über Na_2SO_4 getrocknet, i. V. möglichst schnell u. bei möglichst tiefer Temp. eingengt u. mit Eis gekühlt, Nd. nochmals aus Chlf. umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, F. ca. 94° (Zers.), ziemlich beständig. — 2,4,6-Tribromphenolhypochlorit (IV), $C_6H_2OClBr_3$. Aus 40 g Tribromphenol mit 5 l gesätt. Chlorwasser wie vorst. Aus Chlf. gelbe Nadeln, F. ca. $115-116^\circ$, viel beständiger als II u. III. (J. prakt. Chem. [N. F.] **138**. 18—22. 28/7. 1933. Leningrad, Inst. f. angew. Chemie.) LINDENBAUM.

Leonor Michaelis und Edgar S. Hill, *Potentiometrische Untersuchungen an Semichinonen*. (Vgl. C. **1930**. II. 3607. **1931**. II. 2004.) Es werden untersucht: Dimethyl-, Tetramethyl-, Diäthyl- u. Tetraäthyl-p-phenyldiamin, Diphenyl-p-phenyldiaminchlorid, Benzidin, o-Toluidin, Tetramethylbenzidin, Dibromtoluidin, Tetra-brom- γ,γ' -Dipyridyl, N,N'-Dimethyl- γ,γ' -dipyridylumchlorid, Phenazin, α -Oxy- α -Methoxyphenazin, Phenyl- u. Phenylisonaphthazoniumnitrat, Methyl-naphthazoniumchlorid, Rosindulin GG. Bei den Titrationen werden teilweise essigsäure Lsgg. angewandt. Die semichinoide Form unterscheidet sich von der holochinoiden Form durch ein Elektron, ohne die Molekülgröße zu ändern. Die Semichinoide sind Radikale, die ein zwei Atomen zugehöriges Elektron haben, das jeweils ein Septett zum Oktett auffüllt u. durch Oscillation zwischen diesen beiden Atomen eine gewisse Stabilität hervorruft. Keine stabilen u. titrierbaren Semichinoide zeigen die eine Aminogruppe enthaltenden Phenazinfarbstoffe: *Symm.* u. *asymm.* Diaminophenazin, Triaminophenazin, m-Methylrosindulin, N-Dimethylisorosindulin, *asymm.* Anilinoaminophenazin, Aminoacridin, *asymm.* Aminoazxyphenazin, Rosindulin, Isorosindulin, Phenylacridin. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1481—94. April 1933. New York City, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) GAEDE.

Gunther Lock, *Über Azobenzoesäurediäthylester*. Über diesen Ester liegen in der Literatur sehr widersprechende Angaben vor. Vf. wollte zur Darst. desselben vom o-Azotoluol ausgehen, welches nach RASSOW u. BECKER (J. prakt. Chem. [2] **84** [1911]. 334) durch Red. von o-Nitrotoluol mit alkal. $SnCl_2$ -Lsg. leicht zugänglich sein soll. Ein so hergestelltes Präparat wurde in sd. W. mit $KMnO_4$ oxydiert, lieferte aber keine o-Azobenzoesäure, sondern o-Azoxybenzoesäure. Die nähere Unters. zeigte, daß nach der RASSOW-BECKERschen Vorschrift nicht o-Azotoluol, sondern o-Azoxytoluol entsteht, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. F. 59° , übereinstimmend mit durch Red. von o-Nitrotoluol mit methylalkoh. KOH oder mit Mg u. NH_4Cl dargestellten Präparaten (vgl. ZECHMEISTER u. ROM, C. **1926**. I. 3400). — o-Azoxybenzoesäurediäthylester. Aus dem Ag-Salz obiger Säure u. C_2H_5J . Aus A. gelbliche Krystalle, F. $77,5^\circ$, übereinstimmend mit MEYER u. DAHLEM (Liebigs Ann. Chem. **326** [1903]. 331). — o-Azobenzoesäure. Durch Red. der Azoxysäure in ammoniakal. Lsg. mit Zn-Staub

zur Hydrazosäure u. Oxydation dieser mit AgNO_3 oder leichter aus o-Nitrobenzaldehyd oder o-Nitrobenzylalkohol (vgl. C. 1930. I. 3434). — *Diäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Über das Ag-Salz. Nach Vakuumdest. aus A. orangefarbene Blättchen, F. 85°, übereinstimmend mit MEYER u. DAHLEM (l. c.), abweichend von FITTICA (1878). (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 51—54. 28/7. 1933. Wien, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

G. Labruto, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Imide*. I. Mitt. *Phthalimid* u. *Succinimid* reagieren mit *Diazomethan* in der Imidform. Wenn feingepulvertes Phthalimid zu einer äth. Lsg. von Diazomethan hinzugefügt wird, so erhält man nach Abdampfen des Ä. *N-Methylphthalimid*. Nebenbei erhielt Vf. eine geringe Menge einer gelben Fl., die noch nicht kristallin gewonnen werden konnte. — Langsamer verläuft die Rk. zwischen *Diazomethan* u. *Succinimid* unter Bldg. von *N-Methylsuccinimid*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, F. 66°. (Gazz. chim. ital. 63. 266—69. April 1933. Messina, Univ.) FIEDLER.

Ernst Späth, *Entgegnung auf die Bemerkungen von Herrn L. Ruzicka*. Zu den Ausführungen von Ruzicka (C. 1933. I. 769 unten) bemerkt Vf., daß die Arbeit von SPÄTH u. HROMATKA (C. 1932. II. 223) schon 7 Monate vor dem Erscheinen der Arbeit von Ruzicka u. EHMANN (C. 1932. I. 2029) abgeschlossen war u. demnach ganz unabhängig von letzterer durchgeführt worden ist. Sie ist aber erst kurz nach dem Erscheinen der Ruzickaschen Arbeit zur Veröffentlichung vorgelegt worden. Weiteres über Sapotalin u. die anderen Dehydrierungsprodd. des Gypsogenins. (Helv. chim. Acta 16. 624. 1/7. 1933. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka, *Erwiderung auf obige Ausführungen von Herrn E. Späth*. Vf. antwortet auf die im vorst. Ref. mitgeteilten Bemerkungen. (Helv. chim. Acta 16. 625. 1/7. 1933.) LINDENBAUM.

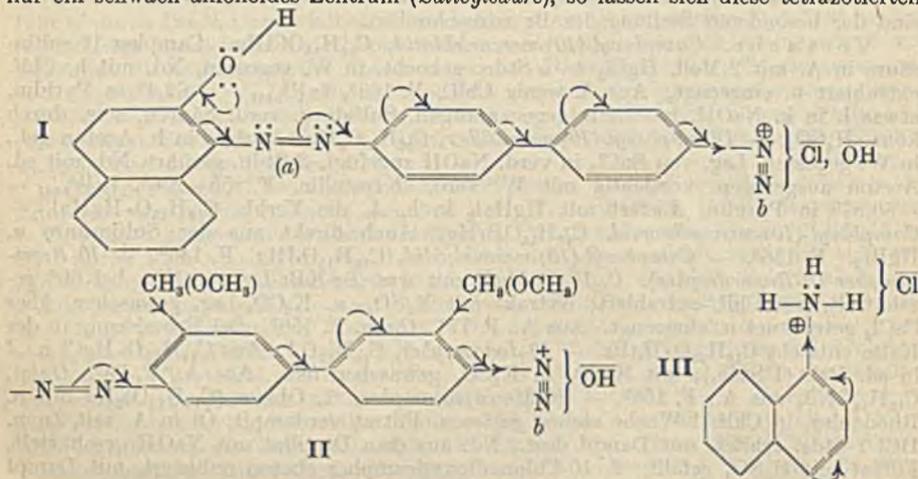
James D. Loudon, *Quecksilberderivate des Camphers*. I. *Konstitution der Reychlerschen Säure*. Als Sitz des SO_3H in der REYCHLERSchen Camphersulfonsäure ist Stellung 6 oder 10 angenommen worden, erstere wegen der Eigg. des durch therm. Zers. des Sulfobromids erhaltenen „ β “-Bromcamphers, letztere, weil nach WEDEKIND u. Mitarbeitern (C. 1923. I. 1322) der aus dem Sulfochlorid erhältliche Chlorsulfoxycampher die 10-Konst. haben muß. Es ist Vf. gelungen, Hg-Derivv. des Camphers darzustellen u. mittels dieser die konstitutionelle Verwandtschaft obiger Verb. zu beweisen. Aus REYCHLERS Säure erhaltene Camphersulfinsäure, $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, kann in $\text{R}\cdot\text{HgCl}$ u. $\text{R}\cdot\text{Hg}\cdot\text{R}$ übergeführt werden; diese beiden Verb. liefern durch Bromierung „ β “-Bromcampher, RBr. Daß das Br dieselbe Stellung einnimmt wie ursprünglich der S, wurde durch Einw. von Rhodan auf $\text{R}\cdot\text{Hg}\cdot\text{R}$ bewiesen. Das zuerst gebildete $\text{R}\cdot\text{SCN}$ wurde nicht isoliert, sondern direkt zu $\text{R}\cdot\text{SH}$ reduziert, welches mit dem aus $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ erhaltenen Mercaptan ident. war (DRUMMOND u. GIBSON, C. 1927. I. 1158) u. auch durch Red. des Chlorsulfoxycamphers dargestellt wurde. In Verb. mit der Oxydation des letzteren zur Ketopinsäure (WEDEKIND) sind alle obigen Verb. als 10-Derivv. des Camphers anzusprechen. Die irreführenden Eigg. des „ β “-Bromcamphers sind der besonderen Stellung des Br zuzuschreiben.

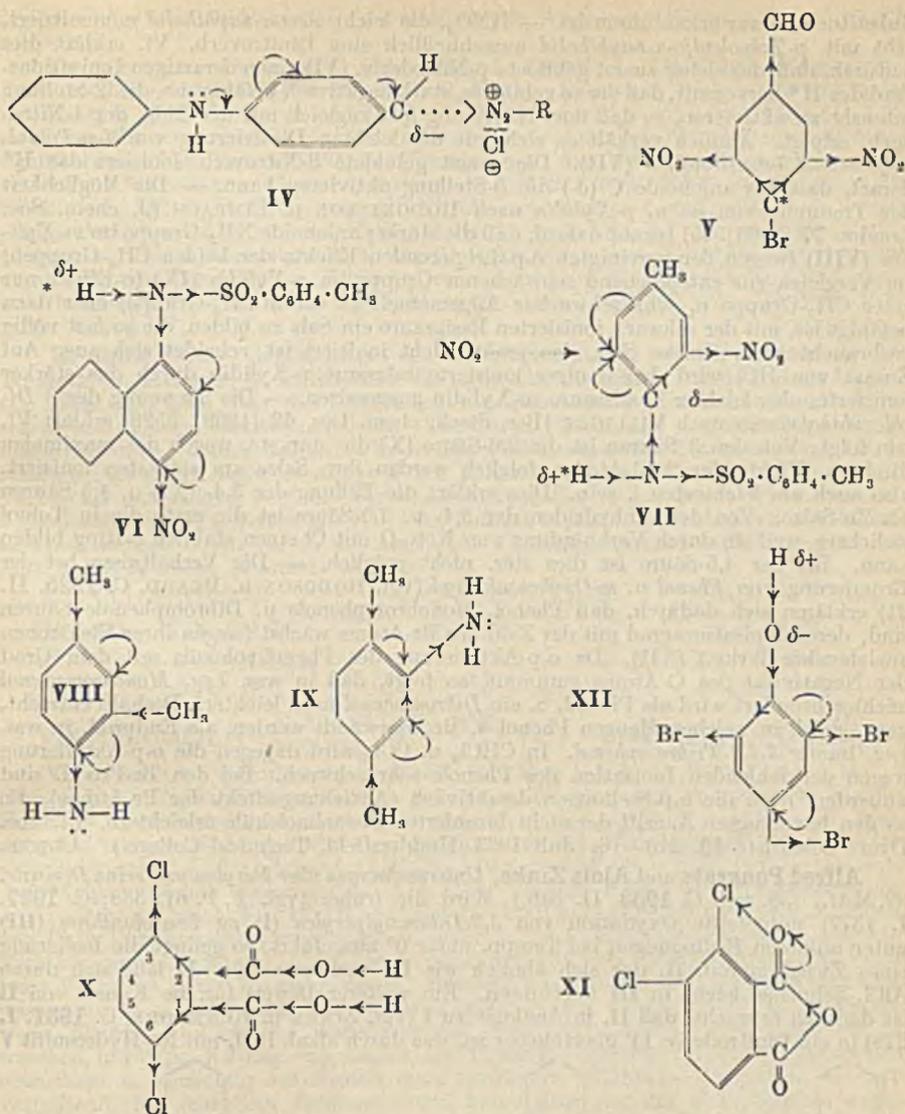
Versuche. *Campheryl-(10)-mercurichlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OClHg}$. Campher-10-sulfinsäure in A. mit 2 Moll. HgCl_2 4—5 Stdn. gekocht, in W. gegossen, Nd. mit h. Chlf. extrahiert u. eingeengt. Aus A. wenig Chlf., F. 166°, $[\alpha]_{5461}^{18} = -62,4^\circ$ in Pyridin, etwas l. in k. NaOH, beständig gegen anorgan. Sulfide u. verd. Säuren, zers. durch konz. H_2SO_4 . — *Dicampheryl-(10)-quecksilber*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Hg}$. Voriges in h. Aceton gel., in W. gegossen, Lsg. von SnCl_2 in verd. NaOH zugefügt, 2 Stdn. gerührt, Nd. mit sd. Aceton ausgezogen, vorsichtig mit W. verd. Krystallin, F. 255—256°, $[\alpha]_{5461}^{18} = -80,87^\circ$ in Pyridin. Liefert mit HgHal_2 in h. Ä. die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{HgHal}$. — *Campheryl-(10)-mercuribromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBrHg}$. Auch direkt aus der Sulfinsäure u. HgBr_2 . F. 156°. — *Campheryl-(10)-mercurijodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OJHg}$, F. 146°. — *10-Bromcampher* (β -Bromcampher). $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{HgCl}$ mit wss. Br-KBr-Lsg. 10 Min. bei 60° geschüttelt, mit Chlf. extrahiert, Extrakt mit K_2SO_3 - u. K_2CO_3 -Lsg. gewaschen, über CaCl_2 getrocknet u. eingeengt. Aus A., F. 77°. *Oxim*, F. 156°. Bei Bromierung in der Kälte entsteht $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{HgBr}$. — *10-Jodcampher*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OJ}$. Aus $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{HgCl}$ u. J in sd. Bzl. (1 Stde.); mit K_2SO_3 u. K_2CO_3 gewaschen usw. Aus A., F. 75°. *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONJ}$, aus A., F. 158°. — *10-Mercaplocampher*. 1. Obiges ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$) $_2\text{Hg}$ mit n. Rhodanlsg. in Chlf. 1 Woche stehen gelassen, Filtrat verdampft, Öl in A. mit Zn u. HCl 1 Stde. erhitzt, mit Dampf dest., Nd. aus dem Destillat mit NaOH geschüttelt, Filtrat mit H_2SO_4 gefällt. 2. 10-Chlorsulfoxycampher ebenso reduziert, mit Dampf

dest. usw. Aus wss. A., F. 66°. Mit J das Disulfid, F. 225°. (J. chem. Soc. London 1933. 823—25. Juli. Glasgow, Univ.)

LINDENBAUM.
G. Karagunis und G. Drikos, *Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale. Eine total asymmetrische Synthese.* Phenyl-4-methylphenyl-4-äthylphenylmethyl zeigte bei der Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht ($\lambda = 4300 \text{ \AA}$) u. gleichzeitigem Einleiten von verd. gasförmigem Cl_2 bei 0° das Auftreten opt. Aktivität. Eine Drehung von maximal $0,1^\circ$ wurde beobachtet. Beim Phenylbiphenyl- α -naphthylmethyl betrug die Drehung bei gleicher Behandlung maximal $0,2^\circ$. Dieses Radikal zeigte bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht ($\lambda = 5890 \text{ \AA} =$ der langwelligen Absorptionsbande des freien Radikals) eine entgegengesetzte Drehung, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß die Anisotropiefaktoren verschiedener Absorptionsbanden asymm. Moleküle verschiedenen Vorzeichen besitzen u. ein Beweis für die Realität der beobachteten Drehungen ist. Aus den Beobachtungen geht nach Vff. hervor, daß die bestrahlten Triarylmethyle Gemische zweier Antipoden sind, daß also die 3 C-Valenzen keine plane, sondern eine räumliche Anordnung besitzen. (Naturwiss. 21. 607. 18/8. 1933. Athen, Physik.-chem. Labor. d. Univ.) CORTE.

H. H. Hodgson, *Farbe und Konstitution vom Standpunkt der modernen Elektronentheorie.* VI. (V. vgl. C. 1931. II. 426.) Benzidin u. 3,3'-disubstituierte Benzidine geben substantive Azofarbstoffe, während 2,2'-disubstituierte Benzidine Disazofarbstoffe ohne substantive Farbeig. liefern. Ist die 2,2'-Stellung überbrückt, wie im Benzidinsulfon, Diaminofluoren, Diaminocarbazol etc., so entstehen wieder substantive Farbstoffe. Nicht planare Benzidinderivv. geben also keine substantiven Farben, wogegen, wenn die 2,2'-Stellung überbrückt ist, die Benzolringe also koplanar sind, die substantiven Bau wiederkehren. Vff. folgert, daß der substantive Farbcharakter vom koplanaren Bau der Phenylringe abhängt, wofür auch die substantiven Farbstoffe des *p,p'*-Diaminostilbens (koplanare Ringe) u. die nicht substantiven des *p,p'*-Diaminodibenzyls (nicht planare Ringe) sprechen. Bei Substitutionen in 3,3'-Stellung hindert die Benzolringe nichts daran, koplanar zu werden, da sie frei rotieren können. — In tetrazotiertem Benzidin, Tolidin, Dianisidin u. den meisten *p*-Diaminen kuppeln die beiden Diazoniumgruppen mit Phenolen oder Aminen verschieden schnell. Die erste Gruppe reagiert beinahe sofort, während die Geschwindigkeit der 2. Rk. von der Aktivität der 2. Komponente u. dem Elektronencharakter der zuerst gekuppelten Komponente abhängt. So benötigt z. B. Congorot zur vollständigen Bldg. 2 Tage, Benzopurpurin 5—6 Tage. Hat tetrazotiertes Benzidin mit 1 Mol. β -Naphthol gekuppelt (I), so hat sich eine Diazogruppe in die Azokonfiguration (a) verwandelt, wodurch beide N-Atome ein freies Elektronenpaar erhalten. Infolgedessen wird der positive Charakter der Diazogruppe (b) durch eine Elektronenverschiebung verkleinert u. dadurch die Fähigkeit, mit anioniden C-Atomen zu reagieren, geschwächt. Sind *o-p*-dirigierende Gruppen wie im Tolidin u. Dianisidin vorhanden (II), so wird der positive Charakter des N (b) noch weiter geschwächt u. somit auch die Kupplungsgeschwindigkeit. Hat die 2. Komponente nur ein schwach anionoides Zentrum (Salicylsäure), so lassen sich diese tetrazotierten

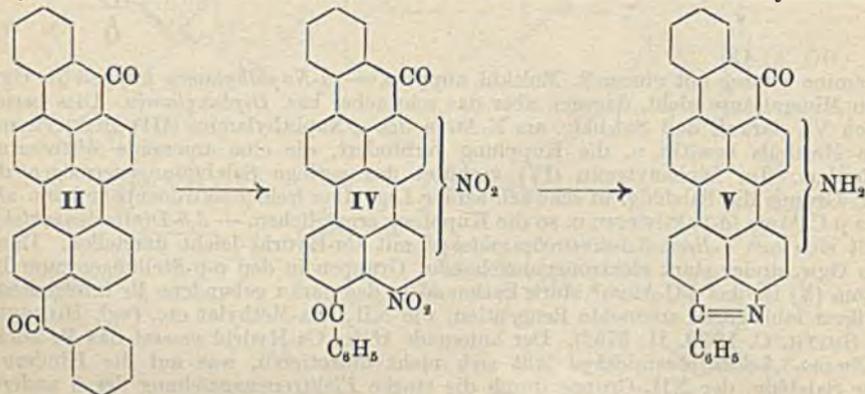




Diamine schwer mit einem 2. Molekül kuppeln. — α -Naphthylamin kuppelt in Ggw. von Mineralsäure nicht, dagegen aber das schwächer bas. *Diphenylamin*. Dies beruht nach V. darauf, daß Salzbdg. am N-Atom des α -Naphthylamins (III) Inaktivierung des Moleküls bewirkt u. die Kupplung verhindert, die eine anionide Aktivierung erfordert. Im Diphenylamin (IV) verhütet das geringe Salzbildungsvermögen der NH-Gruppe die Salzbdg. in schwach saurer Lsg. Das freie Elektronenpaar kann also das p-C-Atom (δ^-) aktivieren u. so die Kupplung ermöglichen. — 3,5-Dinitrobenzaldehyd läßt sich aus 4-Brom-3,5-dinitrobenzaldehyd mit Cu-Hydrid leicht darstellen. Durch die Ggw. dreier stark elektronenanziehender Gruppen in den o-p-Stellungen zum Br-Atom (V) ist das 4-C-Atom* stark kationoid u. das daran gebundene Br infolgedessen äußerst labil gegen anionide Reagentien, wie NH_3 , Na-Methylat etc. (vgl. HODGSON u. SMITH, C. 1930. II. 3754). Der anionide H im Cu-Hydrid ersetzt das Br leicht. 4-Amino-3,5-dinitrobenzaldehyd läßt sich nicht diazotieren, was auf die Hinderung der Salzbdg. der NH_2 -Gruppe durch die starke Elektronenanziehung der 3 anderen

Substituenten zur ückzuführen ist. — HNO_3 , die leicht *Acet- α -naphthalid* mononitriert, gibt mit *p-Toluolsulfo- α -naphthalid* ausschließlich eine Dinitroverb. Vf. erklärt dies dadurch, daß das sicher zuerst gebildete p-Nitroderiv. (VI) einen derartigen Ionisationsgrad des H^* hervorruft, daß der so gebildete, stark negative N befähigt ist, die 2-Stellung intensiv zu aktivieren, so daß dort Nitrierung fast zugleich mit der Bldg. der 4-Nitroverb. erfolgt. Ähnlich verhält es sich mit der leichten Dinitrierung von *4-p-Toluolsulfamino-3,5-dinitrotoluol* (VII). Die zuerst gebildete 3-Nitroverb. ionisiert das H^* derart, daß das anionische C (δ^-) die 5-Stellung aktivieren kann. — Die Möglichkeit der Trennung von m- u. p-Xylidin nach HODGKINSON u. LIMPACH (J. chem. Soc. London 77 [1900]. 65) beruht darauf, daß die stärker anionische NH_2 -Gruppe im m-Xylidin (VIII) (wegen der vereinigten o-p-dirigierenden Effekte der beiden CH_3 -Gruppen) im Vergleich zur entsprechend schwächeren Gruppe im p-Xylidin (IX) (o-Effekt nur einer CH_3 -Gruppe u. sehr schwacher Allgemeineffekt der m- CH_3 -Gruppe) eher dazu befähigt ist, mit der schwach ionisierten Essigsäure ein Salz zu bilden, die so fast völlig verbraucht wird. Dieses Salz, das prakt. nicht ionisiert ist, scheidet sich aus. Auf Zusatz von HCl wird das weniger ionisierte salzsaure p-Xylidin durch das stärker ionisierte, also leichter l. salzsaure m-Xylidin ausgesalzen. — Die Trennung der 3 *Dichlorphthalsäuren* nach VILLIGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 3529) erklärt Vf. wie folgt: Von den 3 Säuren ist die 3,6-Säure (X) die stärkste, wegen des maximalen direkten Effekts der 2 Cl-Atome, folglich werden ihre Salze am stärksten ionisiert, also auch am leichtesten l. sein. Dies erklärt die Fällung der 3,4- (XI) u. 4,5-Säuren als Zn-Salze. Von den Anhydriden der 3,4- u. 4,5-Säure ist die erste die in Toluol löslichere, weil sie durch Verknüpfung von Keto-O mit Cl einen stabilen 5-Ring bilden kann. Bei der 4,5-Säure ist dies ster. nicht möglich. — Die Verhältnisse bei der Bromierung von *Phenol* u. *m-Oxybenzaldehyd* (vgl. HODGSON u. BEARD, C. 1925. II. 21) erklären sich dadurch, daß Phenol, Monobromphenole u. Dibromphenole Säuren sind, deren Ionisationsgrad mit der Zahl der Br-Atome wächst (wegen ihrer Elektronen anziehenden Wrkg.) (XII). Da o-p-Aktivierung des Phenolmoleküls mit dem Grad der Negativität des O-Atoms zunimmt, so folgt, daß in wss. Lsg. *Monobromphenol* leichter bromiert wird als Phenol, u. ein *Dibromphenol* noch leichter. Deshalb entsteht, ganz gleich in welchen Mengen Phenol u. Br angewandt werden, als Endprod. in wss. Lsg. immer *2,4,6-Tribromphenol*. In CHCl_3 u. CCl_4 wird dagegen die o-p-Aktivierung wegen der fehlenden Ionisation des Phenols sehr schwach. Bei den Br-Prodd. sind außerdem noch die o-p-Stellungen desaktiviert (Anziehungseffekt der Br-Atome), die so den bevorzugten Angriff der nicht bromierten Phenolmoleküle erleichtern. (J. Soc. Dyers Colourists 49. 213—16. Juli 1933. Huddersfield, Technical College.) CORTE.

Alfred Pongratz und Alois Zinke, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 39. Mitt. (38. vgl. C. 1933. II. 840.) Wird die früher (vgl. F. P. 612 338; C. 1927. I. 1377) mitgeteilte Oxydation von *3,9-Dibenzoylperylen* (I) zu *Isoviolanthron* (III) unter milderen Bedingungen bei Temp. unter 0° ausgeführt, so gelingt die Isolierung eines Zwischenprod. II, das sich ähnlich wie III verküpen läßt. II läßt sich durch AlCl_3 -Schmelze leicht in III überführen. Ein weiterer Beweis für die Konst. von II ist dadurch erbracht, daß II, in Analogie zu I (vgl. ZINKE u. BENNDORF, C. 1931. I. 276) in ein Dinitroderiv. IV überführbar ist, das durch alkal. Red. mit Na-Hydrosulfit V

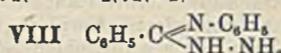
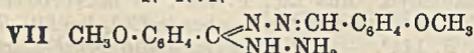
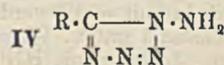
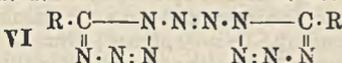
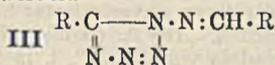
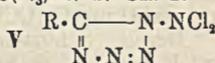
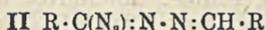
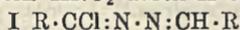


ergibt. — Im Vers.-Teil werden noch zwei weitere Wege zur Dehydrierung von I zu II mitgeteilt.

Versuche. (Bearbeitet mit **Eduard Gesell** u. **Gottfried Hauswirth**.)
 3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylen (II), $C_{34}H_{18}O_2$. Darst aus I a) durch Oxydation mit MnO_2 in konz. H_2SO_4 bei -8° , b) durch Oxydation mit wenig konz. HNO_3 (D. 1,39) u. einem Körnchen $FeSO_4$ in konz. schwefelsaurer Lsg. bei Zimmertemp., c) durch Schütteln mit Nitrobenzol- H_2SO_4 bei Zimmertemp. Aus Nitrobenzol bronzeglänzende, violette Blättchen. — Nitrierung von II mit konz. HNO_3 in Eg. führt zur *Dinitroverb.* IV, $C_{31}H_{16}O_6N_2$, aus sd. Nitrobenzol dunkle, metall. glänzende, rechteckige Blättchen. Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün. — Reduktion von IV in der K ü p e zu einem dunkelblauen Prod. V, $C_{33}H_{18}ON_2$. Aus Nitrobz. (durch Xylol-zusatz) dunkle Kryställchen. K ü p e der reinen Substanz blau, desgleichen Ausfärbung auf Baumwolle. Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün. (Mh. Chem. 62. 172—77. März 1933. Graz, Univ.)

PANGRITZ.

R. Stollé, *Über Abkömmlinge von 1-Aminotetrazolen.* (Nach Versuchen von **A. Netz**, **O. Kramer**, **S. Rothschild**, **H. Erbe** und **O. Schick**.) Eine frühere Unters. (C. 1922. III. 375) über die Umsetzung von Benzalbenzhydrazidchlorid mit N_3Na wurde auf analoge Verbb. ausgedehnt. Die durch Chlorierung von Aldazinen erhältlichen Chloride I liefern mit N_3Na in einigen Fällen sofort die Tetrazolderivv. III, in anderen Fällen die Azide II, welche durch Erhitzen in geeigneten Lösungsm. in die Verbb. III umgelagert werden. Durch Abspaltung der Aldehydreste erhält man die 1-Aminotetrazole (IV), welche mit HOCl die äußerst explosiven Dichlorderivv. V bilden. Letztere werden durch KJ in die Azoverbb. VI übergeführt. Das NH_2 in IV kann mittels HNO_2 durch H ersetzt werden.



Versuche. Benzalbenzhydrazidazid (II, $R = C_6H_5$), $C_{14}H_{11}N_5$. Je 1 Mol. I ($R = C_6H_5$) u. N_3Na in A. ca. 1 Stde. gekocht u. filtriert. Aus Aceton gelbe Nadeln, F. 72° . — 1-[Diacetylamino]-5-phenyltetrazol, $C_{11}H_{11}O_2N_5$. IV ($R = C_6H_5$) mit Acetanhydrid mehrere Stdn. gekocht u. eingengt. Aus Bzl. Blättchen, F. 90° . — 1-[Isopropylidenamino]-5-phenyltetrazol, $C_{10}H_{11}N_5$. Lsg. von IV ($R = C_6H_5$) in Aceton nach mehrtägigem Stehen eingedunstet. Aus PAc. Nadeln, F. 66° . — 1-[Dichloramino]-5-phenyltetrazol (nach V). IV ($R = C_6H_5$) in HOCl-Lsg. (hergestellt durch Einleiten von Cl in Dicarbonatlg.) suspendiert u. mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen. Erst klebrig, dann körnig, beim Aufstreichen auf Ton sehr heftig explodierend, auch beim Verreiben unter W. zerknisternd. Entsteht auch bei Einw. von frischem Chlorwasser auf IV u. geht beim Aufbewahren, selbst in wss. HOCl, allmählich in nachst. Verb. über. — 1,1'-Azo-5,5'-diphenyltetrazol (nach VI). Voriges mit Eiswasser gewaschen, in $10^\circ/ig$. KJ-Lsg. eingetragen, mit Thiosulfat entfärbt, Nd. mit W. gewaschen, getrocknet u. vorsichtig aus Aceton umkrystallisiert. Gelbliche Nadelchen, bei 141° verpuffend, bei schnellem Erhitzen unter Zertrümmerung des F.-Röhrchens explodierend, ebenso durch Schlag. Zerfällt beim Erhitzen in Eg., Bzl. oder Xylol unter N-Entw. — p-Toluyal-p-toluyldiazidchlorid (nach I), $C_8H_7N_2Cl$. Durch längeres Chlorieren von p-Toluyldiazin in CCl_4 bei 35° u. Verdampfen im Vakuum. Aus PAc. gelbe Blättchen, F. 96° . — 1-[p-Toluyldiazinamino]-5-p-tolyltetrazol (nach III), $C_{16}H_{15}N_5$. Durch ca. 10-std. Verrühren des vorigen mit N_3Na in sd. A. Aus A. Nadelchen, F. 176° . — 1-Amino-5-p-tolyltetrazol (nach IV), $C_8H_7N_5$. Durch Erhitzen des vorigen mit ca. $30^\circ/ig$. H_2SO_4 im W.-Dampfstrom oder durch 30-std. Kochen mit HCl im offenen Kolben. Nadeln, F. 141° . Mit alkoh. $AgNO_3$ u. NH_3 Nd., l. in mehr NH_3 u. HNO_3 . Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ Abspaltung von p-Tolunitril. Durch Erwärmen mit $NaNO_2$ in verd. Eg. Bldg. von 5-p-Tolyltetrazol, aus A. Nadelchen, F. 248° . — 1-[Dichloramino]-5-p-tolyltetrazol (nach V). Aus vorigem wie oben. Gleich der Phenylverb. — 1,1'-Azo-5,5'-di-p-tolyltetrazol (nach VI), $C_{16}H_{14}N_{10}$. Aus vorigem wie oben. Aus Aceton blaßgelbe Nadelchen, sonst wie die Phenylverb. Lieferte durch Verkothen in Eg. etwas 5-p-Tolyltetrazol. — Im folgenden sind die sich wiederholenden Formelziffern fort-

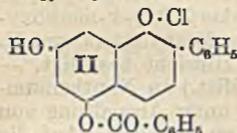
gelassen. — *o*-Chlorbenzal-*o*-chlorbenzhydrazidchlorid, $C_{14}H_9N_2Cl_3$. Durch Chlorieren von *o,o'*-Dichlorbenzalazin in CCl_4 bei 50° . Aus Aceton gelbstichige Tafelchen, F. 77° . — *1*-[*o*-Chlorbenzalamino]-5-[*o*-chlorphenyl]-tetrazol, $C_{14}H_9N_5Cl_2$. Wie oben (5 Stdn.). Aus A. fadenförmige Kryställchen, F. 140° . — *1*-Amino-5-[*o*-chlorphenyl]-tetrazol, $C_7H_5N_5Cl$. Voriges mit A. befeuchtet u. mit konz. HCl 10 Stdn. offen gekocht. Aus A. Blättchen, F. 173° , beständig gegen sd. 2-n. NaOH. Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ Nitrilgeruch. Mit $AgNO_3$ wie oben. — *Diacylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_2N_5Cl$. Mit h. Acetanhydrid; im Vakuum verdampft. Aus A. Säulchen, F. 106° . — *1*-[*D*-chloramino]-5-[*o*-chlorphenyl]-tetrazol, den obigen ähnlich. — *1,1'*-Azo-5,5'-di-[*o*-chlorphenyl]-tetrazol, weißes Krystallpulver, bei 122° explodierend, unverändert l. in konz. H_2SO_4 . Verkochen in Xylol ergab ein noch N-haltiges Prod. von F. 112° (Zers.). — 5-[*o*-Chlorphenyl]-tetrazol, $C_7H_5N_4Cl$. Obiges Amin aus A. + W. gefällt, Nitritlsg. u. konz. HCl zugegeben u. erwärmt. Aus A. Nadelchen, F. 177° (Zers.), l. in Alkalien u. Soda, unl. in Säuren. In wss. NH_4OH mit $AgNO_3$ Nd., l. in mehr NH_4OH .

p-Nitrobenzal-*p*-nitrobenzhydrazidchlorid, $C_{14}H_9O_4N_4Cl$. Durch Chlorieren von *p,p'*-Dinitrobenzalazin in Pentachloräthan + etwas J bis zur Lsg. u. Verdampfen im Vakuum. Nach Waschen mit Ä. aus Essigester gelbe Nadelchen, F. 164° . — *p*-Nitrobenzal-*p*-nitrobenzhydrazid (nach II), $C_{14}H_9O_4N_4$. Voriges mit N_3Na in A. bei 80° verrührt, Nd. abgesaugt, mit wenig h. A., dann h. W. gewaschen. Aus Aceton (kurz erhitzen!) gelbe Nadelchen, F. 244° (lebhaft Zers.). — *1*-[*p*-Nitrobenzalamino]-5-[*p*-nitrophenyl]-tetrazol, $C_{14}H_9O_4N_5$. Aus vorigem in sd. Eg. oder durch Verrühren des vorvorigen mit N_3Na in sd. Amylalkohol. Gelbliches Krystallpulver, F. 261° (Zers.). — *1*-Amino-5-[*p*-nitrophenyl]-tetrazol, $C_7H_5O_4N_5$. Voriges in konz. H_2SO_4 gel., in W. gegossen u. W.-Dampf durchgeleitet, so daß die Säure 30–40%ig blieb, nach 50 Stdn. mit w. W. verd., Filtrat von unveränderter Substanz (noch ca. $\frac{2}{3}$) verdampft, Rückstand mit k. W. gewaschen. Aus A. (Kohle) Nadeln, F. 154° . Mit $AgNO_3$ wie oben. Lieferte mit HNO_2 Nadeln von F. 222° , l. in Soda, wahrscheinlich 5-[*p*-Nitrophenyl]-tetrazol; dieses entstand auch durch Kochen des vorigen III mit $Ca(OCl)_2$ -Lsg. — *1*-[*B*-schwelamino]-5-[*p*-nitrophenyl]-tetrazol, $C_{14}H_{10}O_2N_6$. Durch Schütteln obiger schwefelsaurer Mutterlaugen mit Benzaldehyd. Aus Eg., F. 240° . — *m*-Nitrobenzal-*m*-nitrobenzhydrazidchlorid, $C_{14}H_9O_4N_4Cl$. Analog der *p*-Verb., aber in CCl_4 bei 60 – 70° . Aus Essigester gelbstichige Nadelchen, F. 144° . — *m*-Nitrobenzal-*m*-nitrobenzhydrazid-azid, $C_{14}H_9O_4N_7$. Wie oben, aber in Aceton-A. (1:3). Aus Essigester gelbe Nadelchen, F. 134° (Zers.). — *1*-[*m*-Nitrobenzalamino]-5-[*m*-nitrophenyl]-tetrazol, $C_{14}H_9O_4N_5$. Wie oben. Aus Essigester weißes Krystallpulver, F. 185° (Gasentw.). — *Anisalanishydrazidchlorid*, $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$. Aus Anisalazin in CCl_4 bei 40° . Aus Bzl. gelbstichiges Pulver, F. ca. 150° . — *Anisalanishydrazonhydrazid* (VII), $C_{15}H_{18}O_2N_4$. Durch 12-std. Schütteln des vorigen in Bzl. mit N_2H_4 -Hydrat. Aus A. Nadelchen u. Blättchen, F. 190 – 200° (Zers.). Reduziert sofort ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. Die HCl-Lsg. scheidet allmählich nachst. Verb. ab, während Anishydrazonhydrazid gel. bleibt. Bei vorsichtiger Einw. von HNO_2 entsteht II (R = *p*-Methoxyphenyl) u. aus diesem in sd. A. III (R = *p*-Methoxyphenyl) (beide vgl. l. c.). — *Dianisalanishydrazonhydrazid*, $C_{24}H_{24}O_3N_4$. Durch Erhitzen von VII in A. mit Anisaldehyd bis zur Lsg. u. Einengen. Nadelchen, F. 149° . In A. mit $AgNO_3$ u. etwas NH_4OH gelber Nd. (F. 145°). — *Benzanilidimidhydrazid* (VIII), $C_{13}H_{13}N_3$. In stark gekühlte u. gerührte Lsg. von Benzanilidimidchlorid in PAe. überschüssiges wasserfreies N_2H_4 getropft, Nd. abgesaugt, mit W. gewaschen, getrocknet u. mit Ä. ausgezogen, diese Lsg. verdunstet. Gelbliche Krystalle, F. 90° . Reduziert w. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. Liefert mit Benzaldehyd das *Benzylidenderiv.* (F. 126°), in eisk. verd. HCl mit KNO_3 *Diphenyltetrazol* (F. 145°). (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 1–17. 28/7. 1933. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

Közö Hayashi, *Spektrographische Untersuchungen über die Farbstoffe vom Benzopyryliumtypus*. I. Über die optischen Einflüsse der Substitutionen an der Seitenphenylgruppe. Bei der engen Verwandtschaft zwischen den von HATTORI (C. 1928. II. 1090. 1091) untersuchten Flavonen u. den Anthocyanidinen lag es nahe, die Anthocyanidine einer ähnlichen Unters. zu unterziehen, um die Konst.-Ermittlung der noch unbekannteren Anthocyanidine zu erleichtern u. Anhaltspunkte für die Aufklärung der komplizierten Beziehungen zwischen Farbstoffgeh. u. Farbigeit der Pflanzenorgane zu gewinnen. Genauere Messungen liegen bisher nur von SCHOU (C. 1928. I. 1144) vor; Zusammenhänge zwischen Absorption u. Konst. lassen sich aber daraus nicht ableiten. Infolge der mit der Gewinnung natürlicher Anthocyanidine verbundenen Schwierigkeiten beschränkt sich Vf. auf synthet. Verbb., die durch Kondensation von

2-Benzoylphloroglucinaldehyd (I) mit Acetophenon u. verschiedenen Oxy- u. Methoxyacetophenonen nach dem Verf. von ROBERTSON u. ROBINSON (C. 1928. II. 994) dargestellt wurden. Die so erhaltenen Verbb. tragen an der 5-Stellung $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$, an der 7-Stellung OH u. unterscheiden sich nur durch Zahl u. Art der Substituenten am Seitenphenylkern. Die durch diese Substituenten bewirkten Veränderungen der Absorptionsverhältnisse sind von geringerem Grad als bei den Flavonen. Die Spektren zeigen im allgemeinen je ein Absorptionsband im sichtbaren u. im ultravioletten Gebiet. Je geringer die Zahl der OH- u. OCH_3 -Substituenten ist, desto einfacher ist die Form der Kurve im Ultraviolett. Die Methoxyflavylumsalze zeigen meist ein kleines 1. Band mit einer für jede Verb. charakterist. Frequenz (2'-Methoxy- bei der Frequenz ca. 3300, 4'-Methoxy- ca. 3100 usw.); methoxylfreie Verbb. zeigen dieses Band kaum, so daß man es als spezif. für im Seitenkern methoxylierte Flavylumchloride ansehen kann. Die Methylendioxygruppe stimmt in ihrem opt. Einfluß mit 2 benachbarten OCH_3 - bzw. OH-Gruppen überein. Im sichtbaren Gebiet zeigt die Verb. mit unsubstituiertem Seitenphenyl ein Absorptionsmaximum bei der Frequenz 2200, das durch OH oder OCH_3 in 2', 3' oder 4' bathochrom nach 2100 verschoben wird. Die bathochrome Wrkg. von 2'- u. 3'-Substitution verhält sich gegen die der 4'-Substitution additiv, während merkwürdigerweise das Zusammenwirken von 2', 3'- u. 4'-Substituent keine weitere Verschiebung hervorbringt. Durch 5'-Substitution wird die bathochrome Wrkg. der 3',4'-Substitution nicht erhöht. Substitution in 2' u. 6' steigert den opt. Einfluß anderer Substituenten nicht weiter; dagegen zeigt 2',5'-Substitution den stärksten bathochromen Effekt. Die 5-ständige Benzoyloxygruppe scheint die Absorption im sichtbaren Gebiet nicht zu beeinflussen.

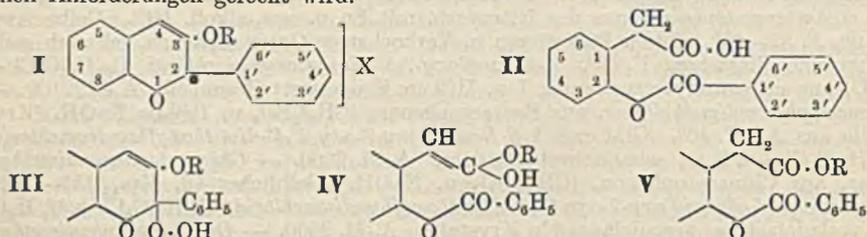
Versuche. Die Absorptionsspektren wurden in 0,06% HCl enthaltendem absol. A. bestimmt; Konz. der Lsgg. $\frac{1}{10000}$ Mol. Bei den einzelnen Verbb. ist nur die Frequenz des A.-M. (= Absorptionsmaximum) im sichtbaren Gebiet angegeben. *Phloroglucinaldehyd*, aus Phloroglucin mit wasserfreier HCN u. HCl in Ä.; man zers. das Iminhydrochlorid mit sd. W. Nadeln. *2-Benzoylphloroglucinaldehyd* (I), mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. KOH. Fast farblose Nadeln aus sehr verd. A., F. ca. 195°. — *5-Benzoyloxy-7-oxyflavylumchlorid* (*5-Benzoylchrysinidinchlorid*), $C_{22}H_{15}O_5Cl + \frac{1}{2} H_2O$ (II), aus I, Acetophenon u. HCl in Essigester. Gelblichbraun, A.-M. 2200. — *o-Oxyacetophenon* (gelbliches Öl) u. *p-Oxyacetophenon* (Nadeln aus W., F. 107°), aus Phenylacetat u. $AlCl_3$ bei 120°. *o-Acetoxyacetophenon*, aus o-Oxyacetophenon, Acetanhydrid u. etwas Pyridin auf dem Wasserbad. F. 89°. Gibt mit I u. HCl in Essigester *5-Benzoyloxy-7,2'-dioxylflavylumchlorid*, $C_{22}H_{16}O_5Cl + 2 H_2O$, braunroter Nd., A.-M. 2100. — *p-Acetoxyacetophenon*, aus p-Oxyacetophenon mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Krystalle, F. 54°. Daraus mit I u. HCl in Essigester *5-Benzoyloxy-7,4'-dioxylflavylumchlorid* (*5-Benzoylapigenidinchlorid*), $C_{22}H_{15}O_5Cl + H_2O$, rotbraune Krystalle, A.-M. 2100. — *o-Methoxyacetophenon*, aus o-Oxyacetophenon mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Schwach gelbes Öl, Kp.₁₀ 117—119°. Gibt mit I *5-Benzoyloxy-7-oxy-2'-methoxyflavylumchlorid*, $C_{22}H_{17}O_5Cl + 2 H_2O$, rote Nadeln. A.-M. 2100. — *p-Methoxyacetophenon*, aus der p-Oxyverb., $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Krystalle aus Ä., F. 35°. Liefert mit I *5-Benzoyloxy-7-oxy-4'-methoxyflavylumchlorid* (*5-Benzoylacetinidinchlorid*), $C_{23}H_{17}O_5Cl + H_2O$, gelbbraune Nadeln. A.-M. 2100. Daraus mit NH_3 -Gas *Acetinidinchlorid*, $C_{16}H_{13}O_4Cl$. — *m-Aminoacetophenon*, aus der Nitroverb. mit Sn u. ws.-alkoh. HCl. Gelbe Krystalle, F. 92—93°. Durch Diazotieren u. Verkochen *m-Oxyacetophenon*, schwach gelblichbraune Blättchen, F. 96°. *5-Benzoyloxy-7,3'-dioxylflavylumchlorid*, $C_{22}H_{15}O_5Cl + H_2O$, aus m-Acetoxyacetophenon, I u. HCl in Essigester. Braungelb, A.-M. 2100. — *Resacetophenondimethyläther*, aus Resacetophenon, $(CH_3)_2SO_4$ u. 10%/ig. NaOH. Krystalle aus A., F. 40°. Gibt mit I *5-Benzoyloxy-7-oxy-2',4'-dimethoxyflavylumchlorid*, $C_{24}H_{19}O_6Cl + 2 H_2O$, scharlachrote Nadeln. A.-M. 2000. — *Chinacetophenondimethyläther*, aus Chinacetophenon, $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Gelbliches Öl, Kp.₁₃ 159—162°. Gibt mit I *5-Benzoyloxy-7-oxy-2',5'-dimethoxyflavylumchlorid*, $C_{24}H_{19}O_6Cl + \frac{1}{2} H_2O$, schokoladefarbige, metallglänzende Krystalle. A.-M. 2000. — *Orcacetophenondimethyläther*, durch Methylieren von Orcin mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH u. Umsetzen des Prod. mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$. Krystalle, F. ca. 85°, Kp.₁₅ 150—165°. Liefert mit I *5-Benzoyloxy-7-oxy-2',6'-dimethoxy-4'-methylflavylumchlorid*, $C_{25}H_{21}O_6Cl + \frac{1}{2} H_2O$, braungelbe Krystalle, A.-M. 2100. — *Acetopiperon*, durch Kondensation von Piperonylsäurechlorid mit Na-Acetessigester u. Erhitzen des entstandenen Methylendioxy-



XV. 2.

benzoylessigesters mit 25%ig. H_2SO_4 . Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 82—83°, Kp.₁₄ 130 bis 135°. Liefert mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-3',4'-methylendioxyflavylumchlorid, $C_{23}H_{15}O_8Cl + \frac{1}{2} H_2O$, rotbraune Krystalle. A.-M. 2000. — Gallacetophenontrimethyläther, aus Gallacetophenon, $(CH_3)_3SO_4$ u. KOH. Schwach gelbliches Öl, Kp.₁₄ 172 bis 172,5°. Liefert mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-2',3',4'-trimethoxyflavylumchlorid, $C_{25}H_{21}O_8Cl + H_2O$, braunrot, amorph, A.-M. 2100. — 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, durch Erhitzen von O-Trimethylgallussäuremethylester (F. 82°) mit Essigester u. Na-Draht auf dem Wasserbad u. Zers. des entstandenen Trimethoxybenzoylessigesters mit 25%ig. H_2SO_4 . Nadeln, F. 72°, Kp.₅ 160°. Liefert mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-3',4',5'-trimethoxyflavylumchlorid, $C_{25}H_{21}O_8Cl + 2 H_2O$, tief violettrote Krystalle, A.-M. 2000. — 2,4,5-Trimethoxyacetophenon, aus Oxyhydrochinontrimethyläther, $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$. Nadeln aus verd. A., F. 102°. Gibt mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-2',4',5'-trimethoxyflavylumchlorid, $C_{25}H_{21}O_8Cl + 2 H_2O$, tief rotviolette Krystalle, A.-M. 1900. — Phloracetophenontrimethyläther, Prismen, F. 91°. Gibt mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-2',4',6'-trimethoxyflavylumchlorid, $C_{25}H_{21}O_8Cl + H_2O$, gelblichbraun, A.-M. 2100. — 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol, F. 47°. Daraus mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ 2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon, Prismen aus verd. A., F. 54°, das mit I 5-Benzoyloxy-7-oxy-2',3',4',6'-tetramethoxyflavylumchlorid, $C_{26}H_{23}O_8Cl + \frac{1}{2} H_2O$ liefert. Schokoladefarbig, A.-M. 2100. (Acta phytochim. 7. 117—41. Mai 1933. Tokio, Botan. Inst. d. Univ. [Orig.: deutsch].) OSTERTAG.

W. Dilthey und W. Höschen, Zur Kenntniss der Oxydation von Pyreniumsalzen. (Über Pyreniumsalze. XX.) (XIX. vgl. C. 1931. II. 2740.) Die in der XVIII. Mitt. (C. 1931. II. 1859) beschriebenen Oxydationsverss. wurden auf Flaveniumsalze vom Typus I (R = H bzw. CH_3) ausgedehnt. Die Perchlorate I (R = H u. CH_3) werden durch H_2O_2 leicht u. glatt zur o-[Benzoyloxy]-phenylessigsäure (II) oxydiert, woraus folgt, daß der aus I (R = CH_3) eigentlich zu erwartende Methylester von II im Verlauf der Rk. verseift wird. Ein OH in Stellung 7 beeinflußt den Oxydationsvorgang nicht nachteilig, denn das 7-Oxyderiv. des Perchlorats I (R = CH_3) liefert ziemlich glatt das 4-Oxyderiv. von II, d. h. wieder unter Verseifung des zu erwartenden Methylesters. Ersetzt man aber die $HClO_4$ durch Pikrinsäure, der die verseifende Wrkg. fehlt, so kann man das 3-ständige OCH_3 unversehrt erhalten. Z. B. liefert das 7-Oxy-4'-methoxyderiv. des Pikrats I (R = CH_3) das 4-Oxy-4'-methoxyderiv. des Methylesters von II. Die früheren Resultate (XVIII. Mitt.) werden somit in jeder Hinsicht bestätigt. — Auch der Rk.-Verlauf ließ sich klarstellen. Wie früher (XIX. Mitt.) an Xantheniumperchloraten festgestellt wurde, führt die erste Oxydationsstufe unter Abspaltung von $HClO_4$ zu einem Peroxyd, welches sich sodann in das Oxyketon umlagert. Auf die Salze I übertragen, ergäben sich als (nicht faßbare) erste Stufe die Peroxyde III, welche sich in IV umlagern (intramolekulare Disproportionierung); die Enole IV tautomerisieren sich dann zu den allein faßbaren Ketoformen V. Der Rk.-Verlauf beweist, daß die Doppelbindung in den Salzen in der 3,4-Stellung u. das heteropolare C[•]-Atom das 2-ständige sein muß. Bei heteropolarem 4-C-Atom könnte kein Phenylessigsäurederiv. entstehen. Mit dem Sitz des positiven Pols am 2-C-Atom steht auch die Nitrierung des Flaveniumperchlorats zum 3'-Nitroderiv. (Le FÈVRE, C. 1930. I. 834) im Einklang. Mit keiner der bisher für die Benzopyreniumsalze vorgeschlagenen Formeln läßt sich die Oxydation zu o-Oxyphenylessigsäure erklären, während die 2-Carbeniumformel allen Anforderungen gerecht wird.

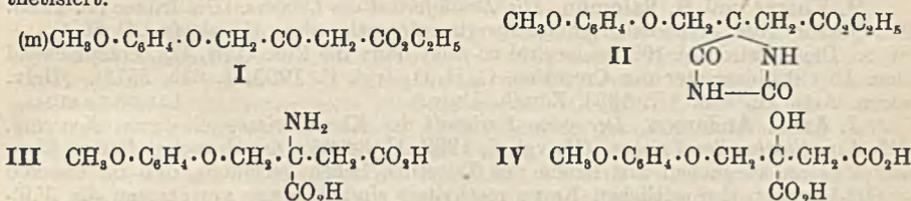


Versuche. 3-Methoxyflaveniumperchlorat (nach I). Aus dem Chlorid (PRATT u. ROBINSON, C. 1923. III. 59), welches auch durch direkte HCl -Kondensation von Salicylaldehyd u. ω -Methoxyacetophenon erhältlich ist, u. 70%ig. $HClO_4$. Gelbe Nadeln, F. 195—196°. — 3-Methoxy-2-phenylbenzopyranolmethyläther, $C_{17}H_{16}O_3$. Aus vorigem glatt mit CH_3OH . F. 117—118°. Analog der Äthyläther, $C_{18}H_{18}O_3$, Blättchen,

F. 126°. — *o*-[Benzoyloxy]-phenylessigsäure (II), $C_{15}H_{12}O_4$. 5 g obigen Perchlorats in 20 ccm Eg. suspendiert, unter Eiskühlung mit 7 ccm Perhydrol versetzt, nach 24 Stdn. mit W. gefällt, teilweise erstarrtes Prod. aus $CH_3OH + W.$ umgefällt u. abgepreßt. Aus Bzl.-Lg. oder verd. Eg. (Kohle) seidige Nadelchen, F. 142°, unverändert l. in k. Alkalien u. Carbonaten, durch Kochen schnell zu Benzoesäure u. *o*-Oxyphenylessigsäure (F. 142—143°) verseift. Letztere gibt, im Gegensatz zu II, mit k. wss. $FeCl_3$ -Lsg. Färbung u. schmeckt deutlich sauer. — 3-Oxyflaveniumperchlorat (nach I), $C_{15}H_{11}O_6Cl$. Durch HCl-Kondensation von Salicylaldehyd u. ω -Acetoxyacetophenon in Eg. u. Fällen mit 70%ig. $HClO_4$. F. 226—227° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. gelb, schwach bläulich fluoreszierend. Lieferte, wie oben oxydiert, II. — 3-Methoxy-7-oxyflaveniumperchlorat (nach I), $C_{16}H_{13}O_7Cl$. Aus dem Chlorid (l. c.) mit $HClO_4$. F. 245—246°. — 2-[Benzoyloxy]-4-oxyphenylessigsäure (nach II), $C_{15}H_{12}O_5$. Aus vorigem wie oben (2 Tage); mit W. ölige Prodd. gefällt, Mutterlauge ausgeäthert. Aus Aceton-Lg., dann PAc. gelbliche Nadeln, F. 186—187°. — 3,4'-Dimethoxy-7-oxyflaveniumpikrat (nach I), $C_{23}H_{17}O_{11}N_3$. Aus dem Chlorid (l. c.) mit Pikrinsäure. Orangerote Krystalle, F. 249°. — 2-[Anisoyloxy]-4-oxyphenylessigsäuremethylester, $C_{17}H_{16}O_6$. Aus vorigem wie oben (2 Tage). Aus Toluol-Lg. Krystalle, F. 112—113°. Wird durch sd. 0,5-n. NaOH verseift. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 42—50. 28/7. 1933. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

M. Dziołoński und J. Moszew, Über eine neue Methode der Darstellung von Verbindungen der Chinolingruppe. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. 1932. 383—95. — C. 1932. II. 3401.) SCHÖNFELD.

P. Pfeiffer und H. Hoyer, Phenoxycitramalsäuren. 13. Mitt. zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage. (12. vgl. C. 1933. II. 716.) Für die Synthese der Brasilinsäure mußte zunächst die schon früher (C. 1929. I. 2888) dargestellte γ -[3-Methoxyphenoxy]-citramalsäure (IV) bequemer zugänglich gemacht werden, was wie folgt gelang: Der l. c. beschriebene Ester I, dessen Darst. erheblich verbessert werden konnte, wurde mit KCN u. $(NH_4)_2CO_3$ unter CO_2 -Druck in das Hydantoinderiv. II übergeführt u. dieses mittels KOH zur Aminosäure III aufgespalten, welche mit HNO_2 recht glatt die Oxysäure IV lieferte. Ganz analog wurde die γ -Phenoxycitramalsäure selbst synthetisiert.



Versuche. [3-Methoxyphenoxy]-acetamid, $C_9H_{11}O_3N$. Nitril (m) $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ in 50%ig. A. mit KCN u. $(NH_4)_2CO_3$ unter CO_2 -Druck 5 Stdn. auf 80—90° erwärmen, mit HCl ansäuern u. stehen lassen. Aus W. Krystalle, F. 110°. Wird durch NaOH zur Säure verseift. — γ -[3-Methoxyphenoxy]-acetessigester (I). 70 g [3-Methoxyphenoxy]-essigester, 20,8 g Chloressigester u. 22 g Zn-Flitter bis zur stürm. Rk. erhitzen, weitere 20,5 g Chloressigester einfließen lassen, mit eisk. verd. H_2SO_4 zers., ausäthern, diese Lsg. mit eisk. 10%ig. KOH ausziehen, daraus I mit Säure u. Ä. isolieren. — 5-[3'-Methoxyphenoxy-methyl]-hydantoin-5-essigsäureäthylester (II), $C_{15}H_{13}O_6N_2$. 37 g rohen I, 11 g KCN, 25 g $(NH_4)_2CO_3$ u. 200 ccm 50%ig. A. in Autoklaven geben, mit CO_2 von 10 at Druck füllen, 5 Stdn. auf 80—90° erwärmen, mit HCl ansäuern, ausäthern, mit Soda, verd. H_2SO_4 u. W. waschen usw. Aus verd. A. Krystalle, F. 133—134°, l. in NaOH. — 5-[3'-Methoxyphenoxy-methyl]-hydantoin-5-acetamid, $C_{13}H_{15}O_5N_3$. II in eisgekühltes konz. wss. NH_4OH eintragen, nach 12 Stdn. mit Säure fällen. Aus Dioxan + Ä. Tafelchen, F. 203—204°. — α -[3-Methoxyphenoxy-methyl]-asparaginsäure (III), $C_{12}H_{15}O_6N$. II mit 25%ig. KOH kochen, bis annähernd die berechnete NH_3 -Menge abgespalten ist (ca. 18 Stdn.), mit HCl ansäuern u. verdampfen, Rückstand erschöpfend mit absol. A. ausziehen u. wieder verdampfen. Rückstand liefert mit sd. Barytlauge das Ba-Salz, $C_{12}H_{13}O_6NBa \cdot H_2O$, aus viel W. drusige Kryställchen. Dieses mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 kochen, Filtrat verdampfen. Weißes Pulver, bei 153° sinternd, F. ca. 170° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. farblos, später kirschrot. — γ -[3-Methoxyphenoxy]-citramalsäure (IV), $C_{12}H_{14}O_7$. Lsg. von III in n. HCl unter Eiskühlung mit konz. $NaNO_2$ -Lsg. versetzen, bis zur

beendeten Gasentw. erwärmen u. ausäthern. Öl liefert in sd. W. mit der berechneten Barytmenge das *Ba-Salz*, $C_{12}H_{12}O_7Ba$, H_2O , durch Lösen in viel h. W. u. starkes Einengen Krystalle, welche sich in w. konz. H_2SO_4 tief blautrot, dann sofort blaugrün lösen. Daraus mit überschüssiger H_2SO_4 u. Ä. die Säure als dicker Sirup. — 5-[*Phenoxy-methyl*]-*hydantoin-5-essigsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$, H_2O . Aus rohem γ -Phenoxyacetessigester (Darst. vgl. l. c.) analog II. Aus 80%_{ig}. A. Prismen, bei 120° wasserfrei, F. 157—158°, fast unl. in Ä., W. u. Soda, l. in NaOH. — *Freie Säure*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$. Vorigen mit 0,1-n. KOH kurz erwärmen, mit HCl ansäuern. Aus W. Krystalle, F. 238 bis 239°. — α -[*Phenoxy-methyl*]-*asparaginsäure*, $C_{11}H_{13}O_6N$. Aus obigem Ester analog III; nach Auskochen mit absol. A. Rückstand mit W. versetzen, ungel. Teil zusammen mit dem A.-Rückstand aus W. umkrystallisieren. Prismen, F. 230—240° (Zers.), zl. in h. W., ll. in HCl. H_2SO_4 -Lsg. beim Erwärmen kirschrot. *Ba-Salz*, $C_{11}H_{11}O_6NBa$, H_2O , aus W. Blättchen. — γ -*Phenoxy-citramalsäure*, $C_{11}H_{12}O_6$. Aus voriger analog IV. Farblos, krystallin, F. 173—174°, l. in W., A., Aceton, fast unl. in Chlf., Bzl. H_2SO_4 -Lsg. beim Erwärmen kirschrot. *Ba-Salz*, $C_{11}H_{10}O_6Ba$, H_2O , aus W. Nadeln. — *Dimethylester*, $C_{13}H_{16}O_6$. Vorige in CH_3OH mit HCl sättigen, 1 Stde. erwärmen, in W. gießen, ausäthern usw. Aus CH_3OH Prismen, F. 67—68°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 69—80. 28/7. 1933. Bonn, Univ.)

LINDENBAUM.

E. Léger, *Über die Spaltung der Aloine*. (Vgl. C. 1931. I. 2062.) Die Formel $C_{20}H_{20}O_8$ für Aloin nach ROSENTHALER (C. 1932. I. 3184) steht im Widerspruch zu der des Vfs., $C_{20}H_{18}O_9$. Bei der ROSENTHALERSchen Spaltung kann Oxydation eines vorgebildeten Anthranols zu Emodin oder wahrscheinlicher Red. eines vorgebildeten Emodins zu Anthranol (als Nebenrk.) im Verlaufe der Spaltung stattgefunden haben. Der auf dem Vergleich mit der Unreduzierbarkeit des 1,8-Dioxyanthrachinons (Chrysozins) im gleichen Medium gestützte Einwand ROSENTHALERS wird nicht als begründet angesehen; die Rk. könnte am Aloin selbst vor der Spaltung erfolgen. ROSENTHALERS Formel, entsprechend 61,85% C, stimmt auch nicht mit 16 Analysen des Vfs. u. a. überein, die 59,30—59,97% C ergaben. Demnach wird die höhere Oxydationsstufe, $C_{20}H_{18}O_9$, des Vfs. für die richtigere Formel des ursprünglichen Aloins gehalten. (J. Pharm. Chim. [8] 18. (125). 25—26. 1/7. 1933.)

DEGNER.

P. Karrer und H. Salomon, *Die Bruttoformel des Crocins*. Die früher (C. 1928. I. 2839) für Crocin gefundenen Analysenwerte entsprechen dem *Monohydrat*, $C_{44}H_{44}O_{24} + H_2O$. Dieses wird bei 100° wasserfrei u. zeigt dann die Zus. $C_{44}H_{44}O_{24}$, entsprechend dem Digentiobioseester des Crocetins, $C_{20}H_{24}O_4$ (vgl. C. 1933. I. 615. 3573). (Helv. chim. Acta 16. 643. 1/7. 1933. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

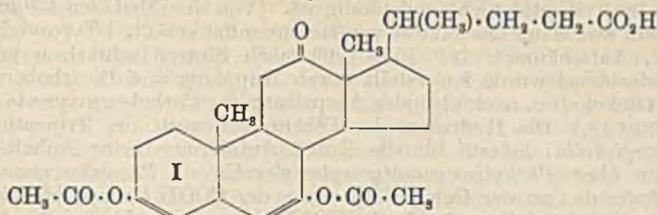
J. Ansel Anderson, *Der gelbe Farbstoff des Kaphlweizens, Triticum dicoccum*. III. *Konstitution des Tricins*. (II. vgl. C. 1932. II. 3899.) Die schwachen färber. Eig. des *Tricins*, verglichen mit denen des *Tricetins*, ließen vermuten, daß im ersten 2 OH-Gruppen des seitlichen Kerns methyliert sind, u. zwar am ehesten die 3',5'-ständigen, weil der Kern der Syringasäure in Naturstoffen häufig angetroffen wird. Die Hydrolyse des *Tricins* mit KOH in 50%_{ig}. A. gab kein völlig eindeutiges Resultat. Daher wurde das früher (II. Mitt.) synthetisierte 5,7-Dioxy-3',4',5'-trimethoxyflavon mit konz. H_2SO_4 behandelt, wodurch 1 OCH_3 entmethylt wurde; das erhaltene Prod. war mit *Tricin* ident. Daß letzteres tatsächlich der *Tricetin-3',5'-dimethyläther* ist, konnte schließlich durch die Kalischmelze (200—210°, 5 Min.) bewiesen werden, denn als Spaltprod. wurden *Phloroglucin* u. *Syringasäure* [aus W. seidige Nadeln, F. (korr.) 210—211°] erhalten.

Versuche. 5,7,4'-*Trioxy-3',5'-dimethoxyflavon* (*Tricin*), $C_{17}H_{14}O_8$. 3 g 5,7-Dioxy-3',4',5'-trimethoxyflavon mit 4,5 ccm 96—98%_{ig}. H_2SO_4 6 Stdn. auf 60° erwärmt, in W. gegossen, erwärmt usw. Aus verd. Eg. hellgelbe Nadelbüschel, F. (korr.) 291 bis 292°. Auch das Naturprod. konnte durch vorsichtige Verseifung des Acetylderiv. auf diesen F. gebracht werden. Lsgg. in konz. H_2SO_4 u. verd. NaOH gelb. In A. mit Spur $FeCl_3$ rötlichbraun, mit mehr dunkelolivbraun. Mit alkoh. Pb-Acetat gelber, mit alkoh. K-Acetat hellgelber Nd. Versetzt man eine h. konz. Lsg. in Eg. mit Spur konz. H_2SO_4 u. kühlt ab, so fallen orangene Nadelchen des Oxoniumsalzes aus. Färbungen auf gebeizter Wolle wie beim Naturprod. (I. Mitt.). — 5,7,4'-*Triacetoxo-3',5'-dimethoxyflavon*, $C_{23}H_{20}O_{10}$. Mit sd. Acetanhydrid u. Spur Pyridin. Aus Acetanhydrid, dann A.-Eg. Nadeln, F. (korr.) 251—254°. (Canad. J. Res. 9. 80—83. Juli 1933. Ottawa [Canada], National Res. Lab.)

LINDENBAUM.

St. Minovici und M. Vangelovici, *Gallensäuren*. III. Mitt. *Über die Enolisierung von Dehydrocholsäure und Untersuchungen über die Struktur dieser Säure*. (II. vgl.

C. 1932. I. 397.) Vff. stellen fest, daß sich die Kerne der *Dehydrocholsäure* wie andere hydroaromat. Kerne verhalten. Folglich enthält auch Cholesterol, das in Derivv. der Cholsäure übergeführt werden kann, solche Kerne mit Terpencharakter. Begründet wird diese Annahme durch Isolierung eines *Diacetylderiv.* u. wahrscheinlich auch eines *Dibenzoylderiv.* einer *Dienolform der Dehydrocholsäure* durch Einw. von wasserfreiem



Na-Acetat u. Acetanhydrid auf *Dehydrocholsäure*. — Nach einem geschichtlichen Überblick über die bisherigen Unters. der *Dehydrocholsäure* stellen Vff. durch vorsichtige Anwendung der KNOEVENAGELschen Rk. (Kondensation von Aldehyden mit Malonester in Ggw. von Piperidin) in der Kälte auf *Dehydrocholsäure*, die negativ verläuft, fest, daß in der Säure keine Aldehydgruppe vorhanden ist, daß die Säure also 3 Ketongruppen enthalten muß. — *Dehydrocholsäure* wird nach Zusatz von pulverisiertem wasserfreiem Na-Acetat u. Acetanhydrid auf dem Ölbad erhitzt, zuerst 6—7 Stdn. auf 150—160°, dann etwa 4 Stdn. auf 170—175°. Das gereinigte Rk.-Prod., ein mikrokristallines, schwach bitteres Pulver, schmolz bei 201°. Es lieferte bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali reine *Dehydrocholsäure* (F. 238,5°), aus der der *Methylester* (F. 242°) erhalten wurde. Für die *Diacetylverb. der Dienolform der Dehydrocholsäure*, C₂₈H₃₈O₇ (Fehler im Original, d. Ref.), nehmen Vff. als am wahrscheinlichsten die Formel I an. Die bei der Einw. von Benzoylchlorid auf *Dehydrocholsäure* erhaltenen Resultate waren nicht ganz eindeutig. Das erhaltene Prod., wahrscheinlich das *Dibenzoylderiv. der Dienolform der Dehydrocholsäure*, C₃₈H₄₂O₇, schmolz bei 115°. (Bul. Soc. Chim. Romania 14. 171—78. 1932. Bukarest, Univ.) FIEDLER.

Emil Abderhalden und Alfred Bahn, *Isolierung von Tyrosylserylprolyltyrosin beim stufenweisen Abbau von Seidenfibroin (Bombyx mori)*. Beim stufenweisen Abbau von Seidenfibroin mit n. NaOH waren bereits die Polypeptide *Glycylserylprolyltyrosylprolin* u. *Serylprolyltyrosylprolin* erhalten worden (C. 1933. I. 3093). Ein weiteres Tetrapeptid *Tyrosylserylprolyltyrosin* wurde nunmehr erhalten, indem 1 kg Seidenfibroin 40 Stdn. mit n. NaOH behandelt wurde. Mit Phosphorwolframsäure wurden 250 g Nd. erhalten, die zum Teil mit Amylalkohol-Ä. von Phosphorwolframsäure befreit wurden, u. 20—22 g Rohprod. lieferten. Dieses wurde aus 5%ig. schwefelsaurer Lsg. mit einer 5%ig. Mercurisulfatlsg. erschöpfend gefällt (70—80 Stdn.). Die beiden oben genannten Polypeptide werden dabei nicht mitgefällt. Das aus dem Nd. regenerierte Prod. konnte durch nochmalige fraktionierte Fällung mit Mercurisulfat in einen tryptophanhaltigen Anteil A u. eine andere Fraktion B zerlegt werden. B hatte ein Verhältnis von NH₂-N : N = 1 : 4,3 u. 4,5. Dieser Anteil B lieferte das Tetrapeptid, dessen Konst. als Tyrosylserylprolyltyrosin bewiesen werden konnte. — Bei der Benzoylierung wurde erhalten ein *Tetrabenzoyltyrosylserylprolyltyrosin* C₆₄H₄₈O₁₂N₄. Bei einem weiteren Benzoylierungsvers. gelangten nur 3 Benzoylgruppen zur Bindung an das Tetrapeptid. Wie aus Titrationen u. Mol.-Gew.-Bestst. hervorgeht, war die zum Baustein Serin gehörige OH-Gruppe in diesem Vers. nicht substituiert worden, was in Einklang mit der allgemeinen Beobachtung steht, daß Benzoylgruppen am Serinhydroxyl sehr locker gebunden sind, während sie am Tyrosin-OH bereits erheblich fester sitzen (ABDERHALDEN u. BROICH, C. 1933. II. 1175). — Abbaoverss. wurden an dem Polypeptid (angewandt 3,5 g) zunächst mit Trypsin vorgenommen. Mit verd. NH₃ wurde auf pH 8,4 eingestellt u. der Verlauf der Spaltung durch Bestst. der NH₂-Werte verfolgt. Die Hydrolyse betrug nach 48 Stdn. 43%, nach 80 Stdn. 83% u. nach 120 Stdn. 104%; nach jeder Best.-Zeit wurde nochmals Ferment zugesetzt. Beim Eindampfen der Lsg. kristallisierte Tyrosin aus (0,5 g). Aus der Mutterlauge konnte durch Fällung mit Mercurisulfat ein amorphes Tripeptid (2,3 g) als zweites Bruchstück der Fermenthydrolyse gewonnen werden; das erhaltene Prod. zeigte positive Biuret-, Ninhydrin- u. MILON-Rk. Aus der Mutterlauge des Tripeptids wurde ferner ein Dipeptid, u. zwar *Serylprolin* (0,35 g), gewonnen. 0,35 g des Tripeptids wurden

7 Stdn. mit 25 vol.-%ig. H_2SO_4 total hydrolysiert u. die Lsg. mit Baryt von der H_2SO_4 befreit. Tyrosin, Serin u. Prolin erwiesen sich als die vorhandenen Bausteine. Da nun bekannt ist, daß Polypeptide, die ein endständiges Tyrosin aufweisen, mit HOPKINS Reagens fällbar sind, das durch Trypsinabbau des Tetrapeptids aus Seide erhaltene Tripeptid jedoch mit diesem Reagens keine Fällung zeigte, ist es wahrscheinlich, daß das Tyrosin im Tripeptid nicht endständig ist. (Von den Modellen *l*-Tyrosylglycin u. Glycyl-*l*-tyrosin wurde nur das letztere von Mercurisulfat gefällt. *l*-Tyrosylglycin $[\alpha]_D^{20} = +69,66^\circ$, F. Aufschäumen bei 150—170°, nach Sintern schmelzen bei 255—265° unter Braunfärbung] wurde hergestellt durch Kupplung von Dicarboxybenzoxetyltyrosylchlorid mit Glykokoll u. nachfolgender Abspaltung der Carboxybenzoxylreste nach BERGMANN u. ZERVAS.) Die Hydrolyse der Dibenzolsulfatverb. des Tripeptids (*Dibenzolsulfotyrosylserylprolin*) lieferte für die Konst.-Aufklärung keine Anhaltspunkte. Es wurde daher über *Phenylisocyanatylserylserylprolin* u. *Phenylisocyanatylserylserylmethylsylester* das an der freien NH_2 - sowie der $COOH$ -Gruppe blockierte *Phenylisocyanatylserylserylserylprolylbenzylamin* $C_{31}H_{35}O_6N_5$ hergestellt, das bei der 4-std. Hydrolyse mit 10 vol.-%ig. H_2SO_4 auf dem sd. Wasserbade in *Serylprolylbenzylamin* $C_{15}H_{21}O_3N_3$ u. *Phenylloxylbenzylhydantoin* (*Phenylisocyanatyltyrosinanhydrid*) aufgespalten wurde. Zur Vervollständigung des Bildes der Konst.-Aufklärung wurde ein Teil des Tripeptids dann noch einmal mit Trypsin behandelt, wobei nach 7-tägiger Fermentwrkg. nur geringe Mengen Serylprolin beobachtet wurden, während das Tripeptid in der Hauptsache unangegriffen blieb. Damit ist das Auftreten von Serylprolin bei der Hydrolyse des ursprünglichen Tetrapeptids aufgeklärt, es entsteht nebenher durch teilweisen Weiterabbau des primär gebildeten Tripeptids. — Aus den Verss. geht hervor, daß das Tetrapeptid zunächst in ein Tripeptid + Tyrosin zerfällt. Das Tripeptid erwies sich seinerseits nach den Ergebnissen der damit angestellten Verss., besonders der Spaltung von Phenylisocyanatylserylserylprolylbenzylamin, als Tyrosylserylprolin, das außerdem für sich mit Trypsin in Tyrosin + Serylprolin in geringem Umfang gespalten wird. Die Konst. des Ausgangsprod. aus Seide, der Fraktion B, ist somit eindeutig als Tyrosylserylprolyltyrosin bewiesen worden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 72—81. 31/7. 1933. Halle a. S., Physiol. Inst. Univ.) HEYNS.

C. Trogus und K. Hess, Zur Kenntnis der natürlichen Seiden und ihres Verhaltens gegen Säuren und Basen. (Röntgenographische Untersuchung an Eiweißstoffen. I.) Vff. untersuchen röntgenograph. eine große Zahl von Seidenmustern, die folgenden 5 Typen angehören: *Zuchtseiden*, *Wildseiden*, *Nesterseiden*, *Spinnenseide* u. *Muschelseide*. Mit Ausnahme von *Muschelseide* (DEBYE-SCHERRER-Diagramm), geben alle übrigen Seiden Faserdiagramme, die sich den ersten 4 Typen zuordnen lassen. Da beim Vergleich dieser 4 Diagramme zwar wesentliche Interferenzen übereinstimmen, andere jedoch nicht, scheint die Annahme wahrscheinlich, daß alle Seidenarten aus mindestens 2 verschiedenen Krystallitarten aufgebaut sind, von denen die eine bei allen Seiden ident. ist, während die 2. bei den verschiedenen Seidentypen verschieden wäre. — Das Verh. der Seide gegen chem. Einw. zeigt große Ähnlichkeit mit dem der Cellulosefaser. Seide besitzt eine größere Geschlossenheit des Micells gegen eindringende Reagentien, als es nach den geläufigen Vorstellungen zu erwarten wäre. Die chem. Vorgänge von Seidenfibrin im Faserverband erstrecken sich für einen großen Konz.-Bereich nur auf die Faseranteile, die zwischen den Krystalliten u. an der Oberfläche der Krystallite liegen, denn nach längerem Lagern von Seidenfibrinfasern in Säuren (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $HCOOH$) u. Basen ($NaOH$) niedriger u. mittlerer Konz. wird keine Änderung des Röntgenogramms beobachtet. Geringe Verunschärfung der Hauptinterferenzen tritt mit HNO_3 oder H_2SO_4 erst von ca. 25 Gew.-% auf, wobei gleichzeitig die Intensität der äquatorialen Interferenz A_2 abnimmt, ohne entsprechende Änderung der Hauptinterferenzen, was Vff. zu der Annahme zweier krystalliner Substanzen im Seidenfibrin führt (vgl. oben). Mit 85%ig. $HCOOH$ beginnt der Seidenfaden zu quellen. Mit steigender Säurekonz. verschwinden die Interferenzen unter gleichzeitiger Verbreiterung immer mehr u. sind bei 98% völlig verschwunden. Im Gegensatz zu Cellulose konnten Rkk., die von der Micelloberfläche unter Erhaltung des Faserverbandes u. des Krystallitbaues netzebenenweise in das Micellinnere fortschreiten, nicht beobachtet werden. Bei längerdauernder Einw. der konzentrierten Reagentien zerfallen die Fibrinfasern zu Bruchstücken, die noch die Interferenzen des Ausgangsmaterials zeigen. — Werden Seidenfibrinfasern in 50%ig. wss. Harnstofflsg. eingetaucht (äußerlich keine Änderung) u., im KEESOM-Röhrchen eingeschmolzen, feucht aufgenommen, so zeigen sie neben den unveränderten Inter-

ferenzen des Seidenfibroins ein Faserdiagramm des Harnstoffs, dessen Faserachse mit der des Seidenfibroins zusammenfällt. Dabei entspricht die Faserachse des eingelagerten Harnstoffs (gef. 4,68 Å) der c-Achse des Harnstoffkrystals, auf der von MARK u. WEISSENBERG ein Identitätsabstand von 4,77 Å angegeben wurde. Da auf der Einzelfaser u. M. keine Kryställchen zu erkennen sind, dürfte für den Harnstoff nur gerichtete Einlagerung im Faserinnern in Frage kommen. (Biochem. Z. 260. 376—94. 5/5. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) DZIENGEL.

Kurt Hess und Carl Trogus, *Beitrag zur Kenntnis von Gelatine. Röntgenographische Untersuchung an Eiweißstoffen. II.* Während bei senkrechter Durchstrahlung der Gelatinefolie mit Röntgenstrahlen nur DEBYE-SCHERRER-Diagramme beobachtet werden, zeigen Vff., daß in beliebigen Richtungen senkrecht dazu durchstrahlte Folien immer ein gut ausgebildetes Faserdiagramm geben, das dem bei gedehnter Gelatine von KATZ u. GERNGROSZ beobachteten entspricht. Gelatine besitzt also eine Faserstruktur, bei der die Faserachse (u. ebenso die Krystallrichtung) senkrecht zur Folienebene steht. Der Dehnungsvorgang bei Gelatinefilmen wird von Vff. so erklärt, daß die auf der Folienebene senkrecht stehende Krystallitachse des Kollagenmicells beim starken Dehnen (400%) um 90° gekippt wird u. dann mit der Dehnungsrichtung zusammenfällt. — Ein mit dem Faserdiagramm der Gelatine übereinstimmendes Diagramm zeigen ungezwirnte Därme, Hauenblase u. Leder. Die Hauenblasenwand wurde sowohl parallel, als auch senkrecht durchstrahlt. Bei senkrechter Durchstrahlung wurde meist ein Faserdiagramm beobachtet, bei dem die Faserachse schräg zum Röntgenstrahl steht. Bei Durchstrahlung parallel zur Oberfläche wird meist ein aufrechtes Faserdiagramm beobachtet. Bei allen untersuchten Präparaten handelt es sich um Diagramme mit verhältnismäßig unscharfen Interferenzen. Die sich hieraus ergebenden Folgerungen werden diskutiert. (Biochem. Z. 262. 131—36. 12/6. 1933.) DZIENGEL.

Jane Dick Meyer, *The higher alcohols and their physical constants.* Baltimore: Johns Hopkins Press 1933. (14 S.) 8^o. pap., 155.

E. Biochemie.

J. von Uexküll, *Biologie oder Physiologie.* Beide Wissensgebiete werden voneinander getrennt durch die Begriffsbest.: „*Biologie* behandelt die Lebewesen als *Subjekte*, die *Physiologie* behandelt sie als *Objekte*“. Aus dem Verhältnis des Subjekts zur Umwelt u. dem jedem Subjekt u. damit seiner Umwelt zugrunde liegenden Bauplan, in Verb. mit dem Ersatz des mechanist. durch ein dynam. System bei der Betrachtung von Natur- u. Lebensvorgängen, können der Physiologie neue Wege erschlossen werden. (Nova Acta Leopoldina [N. F.] 1. 276—81. 1933. Hamburg.) HEYNS.

Hans Schmalfuß, *Über das Abgestimmtsein von Anregern, am Beispiel des Dunkeln.* Unter Mitarbeit von **Helene Schmalfuß geb. Barthmeyer**. Nach Verss. von **I. Heise**, **R. Käsler** und **H. Haeussler**. Beschleuniger werden Stoffe bzw. Gemische von Stoffen genannt, die fähig sind, einen oder mehrere Vorgänge zu beschleunigen, die freiwillig verlaufen, wie das Dunkeln von Farbstufen mit mehr als einer OH-Gruppe am Benzolkern. Auslöser werden Stoffe oder Gemische von Stoffen genannt, die fähig sind, einen oder mehrere Vorgänge auszulösen, die nicht freiwillig ablaufen, wie das Dunkeln von Farbstufen mit einer OH-Gruppe, doch ohne Stickstoff unmittelbar am Benzolkern. Anreger ist der Oberbegriff für Beschleuniger u. Auslöser. Bei der Einw. von farbfördernden Anregern aus Kerbtieren auf Farbstufen ergab sich, daß weder die Anreger, noch die Farbstufen sich nach ihrem Wirkungswert in allgemein gültige Reihen ordnen ließen. Näheres s. Original. (Biochem. Z. 263. 278—94. 1/8. 1933. Hamburg, Univ.) HESSE.

W. Harders, *Über die „Gurwitsch-Strahlung“ des Auges.* Das menschliche Auge emittiert GURWITSCH-Strahlung, u. zwar geht die Strahlung von der Sklera aus. Die Cornea strahlt nicht oder kaum. Wahrscheinlich ist diese Strahlung eine Blutstrahlung. In Fällen, in denen die Gefäße erweitert sind, ist daher die Strahlung besonders kräftig. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 61—64. 1933. Utrecht, Univ., Hygien. Labor.) WADEHN.

Pietro Rondoni, *Elementi di biochimica, con applicazioni alla patologia ed alla diagnostica.* 3. ed., riv. ed. agg. Torino: Unione tip. edit. torinese 1933. (XV, 1005 S.) 8^o. L. 80.

E. Enzymchemie.

Max Bergmann, *Aminosäuren, Proteine und proteolytische Enzyme*. Zusammenfassung des Inhaltes von 3 unter dem Titel „Chemie der Proteine“ an der University College Hospital Medical School, London, gehaltenen Vorträgen. — Vgl. C. 1933. I. 1956. 1788. 239. sowie 1932. II. 3260. (Nature, London 131. 662. 6/5. 1933. Dresden, Univ.)

HESSE.

Ernst Maschmann und **Erica Helmert**, *Zur Kenntnis des Kathepsins und Papains*. WALDSCHMIDT-LEITZ, WEIL u. PURR (C. 1933. I. 2562) haben angegeben, daß Jodessigsäure zum Nachweis des spezif. Einflusses von Sulphydryl auf enzymat. Rkk. dienen kann, da ihre Einw. zur Ausschaltung vorhandenen Sulphydryls durch Oxydation führt. Vf. finden demgegenüber, daß das *Kathepsin* an sich durch Jodessigsäure inaktiviert wird u. zwar anscheinend irreversibel. Diese Rk. tritt auch in Ggw. von äquivalenten Mengen von Cystein u. Jodessigsäure auf, wobei nach 24 Stdn. auf Grund der Nitroprussidrk. noch soviel Cystein nachweisbar ist, als zur Aktivierung des *Kathepsins* ausreichen müßte. — Auch die Wrkg. von *Papain* auf Gelatine wird — in Ggw. wie in Abwesenheit von HCN bzw. Cystein — durch Jodessigsäure vollständig unterbunden; auch dies ist durch Inaktivierung des Enzyms u. nicht durch Zerstörung des Aktivators bedingt. — Setzt man zu *kathepsin*haltigen Lsgg., die keine oder nur eine kaum wahrnehmbare Rk. mit Nitroprussidnatrium geben, zur vollständigen Enzymaktivierung HCN u. danach zu einer alkal. Probe Nitroprussidnatrium, so tritt eine deutlich wahrnehmbare, aber rasch wieder verschwindende violettrote Färbung auf; diese ist stets stärker als eine etwa anfangs feststellbare Färbung. Im Auszug liegen demnach S—S-Verbb. vor, die von HCN in S—H-Verbb. übergeführt werden. — Mit der gleichen Rk. wird die Beobachtung von GRASSMANN bestätigt, daß in *Papain*lsgg. S—S-haltige Substanzen vorliegen, die durch HCN in SH-Verbb. übergeführt werden. Es taucht also erneut die bereits von GRASSMANN aufgeworfene Frage auf, ob die Aktivierung des *Papains* u. *Kathepsins* durch HCN — wenigstens zum Teil — nicht durch diese direkt oder indirekt durch Ausschaltung von hemmenden Schwermetallen erfolgt, sondern vielmehr auf der Fähigkeit der HCN beruht, S—S-Gruppen, die in Begleitstoffen (vielleicht auch im Enzym-Eiweißkomplex) sitzen, in S—H-Gruppen umzuwandeln. Diese Rk. braucht einige Zeit zum vollständigen Ablauf (Inkubationszeit). — Entfernt man aus Organbrei den Aktivator des *Kathepsins* (*Zookinase*, d. i. SH-Glutathion), so enthält das Organpulver u. seine Auszüge sog. „vollakt. *Kathepsin*“, das auch ohne Zusatz von *Zookinase* Gelatine bei pH 4 spaltet. Dieses Enzym bleibt nach 3-maliger bzw. 6-maliger Extraktion des Organpulvers mit verd. A. gleich wirksam erhalten. Jedoch ist in dem 6-mal extrahierten Material im Gegensatz zum 3-mal extrahierten Material mit Nitroprussidnatrium keine SH-Verb. mehr nachweisbar. Es scheint also, daß die Wirksamkeit von „vollakt.“ *Kathepsin* nicht durch anwesende SH-Gruppen bedingt ist. Sollte dies aber doch der Fall sein, worauf spätere Verss. deuten, so könnte es sich nur um winzige Mengen SH handeln u. es liegt die Vermutung nahe, daß der Träger dieser mit Nitroprussidnatrium nicht mehr nachweisbaren SH-Gruppen das Enzym selbst oder das mit ihm vergesellschaftete Protein ist. — Die Wrkg. von vollakt. Enzym wird bei aeroben Bedingungen herabgesetzt, bei anaeroben erhöht. Die O₂-Schädigung scheint nur teilweise regenerierbar zu sein; sie wird durch Ggw. von Glycerin hintangehalten. Es ist noch nicht sicher entschieden, ob dies durch Veränderung der SH-Gruppe oder des Enzyms oder beider bedingt ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 99—104. 8/8. 1933. Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Haus.)

HESSE.

A. Malkov, *Über die Rolle der Phosphate in Oxydationsprozessen*. I. Mitt. *Katalaseaktivität in Phosphatlösung*. Nach MALKOV u. ZWETKOWA (C. 1932. II. 1119) werden Oxydationsprozesse durch Phosphate gehemmt. Vf. erweitert die Unters. auch auf enzymat. Vorgänge. Er findet, daß die Aktivität der Hefekatalase durch Phosphate gehemmt wird, wahrscheinlich infolge teilweiser Bindung des Fe-Bestandteiles des Fermentes. Zugewetztes Fe hemmt die Aktivität der Hefekatalase; diese Hemmung wird durch Zugabe von Phosphat aufgehoben. (Biochem. Z. 263. 268—73. 1/8. 1933.)

HESSE.

A. Malkov, *Über die Rolle der Phosphate in Oxydationsprozessen*. II. Mitt. *Studien über Peroxydaseaktivität in Phosphatlösung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Hefeperoxydase wird durch Phosphate gehemmt. Diese Wrkg. ist am höchsten bei Beginn des Prozesses. — Zugewetztes Fe beschleunigt die Wrkg. der Peroxydase. (Biochem. Z. 263. 274—77. 1/8. 1933. Moskau, I. Staatl. Hefefabrik.)

HESSE.

K. Myrbäck, *Weitere Versuche über die Co-Zymase der Hefe*. Reinste Präparate der Co-Zymase der Hefe, die aus Adenylsäure oder einem Deriv. derselben bestehen, werden von Nierenphosphatase angegriffen (vgl. C. 1933. II. 1534). Es wird jetzt gezeigt, daß Co-Zymase auch durch Knochenphosphatase angegriffen u. inaktiviert wird. Dabei wurde gefunden, daß Nierenphosphatase gegenüber Co-Zymase etwa 6-mal wirksamer ist als Knochenphosphatase, während die Enzymlsgg. gegenüber Glycerophosphat ein Wirkungsverhältnis von 100:38 aufweisen. — Co-Zymase entwickelt bei Behandlung mit Nitrit u. Eisessig Stickstoff, wobei die primäre Aminogruppe des Adenins durch OH ersetzt wird. Diese Rk. wurde in einem modifizierten VAN SLYKE-App. (ohne Schlauchverbindungen) verfolgt, wobei 20,3% des Gesamt-N (der 17,5% des Präparates betrug) in Form von Amino-N vorgefunden wurden. Inakt. Lsgg. werden in gleicher Weise desaminiert. Vf. glaubt, daß die NH₂-Menge des Adeninrestes auch in der akt. Co-Zymase frei ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 173—76. 8/8. 1933. Stockholm, Univ.)

HESSE.

T. Chrzaszcz und **J. Janicki**, *Eleutoamylase, eine Antisistoamylasesubstanz*. Vf. haben früher (vgl. C. 1933. II. 1194) in Gerstenmalzauszügen eine Substanz entdeckt, welche die Amylase bindet u. dadurch inaktiviert. Es zeigte sich nun, daß neben dieser sog. *Sistoamylase* in den Auszügen auch Stoffe existieren, die eine Gegenwrg. auf diese sistierenden Substanzen ausüben können. Als solche erwiesen sich gewisse Eiweißabbauprodukt. in Form von Pepton, u. zwar sowohl von Pepton siccum sine sale, als auch von Pepton Witte. Welche Bestandteile des Peptons in Frage kommen, ist noch nicht entschieden. Es ist sogar möglich, daß in den beiden Präparaten nicht dieselben Substanzen wirksam sind. Pepton kann auf dreierlei Art auf das System Amylase bzw. Amylase-Sistoamylase einwirken: 1. Es verhindert die Bindung der Amylase durch Sistoamylase, indem es die Wrkg. der letzteren ausschaltet u. dadurch die ganze Menge der in Lsg. befindlichen Amylase akt. erhält. 2. Pepton kann die an Sistoamylase gebundene Amylase freilegen, was aber sehr langsam vor sich geht, da nach 3 Stdn. nur etwa 34% der verzuckernden Kraft freigelegt sind. Pepton Witte wirkt energischer: nach 2 Stdn. werden 50% der verzuckernden, 60% der verflüssigenden u. der größte Teil der dextrinierenden Kraft freigelegt. 3. Pepton wirkt der durch langdauerndes Schütteln hervorgerufenen Inaktivierung der Amylase entgegen. — Die Substanzen, welche das Enzym aus der unl. Form in Lsg. bringen bzw. in Lsg. zu halten suchen, werden als *Eleutosubstanzen* bezeichnet. (Biochem. Z. 263. 250—61. 1/8. 1933. Poznań, Univ.)

HESSE.

Lois Almon und **E. B. Fred**, *Die Bildung von Tyrosinase bei verschiedenen Arten von Rhizobium und verwandten Organismen*. Bezüglich der Bldg. von Tyrosinase wurden bei 180 untersuchten Kulturen große quantitative Verschiedenheiten festgestellt. — Bei 17 Kulturen von Radiobacter wurde auf Tyrosin-Asparagin-Mannit-Agar ein sehr gleichförmiges Verh. beobachtet. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 302—04. 30/6. 1933. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.)

HESSE.

J. Stanley Kirk, *Die Konzentrierung der Sojabohnenurease. Eine neue Methode zur Reinigung von Enzymen*. Nach früheren Unterss. (C. 1932. II. 2323) gibt *Antiurease* mit *Urease* einen Nd. Gibt man nun zu einer Urease 5—8-mal mehr gereinigte *Antiurease*, als zur Ausfällung erforderlich ist, u. hält dieses Gemisch 1—2 Stdn. bei 37°, so wird ein Nd. gebildet, der nicht vollständig durch Zentrifugieren zu entfernen ist u. der nicht die gesamte Menge der vorhandenen Urease enthält. Wäscht man diesen Nd. mit 0,4% jg. NaCl-Lsg. u. dann mit dest. W., so erhält man ein Präparat, in dem die Urease 850-mal angereichert ist. Verwendet man eine größere Menge *Antiurease*, so wird die gesamte Urease ausgefällt; jedoch ist die Reinigung nicht so gut. (J. biol. Chemistry 100. 667—70. Mai 1933. Ithaca, Cornell Univ. Medical College.)

HESSE.

Antoinette Pirie und **Barbara Elizabeth Holmes**, *Eine Studie über die Enzyme des Agalactia-Virus*. Der Virus der Agalactia, einer Erkrankung der Milchdrüsen der Ziegen, wächst u. behält seine Pathogenität in HARTLEYS Fleischbrühe, der 5—10% Pferdeserum zugesetzt sind. Der aus einer Kultur abzentrifugierte Virus vermag Methylblau in Ggw. von Lactat, Fleischbrühe oder Serum zu reduzieren. Mit dem Wachstum nimmt das Reduktionsvermögen zu. Kulturen des Virus sowie salzhaltige Suspensionen nehmen viel O₂ auf. Das Dehydrogenasesystem u. das oxydative System sind gegen Bewegung sehr empfindlich: bei Durchleiten von Luft, N oder Luft in Ggw. von Cyanid geht das gesamte Reduktionsvermögen verloren; gleichzeitig wird die Anzahl der lebensfähigen Organismen stark verringert. Fleischbrühe schützt Enzyme sowie

die Lebensfähigkeit; durch Licht in Ggw. von wenig Methylenblau werden enzymat. Wirksamkeit u. Lebensfähigkeit sehr stark vermindert. — Während des Wachstums wird keine Änderung in der N-Verteilung der Kultur sowie beim Verschwinden von Glucose beobachtet. Fast stets findet man in den Kulturen eine kleine Abnahme des Lipoid-P während des Wachstums. (Brit. J. exp. Pathol. 14. 290—96. Aug. 1933. Cambridge, Univ.)

HESSE.

Emil Abderhalden, *Prüfung der Individualstruktur von Eiweißstoffen mittels der Abwehrfermentmethode*. Es gelingt, die feinsten Strukturunterschiede von verschiedenen Proteinen mit Hilfe der Abwehrfermentrkk. noch festzustellen, wenn nicht nur chem., sondern auch Immunitätsrkk. versagen. Die nach parenteraler Zufuhr von Proteinen in Blut u. Harn auftretenden Fermente besitzen eine weitgehend spezif. Einstellung auf das zugeführte Substrat. So wird bei Zufuhr von *Fibrinoglobulin*, *Euglobulin*, *Pseudoglobulin* oder *Albumin* aus dem Serum von Rind oder Pferd immer nur das eingespritzte Substrat von der gleichen Tierart abgebaut, während das entsprechende Protein der anderen Art unangegriffen bleibt. Es besteht Art-, Alters- u. Geschlechtsspezifität. Auch Serumeiweißkörper von Menschen, die verschiedenen Blutgruppen angehören, zeigen bei Anstellung von Abwehrfermentverss. Unterschiede. Dasselbe ist beim Vergleich von Serumeiweißkörpern bei Syphilis, Carcinom oder Sarkom mit solchen von gesunden Menschen der Fall. Obwohl die dabei vorhandenen Strukturveränderungen nur gering sein können, ist eine Differenzierung mit Hilfe der sehr empfindlichen Abwehrfermentrkk. noch möglich. (Nova Acta Leopoldina N. F. 1. Nr. 2/3. 2 Seiten. Halle a. S.)

HEYNS.

H. Studel, *Über quantitative Fermentbestimmungen. Die Bestimmung des Lipasegehaltes*. Vf. hat eine Anzahl von verschiedenen selbst aus den Drüsen hergestellten Pankreaspräparaten nach der Methode von WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ u. MEMMEN (C. 1923 I. 1133) auf ihren Geh. an Lipase untersucht. Die Versuchsergebnisse wurden in Kurven für das Verhältnis von Einwaage : % Spaltung wiedergegeben. Es zeigte sich, daß für jede Pankreasdrüse eine besondere Kurve gilt; aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, daß man nicht berechtigt ist, etwa aus mehreren Kurven, die man von einzelnen Drüsen erhalten hat, nun eine mittlere Kurve zu konstruieren. Es ist daher nicht angängig — worauf schon WILLSTÄTTER hingewiesen hat — die für eine Pankreasdrüse gefundenen Werte auf eine andere Drüse zu übertragen. Man kann daher nicht die in Tablettenform vorliegenden Pankreaspräparate des Handels nach Lipaseinhalten bewerten, da damit eine Genauigkeit der Analyse vorgetäuscht wird, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist. Nach Ansicht des Vf. bleibt vorläufig kein anderer Weg, als in Übereinstimmung mit WILLSTÄTTER das Spaltungsvermögen von verschiedenen Einwaagen zu bestimmen u. das allgemeine Bild der aus den erhaltenen Werten konstruierten Kurve als Grundlage einer Bewertung zu verwenden. Es wird noch ausgeführt, daß auch die klin. Beobachtung der Wrkg. von Pankreaspräparaten nicht geeignet ist, über den Wert der lipasehaltigen Präparate etwas Positives u. vor allem etwas Quantitatives auszusagen. (Biochem. Z. 263. 231—38. 1/8. 1933. Berlin, Univ.)

HESSE.

Erik Jacobsen, *Studien über die Stabilität und Trennbarkeit einiger Phosphatasen*. Die unspezif. Phosphatasen der Niere, der Knochen u. der Leber sind durch Erwärmen weniger leicht zerstörbar als die spezif. auf *Adenylpyrophosphorsäure* wirkende Phosphatase. Die geringere Wärmeempfindlichkeit der Adenylpyrophosphatase kann zur Trennung der Enzyme benutzt werden. Das Enzym wirkt optimal bei pH 7,2. Während diejenigen Phosphatasen, welche eine generelle unspezif. Wrkg. haben, alle drei Phosphatmoleküle des Adenylpyrophosphats abspalten, vermag das spezif. wirkende Enzym nur die zwei als Pyrophosphat hydrolysierbaren P-Moleküle freizusetzen. (Biochem. Z. 263. 302—12. 1/8. 1933. Kopenhagen, Univ.)

HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz, **Ellis Mc Donald** und Mitarbeiter, *Über Enzyme in Tumoren*. I. Experimentell erzeugte Tumoren (*Carcinom* u. *Sarkom*) sowie Organe werden auf intrazelluläre *proteolyt. Enzyme*, *Kathepsin* sowie *Peptidasen*, ferner auf *Arginase*, *Desamidase*, *Phosphatase* u. *Katalase* geprüft. Als Grundlage für den Vergleich der Entwicklungs- u. Alterungsstufen der Geschwülste dient die patholog.-anatom. Analyse ihrer strukturellen Elemente u. die Best. ihres Anteils an der Gesamtsubstanz. Dabei wird zwischen parenchymatösen, fibrösen u. nekrot. Anteilen unterschieden, deren Best. mehr auf Grund einer Schätzung als auf numer. exakter Basis erfolgen kann. Die Mehrzahl der untersuchten Enzyme, nämlich Kathepsin, Phos-

phatase sowie die Desamidasen zeigen mit der Alterung der Tumoren u. der Zunahme an nekrot. Gewebe in ihnen eine stetige u. bedeutende Abnahme der Enzymmenge; daraus ist zu schließen, daß diese Enzyme fast ausschließlich im Parenchymgewebe der Tumoren enthalten sind. Im Gegensatz dazu nimmt die Menge der Arginase mit steigender Nekrose erheblich zu. Die Anhäufung der Arginase gerade in den zerfallenden Gewebeelementen kann dahin gedeutet werden, daß das (für die Harnstoffbildg. wichtige) Enzym während der späteren Stadien des Zerfalls der Zellsubstanz in besonderem Maße erforderlich ist. Die Menge der peptidspaltenden Enzyme sowie die der Katalase zeigt keine deutliche Abhängigkeit vom Alterungsgrad der Tumoren. — Untersucht man die Organe des Tierkörpers, so findet man für einige Enzyme deutliche Veränderungen der Enzymmengen in der Leber u. in der Niere der erkrankten Tiere: Der Geh. an Kathepsin u. Arginase in der Leber ist herabgesetzt, die Phosphatasemenge in der Niere dagegen erhöht. — In den meisten Fällen ist der Enzymgeh. des Tumors dem der n. Organe ähnlich, von dem des Muskelgewebes aber der Größenordnung nach verschieden. — Bei vergleichender Unters. des Aktivierungszustandes in den Tumoren einerseits u. in der Leber gesunder u. erkrankter Tiere andererseits wird für Kathepsin u. Arginase, welche beide einer spezif. Aktivierung bedürfen, folgendes gefunden: Der Aktivierungsgrad des Kathepsins in den Tumoren ist, unabhängig von deren Alterung, nicht eindeutig verschieden von dem in der Leber gemessenen. Eine einsinnige Veränderung in der Menge der für die Kathepsinaktivierung erforderlichen Sulphydrylverb. scheint danach in den Tumoren nicht zu bestehen. Für die Arginase dagegen, zu deren Aktivierung es des Zusammenwirkens von z. B. Sulphydryl u. Schwermetall bedarf, ist kennzeichnend, daß die Menge des in aktiviertem Zustande vorliegenden Enzyms in den Tumoren bei deren Alterung nur eine unwesentliche Erhöhung erfährt, während die Gesamtmenge der vorhandenen Arginase (durch maximale Aktivierung mit Cystein-Eisen ermittelt) gleichzeitig auf ein Vielfaches gesteigert wird. Auch in den Lebern carcinomatöser Tiere liegt das Enzym nur in teilweise aktivierter Form vor; die Unvollständigkeit der Aktivierung beruht nicht so sehr auf Mangel an Sulphydryl, als vor allem auf Mangel an Schwermetall. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 115—27. 8/8. 1933. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) HESSE.

Joachim Wienbeck, *Über den Phosphatasegehalt der Muskulatur tumorkranker Tiere*. Vf. bringt weiteres Material zu den Verss. von EDLBACHER u. KUTSCHER (C. 1931. II. 2031) über die Fernwrkg. maligner Tumoren auf den Fermentstoffwechsel verschiedener Organe, insbesondere der quergestreiften Muskulatur. Die Befunde der genannten Autoren über den Einfluß der Tumoren auf den Nucleophosphatasegeh. der quergestreiften Muskulatur wurden an Ratten bestätigt; bei Mäusen wurden Anhaltspunkte für ein ähnliches Verh. gefunden. — Bei längerer Versuchsdauer (schon nach 4 Stdn.) zeigte sich, daß bei der Dephosphorylierung der Thymonucleinsäure Prodd. entstehen, welche den Phosphatstoffwechsel der Muskulatur in synthet. Richtung beeinflussen, also den Fermentprozeß überdecken. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 164—72. 8/8. 1933. Frankfurt a. M., Univ.) HESSE.

E₃. Pflanzenchemie.

Frederick W. Heyl und Donald Larsen, *Die unverseifbare Fraktion des Spinatfettes*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 898.) Bestandteile nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit: 1. *Spinasterin* (vgl. HART u. HEYL, C. 1932. I. 2475). — 2. *β-Spinasterin*, C₂₇H₄₆O, F. 145—148°, [α]_D²⁰ = +7,65°, kein unl. Bromid, Rkk. nach LIEBERMANN-BURCHARD u. SALKOWSKI positiv, Trichloracetatrk. nach ROSENHEIM negativ; *Acetat*, F. 150—154°, [α]_D²⁰ = +7,2°, hieraus durch Red. einer Doppelbindung (H₂, PtO₂) *Spinastaninacetat*, F. u. Misch-F. mit der entsprechenden, aus dem Acetat von 1. auf gleiche Weise gewonnenen Verb. 112—113°. — 3. *Hentriakontan* (vgl. CLENSHAW u. SMEDLEY-MACLEAN, C. 1929. II. 1308, u. COLLISON u. SMEDLEY-MACLEAN, C. 1932. I. 959). — 4. *n-Tetrakosanol*, der vorherrschende alkoh. Bestandteil, identifiziert durch Oxydation nach GASCARD (C. 1920. III. 420) zu *n-Tetrakosansäure* mit F. 82,5—83°. — 5. Daneben in geringerer Menge *n-Hexakosanol*, identifiziert wie oben als *n-Hexakosansäure*, für welche die von POLLARD u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 3426) angegebenen Konstanten, F. 87,7—87,9°, mit 87—87,5° bestätigt wurden. — 6. Ein Glykol der wahrscheinlichen Zus. C₂₆H₅₄O₂, das nunmehr auf 103,5° (statt 87—88°, l. c. I) gereinigt werden konnte. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 510—13. Juni 1933. Kalamazoo, Michigan, U. S. A., Research Lab., The Upjohn Co.) DEGNER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. J. Corper und Maurice L. Cohn, *Der Nährwert von Eiern für das Wachsen von Tuberkelbacillen*. Bei Auswertung nach einem besonderen Verf. erwies sich geronnener (inspissated) Eidotter gegenüber Eiweiß als besserer Nährboden für kleine Bacillenmengen, auch noch etwas besser als Vollei. Zusatz von Fleischbrühe erwies sich als unwesentlich, von Agar als unnötig oder schädlich. Zusatz von W. (bis 25%) zum Dotter vor dem Gerinnen verhindert Austrocknung bei den für das Wachstum des Bacillus nötigen langen Inkubationszeiten. Mischung von 2 guten Nährböden, wie Eidotter u. Kartoffel, erhöht nicht die Nährwertigg. jeder Substanz, kann aber den Typus der Kolonie verändern. Große Kulturen wuchsen auf Eidotter bei weitem Aciditätsbereich, einige aber erforderten engere Grenzen in der Nähe des Neutralpunktes. Farbstoffzusatz kann Auffindung neuer Kolonien erleichtern, ist aber mit Vorsicht zu verwenden, in einer Konz., die keine tuberkulostat. Wrkg. ausübt. Angabe einiger geeigneter Farbstoffe. (Amer. J. Hyg. 18. 1—25. Juli 1933. Denver, Colorado, National Jewish Hospital.) GROSZFELD.

G. A. Nadson und C. A. Stern, *Die Fernwirkung von Metallen auf Mikroben*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 320—34. 30/6. 1933. Leningrad, Staatsinst. f. Röntgenologie u. Radiologie. — C. 1932. II. 2982.) HESSE.

André Boivin und Lydia Mesrobian, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Bakterien. Die Phosphorverbindungen im Verlauf der Bakterienautolyse*. In bezug auf die P-Verbb. liegt das Optimum für die Autolyse bei $pH = 10$ für die säureunl. Verbb., bei $pH = 6$ für die säurelöslichen. Es ist noch nicht geklärt, ob es sich bei diesen Vorgängen um 1 oder 2 verschiedene Phosphatasen handelt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 112. 611—13. 17/2. 1933. Bucarest.) GRIMME.

Emilia Rochlin, *Über die Nuklealreaktion bei Hefen*. Mit Hilfe der Nuklealfärbung nach FEULGEN konnte das Vork. von Thymonucleinsäure in Hefen, u. zwar in der Chromatinsubstanz der Kerne, sichergestellt werden. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 304—06. 30/6. 1933. Leningrad, Staatsinst. f. Röntgenologie u. Radiologie.) HESSE.

Teizo Takahashi und Toshinobu Asai, *Über die Bildung von Fructose und Kojisäure durch Essigsäurebakterien*. (Vgl. C. 1933. I. 1461.) Durch Essigsäurebakterien, die von verschiedenen Früchten isoliert wurden, wird Mannit zu Fructose oxydiert, welche weiter in Kojisäure umgewandelt wird. Die Bldg. der Kojisäure ist auf gewisse Arten der Bakterien beschränkt. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 286—95. 30/6. 1933. Tokio, Imp. Univ. of Tokio.) HESSE.

Juliu Voicu und Matei Niculescu, *Beitrag zum Studium der biochemischen Wirkung des Bors unter Berücksichtigung der Borverbindungen der Zucker, sowie anderer organischer Substanzen. II. Einfluß der Borsäure auf die alkoholische Gärung und die Bildung von Milchsäure durch Hefe*. (I. vgl. C. 1932. I. 693.) Die Unterss. wurden ausgeführt mit Brennerhefe „I“, mit Bäckereihefe „Springer“ u. einer Preßhefe des Handels. — Durch eine bestimmte Konz. an Borsäure wird die Gärung um so weniger gehemmt, je beträchtlicher die Zuckerkonz. ist. — Wenn die Lsg. größere Mengen Zucker enthält, ist die am Ende der Gärung vorhandene Menge an Hefezellen bei Ggw. von mäßigen Mengen Borsäure (0,5%) ungefähr dieselbe wie bei Abwesenheit des Antiseptikums; ist aber die Zuckerkonz. gering (1%), so wird unter gleichen Bedingungen die Zahl der Hefezellen durch Ggw. von Borsäure auf die Hälfte vermindert. — Die Größe des tox. Effektes ist abhängig von der Rk. Dabei muß man die Bldg. eines Puffersystems (Borsäure-Borat) in Rechnung ziehen. Allein durch Einstellen auf $pH = 4,6$ mittels Essigsäure-Acetatpuffer wird die Gärung bereits stark beeinflusst. — In Gäransätzen mit neutralisierten Borsäureverbb. tendiert die Rk. nach der alkal. Seite infolge des bei Zerlegung von Borsäure-Zuckerverbb. freiwerdenden Alkalis. Dabei wurde Bldg. von Glycerin u. flüchtigen Säuren beobachtet, während Acetaldehyd, sowie Brenztraubensäure nicht nachgewiesen wurden. — In neutralisiertem, borsäurehaltigem Milieu steigt bei Zusatz von etwas Traubensaft die Menge der gebildeten Milchsäure. Diese wird von der Hefe aus Zucker gebildet, was anscheinend durch eine im Traubensaft vorhandene Substanz gefordert wird. Diese Substanz ist entweder den Vitaminen ähnlich, oder mit ihnen ident. — Durch Traubensaft wird die alkoh. Gärung verstärkt. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 1290—1328. 1932. Bukarest, Inst. de Chimie agricole et alimantaire de la Faculté des Sciences.) HESSE.

A. G. Lochhead, *Faktoren, betreffend die Vergärung von Honig*. In Bestätigung einer früheren Feststellung des Vf. wird an 128 Mustern von Honig die Anwesenheit

einer gegen Zucker resistenten Hefe erwiesen. Es können im Gramm Honig zwischen 1 u. 1 000 000 Zellen vorhanden sein. Für die Gärung von Honig sind diese Hefen verantwortlich. Der Geh. des Honigs an „Bioaktivator“, welcher die Aktivität der osmophilen Hefen verstärkt, ist für das Verderben von Honig nicht ausschlaggebend. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 296—301. 30/6. 1933. Ottawa [Canada], Dominion Experimental Farms.) HESSE.

Wm. L. Owen und R. L. Mobley, *Der Einfluß von ultravioletten Strahlen auf die Gärkraft von Hefe bei der alkoholischen Gärung von Melassen*. Bestrahlung von Hefe (in Nährlsg.) mit ultraviolettem Licht erhöht die Gärkraft gegenüber Rohrzucker-melassen, wobei eine raschere Entw. der Zellen stattfindet. Die beste Wrkg. auf die Zellentw. wird bei 1 Min. dauernder Bestrahlung mit Licht von 2300—3100 Å beobachtet; bei 3 Min. Bestrahlung findet man Verzögerung der Entw. u. damit geringere Gärkraft. Es wird an vollständig sterilisierten Nährlsgg. gezeigt, daß die Wrkg. der ultravioletten Strahlen nur zum Teil in einer Sterilisierung besteht. — Auch die Bestrahlung von Hefekolonien erhöht die Gärkraft, jedoch nicht in dem gleichen Maße wie die Bestrahlung in Nährlsg. — Möglicherweise findet bei Bestrahlung die Bldg. von wachstumsfördernden Stoffen im Substrat statt, durch welche die Hefe zu einer wirksameren Ausnutzung der vorhandenen Zucker veranlaßt wird. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 273—86. 30/6. 1933. Baton Rouge, La., U. S. A.) HESSE.

E. C. Barton-Wright, *Recent advances in plant physiology*. 2nd ed. London: J. & A. Churchill 1933. (352 S.) 12s. 6d. net 8°.

E. Tierphysiologie.

Emil Aberhalden, *Eingliederung der Vitamine in die Reihe der Hormone*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 893 ref. Arbeit. (Nova Acta Leopoldina [N. F.] 1. Nr. 2/3. 2 Seiten. Halle a. S.) HEYNS.

Vladimir Korenchevsky, Marjorie Dennison und Alice Kohn-Speyer, *Die Ratteneinheit des Testikelhormons*. (Vgl. C. 1933. I. 2714.) Die bereits früher beschriebene Ratteneinheit hat denselben Wirkungswert wie eine Hahneneinheit. Die zur Testierung notwendigen Maßnahmen werden eingehend geschildert. (Biochemical J. 26. 2097—2107. 1932. London, Lister Inst.) WADEHN.

Franz Mathieu und B. O. Barnes, *Die Wirkung von Theelin und Theelol bei latenter Tetanie*. Bei n. Hunden wurde das Blut-Ca durch Injektion von Theelin oder Theelol nicht beeinflußt. Bei Nebenschilddrüsenlosen Hunden bewirkten diese Injektionen aber eine 1—2 Wochen über die Injektionsserie hinaus anhaltende Senkung des Blut-Ca. Eigenartigerweise trat akute Tetanie nur bei einer der 4 behandelten Hündinnen auf. (Amer. J. Physiol. 105. 172—76. 1/7. 1933. Univ. of Chicago; Physiol. Labor.) WADEHN.

S. E. de Jongh, *Menformon und Schwangerschaft*. Werden reife weibliche Ratten oder Mäuse mit täglich 2-mal 50 M.-E. Menformon behandelt, so tritt bei diesen Tieren trotz des Coitus geschlechtstüchtiger Böcke eine Schwangerschaft nicht ein. Menformon in genügend hohen Dosen verhindert also die Einnistung des befruchteten Eies. (Acta Brevia neerl. Physiol., Pharmacol. Microbiol. 3. 68—69. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therapeut. Labor.) WADEHN.

T. C. Sherwood, M. Savage und J. F. Hall, *Die Wirkung von Amniotin auf den Grundstoffwechsel von Ratten und Kaninchen*. Die Injektion von Amniotin senkte bei weiblichen Ratten u. Kaninchen den Grundstoffwechsel um rund 20%₀ bei kastrierten Tieren um 37%₀. Der Grundstoffwechsel von Kaninchen, der durch Schilddrüsen-gaben stark gesteigert worden war, wurde durch Amniotin um 37%₀ gesenkt. Es wurden 10—800 Ratteneinheiten Amniotin injiziert. Die Senkung setzte 2—7 Tage nach Beginn der Amniotinbehandlung ein. (Amer. J. Physiol. 105. 241—45. 1/7. 1933. Lexington, Univ. of Kentucky, Dep. of Anat. and Physiol.) WADEHN.

J. Freud und S. E. de Jongh, *Unterschied zwischen gonadotropen Stoffen aus Harn und aus der Hypophyse*. Die Einw. von Extrakten aus Prähypophyse u. aus Schwangerenharn auf die Sexualorgane infantiler männlicher Ratten wurde näher untersucht. Die Einw. auf die Hoden war in beiden Fällen nur gering. Extrakt aus der Prähypophyse wirkt jedoch relativ stärker auf die Präputialdrüsen, während Schwangerenharnextrakt bei gleicher Wrkg. auf diese Drüsen zugleich einen relativ stärkeren Einfluß auf Samenblasen u. auf das Periurethalgewebe ausübt. Der Quotient

Präputialdrüse: Samenblase ist bei Kontrollen 2,3 u. mehr, nach Harnextrakt 1—1,9, nach Prähypophyse 2,4—2,3. Aus der Betrachtung dieser Wirkungsverschiedenheiten u. der Art der Einw. auf die histolog. Beschaffenheit der in Betracht kommenden Drüsen kann geschlossen werden, daß der gonadotrope Harn den Testikel im besonderen zur Produktion des Follikelhormons, der Prähypophysenextrakt dagegen den Testikel mehr zur Produktion des männlichen Hormons anregt. Durch die Verschiedenartigkeit der Wrkg. der beiden gonadotropen Extrakte wird die Annahme von der Unterschiedlichkeit der beiden Stoffe gestützt. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 57—59. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therapeut. Labor.) WADEHN.

S. E. de Jongh und S. Kober, *Über die Existenz eines A- und B-Faktors in Präparaten mit gonadotroper Wirkung*. In einer Reihe von Präparaten des gonadotropen Hormons aus Prähypophyse u. aus Schwangereiharn wurden die Gewichtsmengen festgestellt, die einerseits 1 Einheit vom Faktor A u. andererseits 1 Einheit vom Faktor B enthalten. Wenn die Rk. A u. die Rk. B durch dasselbe Hormon hervorgerufen werden, müßte der Quotient der Gewichte B:A in allen Fällen der gleiche sein. Das ist aber nicht der Fall. Der Quotient B:A schwankte in den 3 untersuchten Präparaten von 2 bis 16. In den 3 Präparaten sind daher die beiden Faktoren in verschiedenen Mengenverhältnissen zugegen, womit die selbständige Existenz beider Stoffe erwiesen ist. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 65—68. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therapeut. Labor.) WADEHN.

Oscar Riddle, Robert W. Bates und Simon W. Dykshorn, *Die Herstellung, Identifizierung und Auswertung des Prolactins, eines Hormons der Prähypophyse*. (Vgl. C. 1931. II. 1713. 2472.) Die Auswertung des Prolactins erfolgt an der Taube. Die zu prüfende Substanz wird einmal täglich an 4 aufeinander folgenden Tagen injiziert; das Gewicht der Kropfdrüsen wird am 5. Tag festgestellt. Verabfolgte Dosis u. Gewicht der Kropfdrüsen werden auf 150 g Körpergewicht umgerechnet. Es steht dann das Gewicht der Kropfdrüsen in guter Beziehung zum log der gegebenen Dosis. — Zur Gewinnung des Prolactins wird Prähypophyse mit dem 10—15-fachen ihres Gewichts mit W. u. soviel Alkali versetzt, daß sich die pH-Zahl auf 8,5—9,0 einstellt. 1 Stde. das Gemisch rühren u. dann schleudern. Rückstand 4—5-mal in ähnlicher Weise ausziehen. Durch Zugabe von NaOH soll die pH-Zahl bei der Extraktion allmählich auf 10,5—11,0 gesteigert werden. Der erste Auszug wird auf pH = 8,0 gebracht, der ausfallende Nd. abzentrifugiert u. im nächsten Auszug suspendiert. Dieser wird nun seinerseits auf pH = 8 gebracht u. der ausfallende Nd. dem 3. Auszug zur gleichen Behandlung zugeführt u. so fort. Das bei pH = 8,0 Unlösliche wird in wenig W. suspendiert, auf pH = 5—6 gebracht u. mit A. u. Aceton getrocknet. Diese Fraktion beträgt etwa 7—10% des Gewichts des Ausgangsmaterials u. enthält etwas Prolactin. Die bei pH = 8,0 l. Fraktionen werden in der Reihenfolge, wie sie anfallen, auf pH = 5,0—5,5 angesäuert u. geschleudert, u. zwar derart, daß der ausfallende Nd. noch einmal in den nachfolgenden Fraktionen suspendiert u. daher ausgezogen wird. Das bei pH = 5,0—5,5 Ausfallende wird mit A. u. Aceton getrocknet; es beträgt 10—15% des Ausgangsmaterials u. enthält die Hauptmenge des Prolactins. Die bei pH = 5,0—5,0 entstehenden Lsgg. enthalten das gonadotrope Hormon. Von den reinsten Fraktionen genügten 0,2 mg, um eine erkennbare Wrkg. an der Kropfdrüse auszuüben. In schwach alkal. Lsgg. (pH = 7,5 bis 8,5) verträgt Prolactin 1-std. Erhitzung im sd. W.-Bad. Bei pH = 1,5 oder 9 wird das Prolactin durch Erhitzen rasch zerstört. — Prolactin ist auch bei kastrierten u. hypophysektomierten Tieren wirksam. (Amer. J. Physiol. 105. 191—216. 1/7. 1933. Cold Spring Harbor, Carnegie Inst. of Washington, Stat. for Exp. Evolution.) WAD.

J. E. Davis und A. B. Hastings, *Die Beziehung der Nebennieren und der Schilddrüse zum Stoffwechsel des exstirpierten Muskels*. Bei weißen Mäusen ist in der Zeit zwischen dem 40. u. 70. Tage nach der Nebennierenentfernung der Gesamtstoffwechsel u. der O₂-Verbrauch exstirpierter Muskeln gesteigert. Es ist diese Erscheinung als Folge einer kompensator. Leistungssteigerung der Schilddrüse aufzufassen. (Amer. J. Physiol. 105. 110—21. 1/7. 1933. Univ. of Chicago, Lesker Found. for Med. Res. and the Dep. of Med.) WADEHN.

Lewis M. Hurxthal, *Das Blutcholesterin bei Schilddrüsenerkrankung*. II. *Die Wirkung der Behandlung*. (I. vgl. C. 1933. I. 3209.) Die präoperative Behandlung u. besonders die subtotale Thyreoidektomie vermögen den erniedrigten Cholesterinspiegel bei Basedow u. tox. Adenomen zur Norm zurückzuführen. Im allgemeinen ist der Cholesteringeh. des Blutes um so niedriger, je schwerer die Erkrankung, also um so höher die Grundumsatzsteigerung ist. Die Best. des Blutcholesterins hat einen gewissen

diagnost. Wert. (Arch. internal Med. 52. 86—95. Juli 1933. Boston, Medic. Dep. of the Lahey Clin. and the Chem. Laborr. of the New England Deaconess Hosp.) WAD.

Howard C. Coggeshall und **James A. Greene**, *Der Einfluß der getrockneten Schilddrüse, von Thyroxin und von anorganischem Jod auf den Glykogenvorrat der Leber bei der Albinoratte unter bestimmten Bedingungen*. Das Absinken des Leberglykogens nach der Schilddrüsen- oder Thyroxinverabfolgung setzte 48 Stdn. nach der ersten Gabe ein; das Leberglykogen blieb während der ganzen Fütterungsdauer erniedrigt. Bei Verabfolgung nach gleichgroßen J-Mengen war die Senkung des Leberglykogens nach Thyroxin (subcutan) ausgesprochener als nach Schilddrüsentrockenpulver. Auf Myxödem hatten beide Präparate bei gleichen J-Mengen annähernd die gleiche Wrkg. Anorgan. J hatte auf das Leberglykogen keine Einw. (Amer. J. Physiol. 105. 103—09. 1/7. 1933. Indianapolis City Hosp., Lilly Laborr. for Clin. Res.; Indiana Univ. School of Med., Dep. of Med.) WADEHN.

Eligio Bedeschi, *Kurze Mitteilung über die chemische Konstitution des Thyroxins*. Krit. Besprechung des einschlägigen Schrifttums. (Boll. chim. farmac. 72. 525—27. 30/7. 1933. Padua.) GRIMME.

P. Karrer und **Heinrich Wehrli**, *25 Jahre Vitamin-A-Forschung*. Geordnete umfassende Zusammenstellung der bisher über das Vitamin A vorhandenen umfangreichen Literatur, Besprechung der Ergebnisse u. zusammenfassende Darst. der mit dem Vitamin A verbundenen chem. u. physiol. Probleme. (Nova Acta Leopoldina [N. F.] 1. 175—275. 1933. Zürich.) HEYNS.

U. Sannmartino, *Über das Verhalten der Isomere des Cholesterins bei experimenteller Rachitis*. Aus den mit weißen Ratten durchgeführten Fütterungsverss. ergab sich, daß Isocholesterin, bestrahlt u. unbestrahlt, in gewisser Beziehung das Cholesterin in der Fütterung ersetzen kann. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 56 (32). 343—50. 1/7. 1933. Rom.) GRIMME.

Morley Benjamin Crane und **Sylvester Solomon Zilva**, *Über die antiskorbutische Wirksamkeit von Äpfeln*. V. (III. vgl. C. 1931. II. 592.) Eine größere Anzahl diploider u. triploider Sorten von Äpfeln kamen zur Unters., die alle eine wechselnde antiskorbut. Wirksamkeit aufwiesen. Wenn auch eine gewisse Beziehung zwischen der Chromosomenzahl u. der antiskorbut. Wirksamkeit zu bestehen scheint, derart, daß die triploiden Sorten wirksamer sind als die diploiden, so konnte bis jetzt doch keine bestimmte Regel in diesem Sinne festgestellt werden, zumal bei Äpfeln Züchtungsschwierigkeiten bestehen, die die Durchführung entscheidender Verss. unmöglich machen. (Biochemical J. 26. 2177—81. 1932. London, Lister Inst., Div. Nutrit.) SCHWAIBOLD.

V. Sangirardi, *Veränderungen des Lipoidgehaltes des zentralen Nervensystems im Zustande des Krampfes*. Im Kramp fzustande geht der Lipoidgeh. zurück, u. zwar von 100 (Ruhezustand) freies Cholesterin auf 69,9, Lecithin auf 58, Cephalin auf 58, gesätt. Phosphatide auf 82, Sulfatide auf 36—38. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 861—64. 21/5. 1933. Rom.) GRIMME.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (April bis Juni 1932)*. (Vgl. C. 1933. I. 2272.) (Zbl. inn. Med. 54. 35—41. 63—75. 337—46. 401—11. 1933.) PFLÜCKE.

W. Ripperger, *Sind die Alkalibromide therapeutisch gleichwertig?* Für das therapeut. mögliche Wirkungsquantum gibt es für alle ional wirkenden Verbb. nur eine optimale Anionen-Kationenrelation, die zwar nicht für jeden Organismus die gleiche Verbindungsform zu sein braucht, es aber bei gleichen Krankheiten wahrscheinlich ist. (Therap. d. Gegenwart 74. 348—50. Aug. 1933. Frankfurt a. M.) FRANK.

Theodor Leipter, *Über die Verteilung und Ausscheidung des Thoriums nach Thorotrastinjektion*. Beim Menschen findet sich die Hauptmenge des Th nach Thorotrastinjektion in Milz u. Leber, kleinere Mengen in der Lunge u. im roten Mark. Im Th-Geh. von reinem Lebergewebe u. dem von Lebermetastasen konnte kein wesentlicher Unterschied gefunden werden. (Wien. klin. Wschr. 46. 994—96. 11/8. 1933. Wien, Inst. f. medicin. Chemic.) FRANK.

A. Rabbeno, *Vergleich der Giftigkeit des Natriummono- und -bichromats*. Endovenöse Injektion von Na₂Cr₂O₇ bei Kaninchen ergab, daß das Bichromat zweimal so tox. ist wie das Monochromat; letzteres geht im Blut in Bichromat über. (Boll. Soc. Eustach. 31. 57—58. 1933. Camerino, Pharmakol. Inst. d. Univ.) HELLREGEL.

A. Rabbeno, *Über die methämoglobinbildende Wirkung des Natriummono- und -bichromats in vivo*. Bei heftigem Ablauf von Chromatvergiftungen wurde im Blut

Methämoglobinbildung festgestellt, nicht aber, wenn sich die Vergiftung über Stunden hinzieht. Niemals wird jedoch eine 70%ig. Umwandlung von Hämoglobin in Methämoglobin, oberhalb der Tod eintritt, erreicht. Die Methämoglobinbildung ist demnach zwar eine an sich hinreichende Bedingung, aber nicht die einzige, u. sie tritt auch nicht immer bei der Best. der tox. u. tödlichen Wrkg. der Alkalichromate in Erscheinung. (Boll. Soc. Eustach. 31. 59—62. 1933. Camerino, Pharmakol. Inst. d. Univ.) HELLR.

U. Sammartino, *Untersuchungen über die Giftigkeit des Methylalkohols. I. Vergleichende Wirkung des Methylalkohols, des Formaldehyds und der Ameisensäure auf das isolierte Froschherz.* Die Ameisensäure wirkte ca. 7-mal so stark wie Formaldehyd u. 187-mal so stark wie Methylalkohol auf das isolierte Froschherz. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 56 (32). 311—19. 1/7. 1933. Pisa.) GRIMME.

U. Sammartino, *Untersuchungen über die Giftigkeit des Methylalkohols. II. Vergleichende Wirkung des Methylalkohols, des Formaldehyds und der Ameisensäure auf die Gefäße der hinteren Herzkammer des Frosches.* (I. vgl. vorst. Ref.) Sehr kleine Dosen von Methylalkohol, Formaldehyd u. Ameisensäure rufen eine Erweiterung, etwas größere Dosen des Aldehyds u. der Säure ein Zusammenziehen hervor. Die erweiternde Wrkg. des Alkohols ist etwa 3—7000-mal so groß wie die des Aldehyds u. der Säure. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 56 (32). 320. 1/7. 1933.) GRIMME.

Marvin R. Thompson, Marvin J. Andrews und Casimer T. Ichniowski, *Die pharmakologische Wirksamkeit von chemisch verbestimmtem Äthylnitritspiritus U. S. P. unter Berücksichtigung der pH-Werte.* Die an anästhetisierten Hunden u. Katzen vorgenommene pharmakolog. Unters. der genannten Zubereitung, einer 3,5—4,5%ig. Lsg. von $C_2H_5 \cdot NO_2$ in A., ließ folgende typ. Nitritwrkkg. erkennen: prompte u. anhaltende Blutdruckenkung durch Gefäßerweiterung; prompte, aber sehr schnell vorübergehende Minderung des Nierenvol.; in starken intravenösen Gaben nach kurzer vorhergehender Verzögerung Beschleunigung der Atmung; Minderung der Diuresis bis zu völliger Anurie u. Senkung der Körpertemp. um bis zu 4°. Die (durch Atmungsstillstand) tödliche Gabe ist die 10-fache der kleinsten wirksamen. Die Stärke sämtlicher beobachteten physiolog. Wrkkg. ist dem bei längerer Aufbewahrung, besonders im Licht, schnell fallenden $C_2H_5 \cdot NO_2$ -Geh. proportional. Physiolog. wirksame Zers.-Prodd. wurden nicht beobachtet. pH-Änderung ist für sich ohne Einfluß auf die Aktivität (vgl. ANDREWS, C. 1933. I. 259). Das Präparat sollte frisch bereitet u. das $C_2H_5 \cdot NO_2$ in kleinen braunen, zur Herst. von ca. 30 g des Spiritus genügenden Ampullen aufbewahrt u. nicht in wss. Mixturen verordnet werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 487—95. Juni 1933. Univ. of Maryland, U. S. A.) DEGNER.

K. K. Chen und A. Ling Chen, *Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Nebelkröte (Bufo valliceps) und des Leopardenfrosches (Rana pipiens) gegen verschiedene Wirkstoffe.* Die tödliche Dosis ist bei der Kröte für G-Strophantin 150 mal u. für Scillaren-B 86 mal größer als beim Frosch, ein Unterschied der in der geringeren Empfindlichkeit des Herzmuskels bei der Kröte begründet ist. Das Krötenherz ist auch unempfindlicher gegen Bufagin u. Bufotoxin als das Froschherz, aber ebenso empfindlich gegen Adrenalin u. Bufotenin, trotzdem diese beiden letzteren ebenso wie die beiden ersteren im Krötengift vorkommen. Die Immunität der Kröte gegen ihr eigenes Gift ist also nur unvollkommen. Gegen Wirkstoffe, die das Zentralnervensystem, das autonome Nervensystem u. die Nervenendigungen in den Muskeln treffen, ist die Kröte nicht unempfindlicher als der Frosch. Als kennzeichnend ist also allein die Unempfindlichkeit des Krötenherzens gegen die Digitalisglucoside pflanzlichen Ursprungs u. gegen Bufagin u. Bufotoxin zu betrachten. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 47. 295—306. März 1933. Indianapolis, Eli Lilly and Comp., Lilly Res. Laborr.) WADEHN.

A. Rabbeno und V. Ruffini, *Vergleichende Untersuchung der Wirkung der Hypnotika am Vorderpräparat des Frosches.* Es wurden folgende Prodd. untersucht: Paraldehyd, Chloralhydrat, α -Chloralose (Anhydroglucochloral), Acetophenon, Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan), Äthylurethan, Veronalnatrium (Diäthylmalonylharnstoff), Dial CRBA (Diallylmalonylharnstoff), Luminal (Phenyläthylmalonylharnstoff), Sandoptal SANDOZ (Isobutylallylmalonylharnstoff). Die Unters. erfolgte in verschiedenen Jahreszeiten. Eingehende Diskussion, Tabellen. (Boll. Soc. Eustach. 31. 105—17. 1933. Camerino, Pharmakol. Inst. d. Univ.) HELLRIEGEL.

W. Hochstetter, *Erfahrungen mit Veralgit.* Veralgit enthält Dibrompropylallylmalonylharnstoff, Dipropylmalonylharnstoff, Dimethylaminophenylidimethylpyrazolon u. Kodeinphosphat. Das Präparat erwies sich als ein in analget. u. sedativer Hinsicht optimal synergist. wirkendes Analgetikum. (Med. Welt 7. 1142. 12/8. 1933. Berlin.) FK.

W. Heckenbach, *Zur Verwendung des Neotropins für die Harnantiseptis. Neotropin* (Herst. SCHERING-KAHLBAUM) erwies sich als ausgezeichnetes Harnantiseptikum ohne unangenehme Nebenwrkkg. (Fortschr. d. Therap. 9. 495—97. Aug. 1933. Berlin, St.-Hedwig-Krankenh.) FRANK.

Max Wolf, *Über die Wirkungen des Humulan, eines neuen Hopfenpräparates. Humulan* (Herst. NORGINE A.-G., Aussig) enthält die wirksamen Bestandteile des Hopfens. Das Präparat wurde mit Erfolg bei Behandlung der Gonorrhoe verwendet. (Med. Klinik 29. 1215—16. 1/9. 1933. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

Wilhelm Pieper, *Klinische Beobachtungen über die Wirksamkeit von Simaran, einem neuen Antidiarrhoikum. Simaran* (Herst. Dr. DEGEN u. KUTH, Düren) enthält den darmwirksamen Bestandteil von Simaruba amara. Das Präparat wird bei allen gastro-intestinalen Störungen als den üblichen Opiaten u. Adstringentien durchaus ebenbürtig empfohlen. (Med. Klinik 29. 984. 14/7. 1933. Hagen [Westf.], Allgem. Städt. Krankenh.) FRANK.

Ch. Stoeber, *Über die Brombehandlung von Haut- und Geschlechtskrankheiten. Bei Reizzuständen der Haut u. des Sexualtrakts leistete Broseadan gute Dienste.* (Dtsch. med. Wschr. 59. 1211. 4/8. 1933. Stendal i. Altmark.) FRANK.

A. Rabbeno, *Beitrag zur pharmakologischen Untersuchung der α -Pyrrolazo-p-phenylarsinsäure.* (Vorl. Mitt.) Auf endovenösem Wege u. durch subcutane Einspritzung wurde an Kaninchen, Meerschweinchen, Mäusen u. Albinoratten das pharmakol. Verh. des Na-Salzes der α -Pyrrolazo-p-phenylarsinsäure $(OH)_2O \cdot As \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_5(NH)$ untersucht. Beim Kaninchen beträgt die mittlere tödliche Dosis, die 50% der Tiere tötete u. endovenös eingeführt wurde, 31 mg As pro kg. (Boll. Soc. Eustach. 31. 45—50. 1933. Camerino, Pharmakol. Inst. d. Univ.) HELLRIGEL.

Fabiola Pierbattista, *Subkutane Absorption und renale Ausscheidung der α -Pyrrolazo-p-phenylarsinsäure bei Ratten und Kaninchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Na-Salz der α -Pyrrolazo-p-phenylarsinsäure wird, wenn durch die Vene dem Kaninchen eingespritzt, großenteils im Harn als solches ausgeschieden; die verhältnismäßige Ausscheidung des As vermindert sich mit der Steigerung der Gaben. Die Verb. wird subcutan gut absorbiert (Ratten); die Absorption kleiner Gaben ist erst nach 5 Tagen vollkommen, in dem Injektionsbereich findet sich dann kein As mehr. (Boll. Soc. Eustach. 31. 51—55. 1933. Camerino, Pharmakol. Inst. d. Univ.) HELLRIGEL.

Fabiola Pierbattista, *Über die Absorption und Ausscheidung des Natriumsalzes der α -Pyrrolazo-p-phenylarsinsäure.* Ausführliche Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 55 (32). 255—66. 1/5. 1933.) HELLRIGEL.

H. Kahler, *Über neuere Herz- und Gefäßmittel.* Übersichtsreferat. (Wien. klin. Wschr. 46. 1054—56. 25/8. 1933.) FRANK.

G. E. Wakerlin und H. D. Bruner, *Über die Gegenwart einer pressorischen Substanz im Blut bei essentieller Hypertonie.* Bei der Prüfung von Seren von 30 Patienten mit essentieller Hypertonie an Segmenten der mesenterialen Arterien vom Rind ließ sich eine Abweichung gegenüber der Norm nicht feststellen. Eine pressor. wirkende Substanz ließ sich also im Blut dieser Kranken nicht nachweisen. (Arch. internal Med. 52. 57—65. Juli 1933. Univ. of Louisville; Dep. of Physiol. and Pharmacol.) WAD.

K. Zipf und W. Giese, *Über die Wirkung adenosinartiger Stoffe und einiger Organextrakte auf die Capillaren.* Die gefäßerweiternde Wrkg. von Adenosin, Hefadenylsäure, Hefenucleinsäure, von Lakarnol, Myoston, Kallikrein u. Eutonon ist, wie die Beobachtung der Muskel- u. Mesenterialgefäße am Kalt- u. Warmblüter zeigte, zweiphas. Die erste Phase ist kurzdauernd u. besteht in einer Verlangsamung des Blutstromes in Arteriolen, Capillaren u. Venolen. Es ist das Stadium der sich entwickelnden Blutdrucksenkung u. der Abnahme des Minutenvol. im Gesamtkreislauf. In der zweiten Phase nimmt die Durchströmung des sich erweiternden Capillargebietes zu. Es ist das Stadium der Verbesserung des venösen Rückflusses, der Zunahme des Aortenminutenvol. u. des Wiederansteigens des arteriellen Blutdruckes im Gesamtkreislauf. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 171. 111—18. 23/6. 1933. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Anton Winter, *Erfahrungen mit Fissan- (Fy-Yasa-) Präparaten. Fissanpaste* bewährte sich bei Behandlung von Hauterkrankungen verschiedenster Art. (Med. Klinik 29. 1117—18. 11/8. 1933. Graz, Krankenh. d. Barmherzigen Brüder.) FRANK.

J. Epstein, *Der therapeutische Wert von Goldtribromid bei Keuchhusten.* Vf. empfiehlt ein Goldtribromid enthaltendes, peroral zu nehmendes Präparat als vorzügliches XV. 2.

Heilmittel gegen Keuchhusten, Bronchialasthma u. Migräne bei Kindern. (Arch. Pediatrics 50. 38—44. Jan. 1933. New York.) FRANK.

H. Maus und F. Mietzsch, *Atebrin, ein neues Heilmittel gegen Malaria*. Übersichtsreferat. Ausführliche Literaturangabe. (Klin. Wschr. 12. 1276—78. 19/8. 1933. Elberfeld.) FRANK.

Berla, *Klinische Erfahrungen mit Varicocid*. *Varicocid* (Herst. Fa. GEHE, Dresden) ist lebertransaures Na. Vf. verwendete das Präparat mit Erfolg zur Injektionsbehandlung der Krampfadern. (Med. Welt 7. 1250. 2/9. 1933. Berlin, Städt. Krankenh. Moabit.) FRANK.

H. E. Monk, *Ein Fall chronischer Bleivergiftung*. Ein nach vierjährigem Leiden an chron. Pb-Vergiftung Gestorbener zeigte bei der Sektion Herzdegeneration u. Arteriosklerose. Es ist auffällig, daß der Tod unter den charakterist. Merkmalen so spät nach Entfernung der Gefahrenquelle eintrat. (Analyst 58. 397. Juli 1933. Salford.) GRIMME.

Günther Anton und Lasar Dawidson, *Das vital gefärbte Blutbild bei akuter Bleivergiftung des Kaninchens*. Nach Einbringung tox. Mengen eines Pb-Salzes in die Blutbahn tritt beim Kaninchen bei zahlreichen Blutzellen eine zum Teil sehr intensive Blaufärbung auf, die auf die Pb-Adsorption der Erythrocyten zurückzuführen ist. Vf. geben eine Methode an, die sich besonders zur Darst. der Netzstruktur der Reticulocyten im vitalgefärbten Blutpräparat eignet. (Z. ges. exp. Med. 89. 622—25. 10/8. 1933. Gießen, Univ., Medizin. Klinik.) FRANK.

Friedrich Dietel, *Ekzem nach Einwirkung von Chloracetophenon*. Durch Tragen einer mit der zugehörigen Munition geladenen Scheintodpistole in der Hosentasche entwickelte sich bei einem Manne an beiden Oberschenkeln ein ausgebreitetes Ekzem. Dessen Entstehung ist zurückzuführen auf das zur Füllung der Pistolenmunition verwendete *Chloracetophenon*, $C_6H_5COCH_2Cl$. Von dieser Substanz sind in einer Patrone 0,1—0,4 g enthalten, die unter dem Einfluß der Körperwärme allmählich verdampfen, u. durch die Kleider hindurch auf die Haut schädigend wirken können. (Med. Klinik 29. 1208. 1/9. 1933. Erlangen, Univ.-Hautklinik.) FRANK.

H. Weber, *Ein Fall von schwerer Phandornvergiftung*. Eine 44-jährige Frau nahm in selbstmörder. Absicht 18 Tabletten Phandorn à 0,2 g zu sich. Trotz der enorm hohen Dosis Ausgang in Heilung. (Med. Welt 7. 1251. 2/9. 1933. Primkenau.) FRANK.

C. Römer, *Zur Therapie der Veronalvergiftung*. Bei *Veronalvergiftung* empfiehlt Vf. Abführmittel u. wiederholte Darmspülungen, Durchspülungen mit Salyrgan u. regelmäßige Blasenspülungen. (Therap. d. Gegenwart 74. 345—48. Aug. 1933. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

L. W. van Esveld, *Vergiftung durch Triorthokresolphosphat*. Die nach Zufuhr von triorthokresolphosphathaltigen *Apioalkapseln* aufgetretenen polyneurit. Erkrankungen werden geschildert. Verss. an Tieren mit Triorthokresolphosphat zeigten, daß Mensch u. Tier in verschiedener u. charakterist. Weise reagieren. Auch *Triphenylphosphat* kann Polyneuritis hervorrufen. (Mededeel. Rijks-Inst. pharmaco-therapeut. Onderzoek 1933. 210—18. Beilage zu Nederl. Tijdschr. Geneeskunde.) FRANK.

Ludwig Popper und Andor Schechter, *Steigerung des Reststickstoffs bei schweren Vergiftungen*. Bei einer Reihe von schweren Vergiftungen, wie *CO-*, *Lysol-* u. *Barbitursäurevergiftungen*, kommt es ohne nachweisbare Schädigungen der Nierenfunktion zu einem kurzdauernden, beträchtlichen Anstieg des *Rest-N*, als dessen Ursache eine zentralnervöse Störung angenommen wird. (Klin. Wschr. 12. 1252. 12/8. 1933. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Heinrich Zellner, *Aluminium als Krebsursache*. Zusammenstellung von Angaben u. Beobachtungen, nach denen zwischen Al u. Krebs keinerlei Zusammenhang besteht. (Chemiker-Ztg. 57. 193—94. 11/3. 1933.) GROSZFELD.

O. Baumann, *Aluminium als Krebsursache*. Hinweis auf die Red.-Wrkg. von Al auf Nahrungsmittelbestandteile, die möglicherweise Schädigungen hervorrufen kann, wenn auch Al als Krebsursache nicht erwiesen ist. — Bemerkungen dazu von **H. Zellner** u. vom Reichsgesundheitsamt. (Chemiker-Ztg. 57. 424—25. 31/5. 1933. Amberg.) GROSZFELD.

Oskar Baumann, *Aluminium als Krebsursache*. Erwiderung an ZELLNER (vgl. vorst. Ref.). Nochmalige Betonung der Reduktionswrkg. des stark positiven Al u. der Beeinflussung der Speisen dadurch. (Chemiker-Ztg. 57. 496. 24/6. 1933.) GROSZFELD.

Kornick, *Aluminium als Krebsursache*. Bemerkungen zu BAUMANN (vgl. vorst.

Ref.). Zusammenhang der Reduktionswrkg. mit Krebs ist unwahrscheinlich, weil Fe die Erscheinung noch stärker zeigt u. doch von altersher für Kochgeräte ohne Schaden in Gebrauch ist. (Chemiker-Ztg. 57. 576. 22/7. 1933.) GROSZFELD.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Baroni und N. Spada, *Gefahren von Flußsäureglas in der pharmazeutisch-hypodermotherapeutischen Praxis*. Ampullen aus Flußsäureglas können in gewissen hypoderm zu verwendenden Lsgg. (Gelatine etc.) Zersts. hervorrufen, bedingt durch bei der Sterilisation herausgel. HF. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 82 (11). 159—66. April 1933. Venedig.) GRIMME.

Earl E. Hester und Edward D. Davy, *Eine Untersuchung der Alkaloide von *Datura innoxia* Miller*. Gemahlene Blätter der Droge wurden nach verschiedenen Verff. u. mit verschiedenen Lösungsm. ausgezogen. Die auftretenden Verschiedenheiten in den Ausbeuten sind nicht auf flüchtige Amine, sondern auf Bldg. einer NH_4 -Seife mit harzartigen Bestandteilen zurückzuführen. Das einzige gefundene Alkaloid wurde als *l-Scopolamin* identifiziert. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 514—20. Juni 1933. Western Reserve Univ.) DEGNER.

T. Q. Chou, *Die Alkaloide der chinesischen Droge *Pei-Mu*, *Fritillaria Royei*. II. *Fritimin*. Notiz über seine physiologischen Eigenschaften* von **K. K. Chen**. (I. vgl. C. 1932. II. 3576.) Die Abart Szechuan genannter Pflanze enthält ganz andere akt. Prinzipien als die früher untersuchte Art. Die Verarbeitung der Droge erfolgte im wesentlichen wie früher. Schließlich wurde ein neues Alkaloid isoliert, welches Vf. *Fritimin* nennt. Zus. $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_3\text{N}_2$, aus A. oder Aceton farblose Platten, F. 167°, unl. in W., $[\alpha]_D^{22} = -50^\circ$ in A. *Hydrochlorid*, F. ca. 230°, ll. in W. Fritimin ist viel weniger giftig als die früheren Alkaloide; tödliche Dosis für Mäuse ca. 40 mg pro kg. Erhöht in Dosen von 7,5—10 mg pro kg den Blutzucker bei Kaninchen. (Chin. J. Physiol. 7. 41—43. 15/3. 1933. Peiping, Univ. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Dino Ponte, *Der Peyotl*. Der Peyotl (*Echinocactus Williamsii* Lem.), ein kleiner Kaktus aus Texas, ist eine typ. Wüstenpflanze. Er enthält nach bisher vorliegenden Unterss. eine Reihe von sehr wirksamen Alkaloiden: 0,9% Mescaline, 0,2% Pollotin, 0,25% Anhalonin, 0,2% Lophophorin u. in Spuren Anhalonidin, Anhalamin u. Anhalin. Im Original Angaben über seine pharmakolog. Wrkg. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 82 (11). 245—56. Juli 1933.) GRIMME.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. C. 1933. I. 3466.) Besprochen werden die Fluidextrakte von *Schlehdornblüten* (*Prunus spinosa*) u. *Pfennigkraut* (*Lysimachia nummularia*), ferner Eigg. u. Verwendung (Fluidextrakte) der Wurzel von *Paeonia officinalis* L. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 272—74. 303—04. 367—69. 1933. München-Schwabing.) GRIMME.

M. Perino, *Untersuchungen über indifferente Fluidextrakte des Handels, aufgenommen in die F. U. 5. Ausgabe*. III. (II. vgl. C. 1933. I. 3216.) Besprochen werden die Fluidextrakte von *Althaea*, *Hamamelis*, *Kamille*, *Condurango*, *Ratanhia* u. *Secale*. (Boll. chim. farmac. 72. 481—92. 15/7. 1933. Borgosesia.) GRIMME.

George F. Reddish, *Der praktische Wert der Desinfektionsmittel in Krankenhäusern und im Haushalt*. Sammelbericht. (Soap 9. Nr. 7. 87—88. Juli 1933.) GRIMME.

Troussaint, *Mikrobenötönder Anstrich*. Bericht über Verh. von mit o-Oxychinolin versetzten Anstrichen gegenüber verschiedenen pathogenen Bakterien, die an der Oberfläche sämtlich in 24 Stdn. abgetötet wurden. (Bull. Acad. Méd. 109 [3] 97. 448—52. 28/3. 1933.) GROSZFELD.

W. Bonde, *Über Sterilisieren von Natriumbicarbonatlösung*. Hinweis auf die Priorität von *ESCHENBRENNER* bzgl. der C. 1933. II. 909 empfohlenen Herst. steriler NaHCO_3 -Lsgg. mit Hilfe der SEITZschen E.-K.-Filter. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 321. 25/5. 1933. Zwickau.) DEGNER.

H. Eschenbrenner, *Über Sterilisieren von Natriumbicarbonatlösungen*. Die Darst. einer 8%ig. wss., sterilen u. von nennenswerten Mengen Na_2CO_3 freien NaHCO_3 -Lsg. erfolgt zweckmäßig durch Umschwenken unter CO_2 -Einleiten bis zur Lsg. (ca. $\frac{1}{2}$ Stde.) u. Filtrieren dieser Lsg. durch Membranfilter der geeichten Porengröße $0,75 \mu$ (vgl. C. 1933. II. 248) in sterilen Kolben. Bei Aufbewahrung im Eisschrank ist diese Lsg. ca. 8 Wochen keimfrei haltbar (vgl. BONDE, vgl. vorst. Ref.). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 396—97. 29/6. 1933. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) DEGNER.

Gabriel Marie Vincent Giraud, Frankreich, *Mittel zur Erzeugung statischer Elektrizität für medizinische Zwecke*. Man stellt aus *S, Guttapercha, Ebonit, Celluloid* u. dgl. Platten her, die von isolierten Metallfäden durchsetzt u. in Form von Solenoiden gelagert sind. Die Elektrizität wird durch Bewegung dieser Platten erzeugt. (F. P. 744 974 vom 13/9. 1932, ausg. 29/4. 1933.) SCHÜTZ.

Egon Glücksmann, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Überführung von Ferrosalzen in eine beständige Form*, dad. gek., daß die Ferrosalze mit Salzen tertiärer aliphat. Basen zu Doppelsalzen vereinigt werden. — Z. B. löst man 199 Teile $FeCl_2$ u. 95 Teile Trimethylaminhydrochlorid h. in 95% ig. A. Beim Abkühlen kristallisiert das Doppelsalz $FeCl_2 \cdot (CH_3)_3N \cdot HCl \cdot 2 H_2O$ aus. In gleicher Weise wird das Doppelsalz $FeBr_2 \cdot (CH_3)_3N \cdot HBr \cdot 2 H_2O$ hergestellt. Die Verb. dienen zu *therapeut.* Zwecken. (D. R. P. 581 148 Kl. 12 q vom 3/12. 1930, ausg. 22/7. 1933.) NOUVEL.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Darstellung löslicher Calciumsalze aliphatischer Polyoxycarbonsäuren*. Man erhitzt Gemische von Ca-Salzen der Polyoxymonocarbonsäuren aus Aldomonosen u. Ca-Salzen der Bionsäuren aus Aldobiosen in Ggw. von W. auf höhere Temp. u. scheidet die entstandenen Ca-Doppelsalze aus den Lsg. durch Eindampfen oder Ausfällung mit organ. Lösungsm. in fester Form ab. — Die Doppelsalze können auch durch Einw. von bas. Ca-Salzen der Polyoxymonocarbonsäuren auf die freien Bionsäuren oder durch Einw. der freien Monocarbonsäuren u. Bionsäuren auf eine wss. Suspension von $Ca(OH)_2$ bzw. $CaCO_3$ gewonnen werden. — Die in fester Form farblose, nicht hyroskop. Pulver bildenden, in W. ll. Doppelsalze finden vorzugsweise *therapeut.* Verwendung. Die Löslichkeit in k. W. ist wesentlich höher als diejenige eines einfachen Gemisches der beiden Ca-Salze. Z. B. werden wasserfreies *Ca-Gluconat* (I) u. *Ca-Lactobionat* (II) in W. gel. u. die Lsg. einige Zeit erhitzt. Aus der nach dem Abkühlen völlig klaren Lsg. wird das *Ca-Doppelsalz* durch Eindampfen oder durch Fällung mit A. abgeschieden. Das mit A. gefällte Prod. scheidet sich zunächst viscos ab u. erstarrt dann beim Behandeln mit frischem A. Aus einer 70% ig. wss. Lsg. scheidet sich bei längerem Stehen ein kristallin. Nd. aus, mit einem Ca-Geh. von 6,7%. Erhitzt man das Doppelsalz mit HCl, so spaltet sich die Lactobionsäure in *Gluconsäure* u. FEHLINGSche Lsg. reduzierende *Galaktose*. — Erhitzt man gleiche Volumteile einer 8% I enthaltenden übersätt. wss. Lsg. u. einer 15,8% II enthaltenden wss. Lsg. 1 Sde. im geschlossenen Gefäß auf 100°, so wird eine stabile, für *Injektionszwecke* geeignete Lsg. des *Ca-Doppelsalzes* erhalten. — Dieses kann auch durch Einw. von $Ca(OH)_2$ auf äquimolekulare Mengen von *Gluconsäure* u. *Lactobionsäure*, bzw. Einw. der letzteren auf bas. *Ca-Gluconat* gewonnen werden. — Das *Ca-Doppelsalz* aus I u. *Ca-Maltobionat* mit 6,7% Ca ist in W. ll. u. gibt beim Erhitzen der wss. Lsg. mit HCl infolge Spaltung der Maltobionsäure unter anderem *Glucose*. — Das *Ca-Doppelsalz* aus *mannaurem Ca* u. II enthält ebenfalls 6,7% Ca u. zeigt gegenüber HCl ein analoges Verh. wie das *Ca-Doppelsalz* aus I u. II. (E. P. 394 596 vom 28/12. 1932, ausg. 20/7. 1933. Schwz. Prior. 30/12. 1931. F. P. 747 350 vom 9/12. 1932, ausg. 14/6. 1933. Schwz. Prior. 30/12. 1931.) SCHO.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Gewinnung von drei verschiedenen kristallinischen Digitalisglykosiden*. Das nach dem Verf. des E. P. 357 926 bzw. F. P. 712 282; C. 1933. I. 3739 aus Digitalisblättern erhaltliche kristallin. Digitalisprod. wird in einem mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm. unter Zusatz eines mit W. mischbaren organ. Lösungsm. gel. u. die erhaltene Lsg. mit W. geschüttelt, wobei sich 3 übereinanderliegende Schichten bilden. Diese werden für sich erneut dem Verf. unterworfen u. diese Arbeitsweise so oft wiederholt, bis die jeweils erhaltenen, voneinander verschiedenen 3 kristallin. Verb. konstante Eigg. aufweisen. — Das Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß das nach der früheren Arbeitsweise erhaltliche kristallin. Endprod. aus *Digitalis lanata* nicht einheitlich ist, sondern ein isomorph kristallisierendes Gemisch von 3 bisher nicht bekannten, voneinander wesentlich verschiedenen kristallin. Digitalisglykosiden bildet. Als mit W. nicht mischbare organ. Lösungsm. eignen sich vorzugsweise Chlf. u. Äthylacetat, als mit W. mischbare A., CH_3OH oder Aceton. Z. B. wird das *kristallin. isomorphe Digitalisglykosidgemisch* (I) in einem Gemisch von CH_3OH u. Chlf. gel., diese Lsg. kräftig geschüttelt u. einige Zeit stehen gelassen. Es bilden sich 3 verschiedene Schichten, eine Chlf.-haltige unterste Schicht a, eine mittlere, teils aus ungel. Substanz bestehende, teils fl. Schicht b, u. eine oberste, CH_3OH u. W. enthaltende Schicht c. a wird im Vakuum bis zur Hälfte eingengt, mit CH_3OH versetzt u. mit W. durchgeschüttelt. Von den beim Stehen gebildeten 3 neuen Schichten wird die unterste Chlf.-haltige a bis zur Hälfte ihres Vol. eingengt, mit CH_3OH versetzt u.

mit W. durchgeschüttelt. Dieses Verf. wird noch zweimal wiederholt mit den beiden Chlf.-haltigen Schichten a_2 u. a_3 . Die letzte, Chlf.-haltige Schicht a_1 , liefert beim Eindampfen im Vakuum das *Glykosid A*, frei von den *Glykosiden B* u. *C*, mit den nachst. angegebenen chem., physikal. u. pharmakolog. Eigg. Die bei den verschiedenen Extraktionen gewonnenen, CH_3OH u. *W.* enthaltenden Schichten werden mit der ersten Schicht *c* vereinigt u. 5—6-mal mit dem gleichen Vol. Chlf. extrahiert, wodurch die *Glykoside A* u. *B* aus dieser Lsg. entfernt werden. Beim Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum erhält man das reine *Glykosid C*. Die Chlf.-haltigen Auszüge werden im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit der *Schicht b* vereinigt u. das Gemisch in dem System Chlf.- CH_3OH -*W.* der Fraktionierung unterworfen. Die dabei erhaltene *Zwischenschicht b_1*, wird noch 3—4-mal in der gleichen Weise behandelt u. jedesmal die bzgl. *Zwischenschicht* für sich weiter verarbeitet. Die Schichten b_4 oder b_5 enthalten das *Glykosid B*, frei von *A* u. *C*. Die bei dem Gesamtverf. erhaltenen Rückstandslsgg. mit Gemischen der 3 *Glykoside* werden im Vakuum eingedampft u. erneut im Kreislauf extrahiert. — In ähnlicher Weise lassen sich *A*, *B* u. *C* in der obigen Reihenfolge durch fraktionierte Extraktion von *I* mit *Äthylacetat*, CH_3OH u. *W.* u. zum Schluß mit *Chlf.* + CH_3OH + *W.* erhalten. — Auch nach anderen von *Digitalis lanata* ausgehenden Verff. erhältliche *Glykosidgemische*, soweit sie *A*, *B* u. *C* enthalten, lassen sich wie oben in die 3 Einzelbestandteile zerlegen. Ebenso kann man von *unreinem*, noch indifferente organ. Ballaststoffe enthaltendem *I* ausgehen, soweit diese Verunreinigungen die Trennung in den Systemen Chlf.- CH_3OH -*W.* bzw. *Äthylacetat*- CH_3OH -*W.* nicht verhindern. Nur muß alsdann eine Reinigung von *A*, *B* u. *C* durch Umkrystallisieren aus *A.* oder CH_3OH folgen. — *Eigg. der 3 Glykoside A, B u. C:* *A* krystallisiert aus *A.* u. CH_3OH in kleinen homogenen, dünnen, schmalen u. farblosen, an der Luft oder im Vakuum verwitternden Tafelchen bis zu 10 mm Länge, 1 Teil *A* bei 15° l. in ca. 20 Teilen CH_3OH , 40 Teilen absol. *A.*, 200 Teilen *Äthylacetat*, 225 Teilen Chlf. u. 16 000 Teilen *W.*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24,5^{\circ}$ (Dioxan) ($c = 4$); $(95\%_{\text{ig.}} \text{Alkohol}) = +38,7^{\circ}$ ($c = 1,88$) für das im Vakuum bei 100° getrocknete *Glykosid*. Rk. nach KELLER (vgl. das frühere Ref. nach E. P. 357 926 usw.) unterhalb der Trennungsfläche eine rein braune Zone, die Farbe der Lsg. in Eg. ist blau bis grünlichblau. Bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren in wss.-alkoh. Lsg. entsteht als einziges *Aglykon* das *Digitoxigenin*. Bisher war nur ein einziges krystallin. *Digitalisglykosid* bekannt, das ausschließlich *Digitoxigenin* liefert, nämlich das *Digitoxin*, von dem jedoch *A* völlig verschieden ist. Während das *Digitoxin* eine Löslichkeit in *Chlf.* von weniger als 1 Teil in 20 Teilen, in *W.* in ca. 100 000 Teilen, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8^{\circ}$ (Dioxan) ($c = 4$) zeigt u. 47,9% *Aglykon* enthält, ist 1 Teil *A* in ca. 225 Teilen Chlf., ca. 16 000 Teilen *W.* l., $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ wie oben, u. enthält 37 bis 38% *Aglykon* (*Digitoxigenin*). — *B* aus CH_3OH u. *A.* Krystallform die gleiche wie bei *A*, verwitternd, 1 Teil bei 15° in 15 Teilen CH_3OH , 40 Teilen absol. *A.*, 3500 Teilen *Äthylacetat*, 550 Teilen Chlf. u. 700 Teilen *W.* l., bei 100° im Vakuum getrocknet $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +34,8^{\circ}$ (*A.*) ($c = 1,91$); KELLERsche Rk. unterhalb der Trennungsfläche lebhaft roter Ring, Farbe in Eg. blau bis blaugrün; bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren in alkoh.-wss. Lsg. als einziges *Aglykon* das *Gitoxigenin* liefernd. Bisher letzteres nur aus *Gitoxin* (*Bigitalin*) erhältlich. *B* jedoch nicht ident. mit *Gitoxin* (II): 1 Teil II in ca. 4500 Teilen CH_3OH l., opt. inakt., Geh. an *Aglykon* 46,8%; 1 Teil *B* in ca. 15 Teilen CH_3OH l., $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ wie oben, Geh. an *Aglykon* 37—38%. — *C* aus CH_3OH u. *A.* dieselbe Krystallform wie *A* u. *B*, verwitternd, 1 Teil bei 15° in ca. 20 Teilen CH_3OH , 45 Teilen absol. *A.*, 3300 Teilen *Äthylacetat*, 1500 Teilen Chlf. u. 17 000 Teilen *W.* l., bei 100° im Vakuum getrocknet $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +33,4^{\circ}$ (95%_{ig.} *A.*) ($c = 1,93$); KELLERsche Rk. unterhalb der Trennungsfläche braune Zone, Farbe der Lsg. in Eg. wie bei *B*; bei der Hydrolyse als einziges *Aglykon* das *Lanadigenin* (*Digoxigenin*) liefernd, letzteres bisher aus den beiden *Digitalisglykosiden Lanadigin* (III) u. *Digoxin* (IV) erhältlich, *C* jedoch mit diesen beiden nicht ident., Unterschiede: 1 Teil III in 300 Teilen Chlf., 600 Teilen *W.* l., Geh. an *Aglykon* ca. 45%; IV fast unl. in Chlf. u. *W.*, Geh. an *Aglykon* 49,2%; *C* 1 Teil in 1500 Teilen Chlf., 17 000 Teilen *W.* l., Geh. an *Aglykon* 37—38%. — *Toxizität von A, B u. C:* *A* = 250 000—550 000, *B* = 200 000—500 000, *C* = 200 000—500 000 *F. D.* pro 1 g Substanz. *Toxizitätsverss. an der Katze:* *A* = 0,37 mg, *B* = 0,35 mg, *C* = 0,26 mg. *Digitoxin* = 0,42 mg. Kleinste tödliche Dosis pro 1 kg Katze. (E. P. 370 344 vom 21/10. 1931, ausg. 28/4. 1932. D. Prior. 13/4. 1931. Zus. zu E. P. 357 926; C. 1933. I. 3739. F. P. 735 128 vom 12/4. 1932, ausg. 3/11. 1932. D. Prior. 13/4. 1931.) SCHOTT.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: Ferdinand W. Nitardy, Brooklyn, V. St. A., *Darmanästheticum*. Das Mittel besteht aus einem Gemisch von *Ä.*, Öl u.

Acetylsalicylsäure, z. B. aus 150 g \bar{A} ., 75 g \bar{O} l, 2 Tropfen Paraldehyd u. 15 Körnchen *Acetylsalicylsäure*. (A. P. 1 915 945 vom 17/3. 1932, ausg. 27/6. 1933.) NOUVEL.

H. Glyn Jones, The pharmacy and poisons Act, 1933. Explained. London: Eyre u. S. 1933. 8°. 8s. 6d. net.

G. Analyse. Laboratorium.

K. Richter und **H. Damm**, *Die Verwendung des Mikropolychromars zur Mikroschmelzpunktbestimmung*. Wegen der geringen Unterschiede des Brechungsvermögens der Fettkristalle von dem der fl. Phase ist die mkr. Feststellung des Endpunktes des Schmelzens schwierig. Mit Hilfe des Mikropolychromars nach KRAFT lassen sich nach den Beobachtungen der Vff. Feinstrukturen von sehr geringen Brechungsunterschieden durch kombinierte Dunkel-Hellfeldbeleuchtung deutlich in 2 Farben darstellen; z. B. leuchten in der fl. Phase enthaltene Fetteilchen in der Komplementärfarbe des Untergrundes auf. Auch bei der gewöhnlichen Mikroschmelzpunktbest. stellt der Mikropolychromar eine sehr wesentliche Hilfe dar. (Naturwiss. 21. 517—18. 7/7. 1933. Kiel, Bakteriol. Inst. d. Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anstalt f. Milchwirtschaft.) SKAL.

D. von Klobusitzky, *Ein modifiziertes Elektroultrafiltration* geeignete App. von BECHHOLD-KÖNIG wird so modifiziert, daß diejenigen Teile, welche nur in Deutschland käuflich sind (wodurch für ausländische Benutzer öfters unliebsame Unterbrechungen bis zum Eintreffen der Ersatzteile entstehen), ersetzt werden derart, daß die Neukonstruktion keinerlei Nachteile gegenüber dem klass. BECHHOLD'schen App. aufweist. (J. phys. Chem. 36. 3189—90. 1932. Brazil, Sao Paulo, Physikal.-chem. Abt. d. Inst. Butantan.) GURIAN.

H. Wislicenus, *Ein einfaches Porenviscosimeter und -stalagmometer zur Messung der Molekülrotation und -trennung in Lösungen und einheitlichen Flüssigkeiten*. (Mit Versuchsdaten von K. Uebel.) Vf. gibt eine Apparatur an, in welcher Fl. durch eine Porendüse strömen; die Fl. können als zusammenhängender Strahl oder in Form einzelner Tropfen in einen Meßzylinder ausfließen; die Höhe der Fl.-Säule wird konstant gehalten, man mißt die Durchlaufzeit für ein bestimmtes Fl.-Volumen. Es werden Messungen an *Rohrzuckerlsgg.* verschiedener Konz. durchgeführt, wobei die Porenweite variiert wird. — Bei der Diskussion der Messungen stellt Vf. Betrachtungen an, die für die Diffusion durch Poren begründet sind u. zieht nach dieser Betrachtungsweise Folgerungen über Mol.-Rottung u. -Trennung. (Kolloid-Z. 64. 96—99. Juli 1933. Dresden-Tharandt, Inst. f. Pflanzenchemie u. Holzforschung.) EISENSCHITZ.

Ernst Diepschlag und **Friedrich Karl Buchholz**, *Untersuchungen zur Schaffung einer Einrichtung für die Messung der Viscosität von Siemens-Martin-Schlacken*. Vff. konstruieren ein Torsionsviscosimeter zur Messung der Viscosität von Schlacken. Sie machen Vorverss. an einem behelfsmäßigen App., der eine Registrierung ermöglicht; auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird eine Anordnung entworfen, die für Messungen im Betrieb geeignet ist. Die Eichungsverss. erfolgen mit *Ölen*; geschmolzenem *Pb*, *Cu*, *Phenol*; *Na₂SO₄-Lsg.*; *Hg*. Es werden ferner Messungen an *Schlacken* verschiedener Zus. bei Temp. bis zu 1630° durchgeführt. (Arch. Eisenhüttenwes. 6. 525—37. Juni 1933. Julienhütte, O.-S.) EISENSCHITZ.

J. Howard Arnold, *Die Theorie des Psychrometers*. I. *Der Verdunstungsmechanismus*. (Physics 4. 255—62. Juli 1933. Massachusetts, Inst. f. Technologie, Abt. f. Chemie-Ingenieurwesen.) ETZRODT.

Bernard Lewis und **Guenther von Elbe**, *Die Registrierung von Druck und Zeit bei Gasexplosionen*. Es wird ein App. zur Registrierung des Druckes bei Gasexplosionen mittels einer Stahlmembran beschrieben, der empfindlich ist u. trägheitslos u. konstant arbeitet. Er wurde zu den Unterss. der Vff. (C. 1933. II. 1488) verwendet. (J. Amer. chem. Soc. 55. 504—07. 9/2. 1933. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines, Experiment Station u. Virginia, Univ., COBB Chem. Lab.) L. ENGEL.

Clayton H. Sharp und **H. J. Eckweiler**, *Ein photoelektrischer Komparator für genaue und schnelle Messungen von Reflexionen und Transparenzen*. Vff. beschreiben eine Apparatur zur Messung von Transparenzen u. Remissionen bei spektral zerlegtem Licht. Gearbeitet wird nach einer Substitutionsmethode, wobei eine Photozelle durch zwei Strahlengänge, den Meß- u. den Vergleichsstrahlengang, abwechselnd belichtet wird, u. die beiden Belichtungen durch meßbare Veränderung des einen durch eine Blende auf gleiche Größe gebracht werden. (J. opt. Soc. America 23. 246—50. Juli 1933. New York, Electrical Testing Lab.) FRIESER.

Friedrich Wilhelm Beyer, *Photographisch-photometrische Methode zur Messung der Absorption von Lösungen im Sichtbaren*. Die ungewöhnliche Form der von SAMUEL (C. 1931. II. 1973) für Hexamminkobaltchlorid u. Triäthylendiaminkobaltchlorid angegebenen Absorptionskurven veranlaßte Vf., die Absorption dieser Verbb. mit einer neuen photograph.-photomet. Methode zu untersuchen. Er verwendet ein kontinuierliches Spektrum. Zur Lichtschwächung dient ein rotierender Sektor u. zur Feststellung der Schwärzungsgleichheit zwischen dem Vergleichs- u. dem Absorptionsspektrum ein Mikrophotometer. Zur Kontrolle wendet Vf. auch die KÖNIG-MARTENSsche Spektral-photometermethode an. Die nach beiden Methoden erhaltenen Kurven fallen genau zusammen, weichen aber von denjenigen SAMUELS stark ab. (Z. Physik 83. 806—13. 8/7. 1933. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) KUTZELNIGG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

V. Hovorka, *Über die gravimetrische Bestimmung von Selen in Se^{IV} -Verbindungen mittels Hydrazinhydrat und den Hydrazinsalzen*. (Chem. Listy Vědu Průmysl 26. 563 bis 568. 587—93. 1932. — C. 1933. I. 1170.) MAUTNER.

J. Dick, *Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Arsens als $MgNH_4 \cdot AsO_4 \cdot 6 H_2O$* . Die alles As als Arsenat enthaltende Lsg. wird mit NH_4Cl u. mit Magnesiamixtur versetzt, der Nd. in sehr wenig HCl gelöst u. die Lsg. nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein tropfenweise mit 2,5%ig. NH_3 bis zur dauernden Rotfärbung u. dann noch mit $\frac{1}{3}$ des Gesamtvolumens an konz. NH_3 versetzt. Auf 0—5° abkühlen, nach 1—2 Stdn. durch einen vorher mit A. u. Ä. gewaschenen u. im Vakuum getrockneten Berliner Porzellanfiltertiegel filtrieren, erst mit 2,5%ig. NH_3 bis zum Verschwinden der Cl-Rk., dann 5—6 mal mit 95%ig. A. u. ebenso oft mit Ä. auswaschen u. im Vakuumexsiccator trocknen. Faktor 0,259 01. Das Verf. ist auch zur Halbmikrobest. des As geeignet. (Vgl. C. 1929. II. 1182 u. 1931. I. 1645.) (Z. analyt. Chem. 93. 429—33. 21/7. 1933. Bukarest, Univ.) ECKSTEIN.

H. Remy und R. Siegmund, *Über die Bestimmung von Kalium und Natrium in Form der Sulfate*. Vf. untersucht zunächst die Abhängigkeit der restlosen Entwässerung u. der Verflüchtigung der Sulfate von der Glühtemp. Auf Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse werden Vorschriften für die gewichtsanalyt. Best. von Na_2SO_4 u. K_2SO_4 aus neutralen u. schwefelsauren Lsgg. angegeben. Beim Erhitzen des aus neutraler Lsg. gewonnenen K_2SO_4 tritt zwischen 400 u. 800° eine Gewichtskonstanz auf, oberhalb 800° verflüchtigt sich das Salz merklich. Na_2SO_4 zeigt zwischen 400 u. 700° ebenfalls Gewichtskonstanz, doch erfolgt oberhalb 700° erneute W.-Abgabe. Bei 900°, also oberhalb des Schmelzpunktes, bleibt Na_2SO_4 auch nach mehrstündigem Erhitzen konstant. Die Genauigkeit der ausführlich beschriebenen Arbeitsvorschriften beträgt bei der Best. des Na_2SO_4 aus wss. Lsg. 0,01%, des K_2SO_4 aus wss. Lsg. 0,04%, des K_2SO_4 aus schwefelsaurer Lsg. 0,01%. (Z. analyt. Chem. 93. 321—31. 1933. Hamburg, Univ.) ECKSTEIN.

Trantreng Khoi, *Eine Verbesserung der volumetrischen Phosphorsäure- und Kaliumbestimmung durch Einführung einer neuen Waschmethodik*. Die Best. von P_2O_5 aus dem acidimetr. Wert der Phosphorammoniummolybdatfällung u. die K-Best. auf Grund der Reduktionswrkg. des $K_3[Co(NO_2)_6]$ auf $KMnO_4$, also häufig auszuführende Bodenanalysen, leiden an der zeitraubenden u. verlustreichen Waschmethodik, die sich entweder des gewöhnlichen Rundfilters, des Zentrifugierens oder des umständlich herzurichtenden u. schwierig auszuwaschenden Goochtiegels bedient. Vf. vereinfacht die letzte Methodik, indem er auf den Boden eines gewöhnlichen Goochtiegels nur ein genau passendes, einfaches Rundfilter legt. Bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln (Anfeuchten des Filters, Inbetriebsetzen der Saugpumpe, bevor der Nd. auf das Filter gebracht wird) ist die Methode trotz ihrer Einfachheit u. Schnelligkeit zuverlässig u. für Serienbestst. geeignet. Eine W.-Strahlpumpe genügt für 8 P_2O_5 -Bestst. nebeneinander, für K-Bestst. ist wegen des langsamen Filterierens des $K_3[Co(NO_2)_6]$ eine Motorpumpe erforderlich. Die Beleganalysen, die mit einer KH_2PO_4 -Lsg. von 1,352%₀₀ ausgeführt wurden, ergaben bei 4 Parallelbestst. im Mittel für P_2O_5 98,9% des theoret. Wertes, für K_2O den theoret. Wert. (Ann. Falsificat. Fraudes 26. 217—22. April 1933. Saigon, Inst. des Recherches Agronomiques.) WOECKEL.

K. W. Fröhlich, *Die exakte Sulfatbestimmung im Chrombad*. (Vgl. HENTSCHEL, C. 1933. II. 770.) Vf. zeigt durch Beleganalysen, daß sich nach seinem Verf. auch bei Ggw. von Fe, Cu, Ni u. Al bei der Sulfatbest. eine Fehlergrenze von 2—3%₀ einhalten läßt. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 275. 15/7. 1933. Schwäbisch-Gmünd.) KURTZ.

P. Hentschel, *Bemerkung zu vorstehendem Artikel.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. lehnt die FRÖHLICHsche Methode für den Fall, daß SO_2 in einem „Gebrauchsbad“ bestimmt werden soll, ab u. verweist auf nicht näher angegebene Bestandteile eines solchen Bades, die Komplikationen ergeben sollen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 275. 15/7. 1933. Leipzig.) KUTZELNIGG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Pia Marsili, *Über die Gegenwart des Myrosins in einigen Pflanzenfamilien und über seinen histochemischen Nachweis.* Eingehende Unterss. an einer großen Zahl von Pflanzen, die verschiedenen Familien angehören, haben gezeigt, daß entgegen der bisherigen Meinung die Farbrk. von Orcin + HCl mit *Myrosin* (Violettfärbung in den myrosinhaltigen Zellen beim Kochen) für den Nachweis des Myrosins nicht spezif. ist. (Boll. Soc. Eustach. 31. 9—16. 1933. Camerino, Botan. Inst. d. Univ.) HELLR.

Karin Kaila, *Prüfung und Wertbestimmung verschiedener Safranproben.* Nach dem Verf. von STAMM u. TOMINGAS (C. 1933. I. 94) erfolgt die Wertbest. des Safrans durch colorimetr. Best. der wasserlöslichen Zuckerester der α - u. β -Croceine, colorimetr. Best. der abgespaltenen α - u. β -Croceine in alkoh. Lsg., Ermittlung der Cl-Zahl der Zuckerester u. qualitativen Nachweis von γ -Crocein in alkoh. Lsg. an 0,1 g Safran als Einwaage. Analysenergebnisse, eigene u. von TOMINGAS, von 37 Safranproben in einer Tabelle. (Pharmacia 1932. Nr. 10. 3 Seiten. Dorpat, Univ. Sep.) GROSZFELD.

A. Chalmeta und **C. Chalmeta**, *Die Cocablätter in den Pharmakopen.* Verss. zur Feststellung, ob die Unterschiede in der chem. Zus. der Cocablätter von Bolivien, Truxillo u. Java pharmakol. Unterschiede bedingen, die bei den Wertbest. durch Titration nicht erkannt werden, hatten folgendes Ergebnis: Bei der Titration werden nicht Cocain allein u. nicht die Gesamtalkaloide, sondern die in Ä. I. Alkaloide ermittelt, deren Menge der anästhet. u. tox. Wrkg. der Droge nicht proportional ist. Forderung einer fest umrissenen Vorschrift für Arzneibücher. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 193—208. 1933. Madrid, Pharm. Fak.) DEGNER.

J.-A. Labat und **E. Kergonou**, *Über die Analyse einer Mischung der Hydrochloride von Cocain und Novocain.* Es wird folgendes Verf. zur Trennung der beiden Basen vorgeschlagen: Cocain mit Na-Boratlg. fällen, Identifizierung durch F. 98^o u. Krystalle mit KMnO_4 oder Pikrinsäure u. Mk., Filtrat alkal. machen, Novocainbase mit Ä. ausschüttern, Identifizierung durch F. 152^o u. Diazork. (DAB. 6) oder Rk. mit NaBrO ; Genauigkeit 8—11%. — Cocain allein läßt sich bei Neutralisation der frei werdenden Borsäure auf 0,11% genau bestimmen wie folgt: 10 ccm gesätt. Na-Boratlg. mit 5 ccm Glycerin u. 1 Tropfen Phenolphthaleinlg. (Ph.) versetzen u. feststellen, wieviel Tropfen einer Alkalilauge bis zur Rosafärbung dieser Mischung erforderlich sind (*a* Tropfen); dem in 5 ccm W. + 1 Tropfen Ph. gel. Cocainsalz von der gleichen Na-Boratlg. wie oben bis zur Rosafärbung zutropfen (*b* ccm), dann $a \cdot b/10$ Tropfen der Alkalilauge zusetzen, nach 1-std. Stehen die abgeschiedene Cocainbase auf tariertem Filter sammeln, trocknen u. wägen. (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux 71. 120—25. 1933.) DEGNER.

A. M. Borsalino, *Über die Dezanische Myrrhenreaktion.* Die für Myrrhe charakterist. blauviolette Farbrk. nach DEZANI wird nach Verss. des Vf. ausgelöst durch das äth. Öl der Myrrhe. Der Dest.-Rückstand gibt mit den gleichen Reagentien eine kastanienbraune bis weinrote Farbe. Das Destillat verliert nach längerem Stehen die violette Farbrk. u. gibt dann die des Dest.-Rückstandes. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 82 (11). 149—56. April 1933. Semeria.) GRIMME.

A. Richard Bliss jr., **M. L. Pabst**, **R. W. Morrison** und **E. O. Prather jr.**, *Eine Untersuchung des U. S. P. X.-Verfahrens und ein modifiziertes Verfahren zur Gehaltsbestimmung des „oleoresin of aspidium“.* Auf Grund der Nachprüfung des U. S. P. X.-Verf. zur Rohfilicinbest. im „oleoresin of aspidium“ wird folgendes Verf. empfohlen: 3 g der gut durchmischten Zubereitung im 250 ccm-Kolben in 40 ccm Ä. gel. mit 75 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. (3%) 5 Min. kräftig durchschütteln, in einem Scheidetrichter klar absetzen lassen, die wss. Fl. abfiltrieren, den Kolben mit 2 mal 25 ccm der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. nachspülen, mit diesen Spülportionen einzeln verfahren wie oben, die vereinigten wss. Lsgg. mit konz. HCl deutlich ansäuern (Lackmus), mit 30, 20, 15 ccm Ä. ausschüttern, vereinigte äth. Lsgg. filtrieren, Filter mit Ä. waschen, eindampfen, bei 100^o trocknen u. wägen. Mindestgeh.: 24% Rohfilicin. — Der vom D.A.B. 6 für das entsprechende Extractum Filicis geforderte Geh. von 25% wurde von keinem der nach diesem Verf. untersuchten Muster erreicht. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 289—90. 1933.) DEGNER.

Julius von Mikó, *Über den Coffeingehalt der Tinctura Kolae*. Der Coffeingeh. einer durch Maceration (1:5, mit verd. A.) bereiteten Kolatinktur u. dessen Beeinflussung durch den Zerkleinerungsgrad der Droge wurde untersucht. Das C. 1929. II. 3045 referierte Verf. wurde modifiziert wie folgt: 40 g Tinktur auf 5 g eindampfen, 15 cem h. W. zusetzen, diese Mischung im Scheidetrichter (Sch.) k. mit 2 cem NH_3 -Fl. u. 100 cem Chlf. versetzen, nach 20 Minuten Stehen 20 Minuten schütteln, nach Absetzen 50 cem der Chlf.-Lsg. ablassen, eintrocknen, Rückstand in 3 cem Chlf. lösen, dieser Lsg. 20 cem 0,1-n. H_2SO_4 zusetzen, Chlf. vertreiben (W.-Bad), H_2SO_4 -Lsg. in Sch. filtrieren, mit einigen cem W. nachspülen, mit 5-n. NH_3 -Fl. alkal. machen (ca. 2,5 cem), mit 50, 40, 30, 20 cem Chlf. ausschütteln, Chlf.-Lsgg. in tariierter Schale vorsichtig (W.-Bad) eintrocknen, trocknen u. wägen (Coffein). — Auf Grund der im Original tabellar. zusammengestellten Unters.-Ergebnisse wird die Verwendung nur vollkommen feinen Kolanußpulvers zur Tinkturbereitung empfohlen. Kennzahlen solcher Tinktur: D.¹⁶ 0,898—0,901, Trockenrückstand mindestens 2 $\frac{0}{0}$, Coffeingeh. mindestens 0,25 $\frac{0}{0}$. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 301—02. 18/5. 1933. Debreczin, Univ.) DEG.

Dr. N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, *Capillarelektrometer*, dad. gek., daß das mit dem Capillarrohr verbundene, bzw. an dieses angeschlossene Steigrohr schräg, beispielsweise unter 45°, angeordnet ist. — Die Bauweise hat den Vorteil, daß das Instrument, wenn es durch zu starke oder falsche Polarisation untauglich geworden ist, durch nur einmalige Schwenkung wieder gebrauchsfähig zu machen ist. Es genügt, das Instrument nach der Seite des schrägen Steigrohrs niederzuschwenken, worauf dann das Quecksilber mit der Schwefelsäure eine Verlagerung vornimmt u. beim Zurückschwenken im Capillarrohr eine neue reine Quecksilberoberfläche erhalten wird, u. zwar an der gleichen Stelle wie zuvor, so daß die Ablesevorr. ohne weitere Verstellung wieder weiter benutzt werden kann. (D. R. P. 581 155 Kl. 21e vom 14/12. 1932, ausg. 22/7. 1933.)

HEINRICHS.

Aktiebolaget Carba, Stockholm, *Gasanalytischer Apparat*, bei dem durch Diffusion eines Bestandteiles des zu untersuchenden Gases durch ein Meßkammer abschließendes poröses Organ u. nachfolgende Absorption des Bestandteiles in der Meßkammer oder Weiterdiffusion ein der jeweiligen Menge dieses Bestandteiles entsprechender Druckunterschied im App. aufrechterhalten wird, gek. durch eine den Raum hinter dem Diffusionsorgan (Meßkammer) mit einem Raum vor dem Diffusionsorgan verbindende Leitung, die eine regulierbare Drossleinrichtung enthält, zum Zwecke, eine die Größe des genannten Druckunterschieds beeinflussende kontinuierliche Gasströmung zu dem Raum mit dem niedrigeren Druck beim Betrieb des App. zu ermöglichen. — Die Erfindung ermöglicht es, den auf beiden Seiten des Diffusionsorgans beim Arbeiten des App. entstehenden Druckunterschied derart zu regeln, daß er für einen bestimmten Geh. des zu untersuchenden Gasbestandteils einen bestimmten Wert annimmt. Demnach ist es möglich, die den Druckunterschied anzeigende Skala gleichartig für alle Apparate auszuführen. Die Erfindung ist besonders von Bedeutung für die Best. des Kohlenoxydgeh. von Verbrennungsgasen. (D. R. P. 581 595 Kl. 421 vom 4/8. 1931, ausg. 31/7. 1933. Schwed. Prior. 5/8. 1930.)

HEINRICHS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Stanley L. Handforth**, Woodbury, *Bestimmung von Spuren von Salpetersäure in schwefelsauren Lösungen*. Man bestimmt die EMK., welche zwischen zwei in die Lsg. gebrachten Elektroden aus verschiedenen Metallen entwickelt wird. Man benutzt z. B. eine Elektrode aus Cu u. eine aus Durisen. Oder die eine Elektrode besteht aus Pt u. die andere aus Sb. Die EMK. wird durch die HNO_3 stark beeinflusst. (A. P. 1915 126 vom 26/1. 1932, ausg. 20/6. 1933.)

DREWS.

Theodor Koch, Chemische und mikroskopische Untersuchungen vom kranken Menschen. Harn, Blut, Sputum, Magen- und Darminhalt. 2., neubearb. u. verb. Aufl. von Paul Schugt. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1933. (193 S.) 8°. Lw. M. 8.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Karl Grün, *Kreiselpumpen für Sonderzwecke*. Kreiselpumpen für h. u. leicht verdampfende, für verunreinigte u. chem.-akt., sowie für zähe Fl. (7 Abb.). (Chem. Fabrik 6. 325—28. 2/8. 1933. Wien.)

PANGRITZ.

E. Kramer, *Betrieb von Filtrieranlagen*. Prakt. Angaben über Arbeiterfrage u. Behandlung von Filtertüchern u. Filteranlagen. (Chemiker-Ztg. 57. 621. 9/8. 1933. Charlottenburg.) GROSZFELD.

W. Reerink, *Flugstaubabscheidung aus Rauchgasen*. Krit. Zusammenfassung u. Ergänzung eines Berichtes der engl. Electricity Commission über nasse u. trockene Entstaubungsverf. einschließlich der Elektrofiltration. (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 770—72. 15/7. 1933. Essen.) SCHUSTER.

C. Boe, *Rektifikation von flüssiger Luft*. Übersicht über die Grundlagen (Diagramme: Isothermen, Isobaren, i - ξ -Diagramme, Kompressionsarbeit) u. prakt. Erfahrungen der LINDE A.-G. (Tekn. Ukebl. 80. 284—88. 25/5. 1933.) R. K. MÜLLER.

Müller & Krieg, Friedeberg, Queis, *Herstellung von gegen chemische Stoffe widerstandsfähigen Gefäßen* mit einer aus aufvulkanisierten keram. Platten bestehenden Innenauskleidung, dad. gek., daß die einzelnen Wände oder Teile der Gefäße vor dem Zusammenbau mit dieser Schutzauskleidung versehen werden. Die Gefäße dienen hauptsächlich für Färberei- u. Bleichereizwecke u. sind gegen H_2SO_4 , HCl , Alkalien sowie gegen Temperaturwechsel widerstandsfähig. (Zeichnung.) (D. R. P. 581 866 Kl. 12 f vom 17/5. 1931, ausg. 4/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

Willy Kordatzky, München, *Vorrichtung zur kontinuierlichen automatischen Dosierung und Mischung von Flüssigkeiten in bestimmtem Mengenverhältnis*, dad. gek., daß das alternierende Niveau einer den unteren Teil eines kommunizierenden Röhrensystems füllenden Sperrfl. von hohem spezif. Gewicht, wie Hg, dessen Steigen u. Sinken durch eine in dem einen Schenkel des Röhrensystems befindliche, durch kontinuierlichen Zustrom allmählich wachsende u. sich selbst abhebernde, über der Sperrfl. lastende Fl.-Säule bewirkt wird, in dem anderen Schenkel des Röhrensystems beim Sinken eine abzumessende Fl. durch Freigabe eines Zuflußrohres zu einem Meßgefäß in letzteres einströmen läßt u. beim Steigen aus diesem herausdrückt. (D. R. P. 581 594 Kl. 421 vom 6/12. 1930, ausg. 29/7. 1933.) HEINRICHES.

Joseph W. Bartlett, Dallas, *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Das Gas wird durch Injektoren unter Druck in eine Na_2CO_3 -Lsg. geleitet, so daß letztere während der gesamten Einwirkungsdauer eine Suspension mit dem Gas bildet. Gas u. Fl. werden sodann getrennt u. letztere zurückgeleitet. Die Lsg. kann durch Belüften regeneriert werden. (A. P. 1 916 551 vom 2/9. 1930, ausg. 4/7. 1933.) DREWS.

St. Bálint, Budapest, *Entschwefelung von Gasen bei gleichzeitiger Natriumsulfidgewinnung*. Techn., H_2S enthaltende Gase werden mit alkalihaltigen Laugen gewaschen. Der in den Laugen befindliche H_2S wird hierauf mittels Kalk $[Ca(OH)_2]$ u. Natriumsalzen (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$) zu Na_2S umgewandelt. Die Waschlauge enthalten bereits vor der H_2S -Absorption so viel Na_2S , daß nach der erfolgten Absorption u. Regeneration eine Abkühlung kristallisiertes Na_2S ergibt. Die Mutterlauge wird wieder zur Gasreinigung verwendet, der W.-Verlust durch das anfallende Waschwasser des Nd. ($CaSO_4$, $CaCO_3$) ersetzt. Sämtliche Arbeitsvorgänge werden unter Ausschluß von Luft durchgeführt. (Ung. P. 105 323 vom 14/8. 1931, ausg. 1/3. 1933.) G. KÖNIG.

Girdler Corp., V. St. A., *Herstellung von stickstoffreichen Aminoalkoholen*. Man läßt 1 Mol Glycerindichlorhydrin auf 2 l 15—20%ig. NH_3 bei 5—10° in Ggw. von 2 Mol $NaOH$ 15—20 Min. einwirken, dest. dann NH_3 u. W. ab, trennt durch Eindampfen vom $NaCl$ u. gießt die konz. Lsg. in A. oder Isopropylalkohol, um das noch gel. $NaCl$ abzuscheiden. Das entstandene 1,3-Diamino-2-oxypropan hat F. 42°, Kp. etwa 235°. — Aus wss. Piperidin u. Äthylenchlorhydrin kann man Piperidyläthanol herstellen. — Die Verb. sind zur Absorption von CO_2 oder H_2S aus Gasen geeignet. — Hierzu vgl. auch F. P. 746 205; C. 1933. II. 1067. (F. P. 746 206 vom 22/11. 1932, ausg. 24/5. 1933. A. Prior. 23/11. 1931.) ALTPETER.

Kendall Co., Boston, Massach., übert. von: **Paul F. Ziegler**, Evanston, und **Harry E. Simmons**, Chicago, Ill., *Mittel zur Erzeugung von Wärme durch Zugabe von Wasser für Heizkissen etc.*, bestehend aus feinem Eisengriß (200 g) u. akt. Kohle (20 g) u. H_2SiO_3 (20 g). Letztere kann ersetzt werden durch 2 Teile $FeCl_3$. Gemäß einem anderen Beispiel werden benutzt 200 g Fe-Griß, 20 g akt. Kohle, 2 g $FeCl_3$ u. 20 g Holzmehl. Das Gemisch wird mit 50 g W. versetzt. Die Temp. steigt innerhalb einer halben Min. auf 160° F. An Stelle von Fe können auch Cu, Ni, Al, Zn oder andere Metalle benutzt werden. (A. P. 1 910 874 vom 19/9. 1930, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

Selden Research & Engineering Corp., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jäger**, Mount Lebanon, Pennsylvania, V. St. A., *Vorrichtung zur Ausführung*

katalytischer Reaktionen. Es wird die Konstruktion von Vörr. zur Ausführung katalyt. Rkk. beschrieben. Die katalyt. Rkk. gehen in Röhren vor sich, die von Heizfl., wie Quecksilberlegierungen, Salzlgg. oder geschmolzenen Salzgemischen, umgeben sind. (A. P. 1 917 716 vom 31/5. 1930, ausg. 11/7. 1933.) EBEN.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Ralph C. Wilbur,** Brooklyn, *Adsorptionsmittel.* SiO₂ enthaltendes Material wird in einer h. Alkalicarbonatlg. digeriert. Der ungel. Rückstand wird abgetrennt, während man die Lsg. auf erhöhter Temp. hält. Der Rückstand wird mit H₂SO₄ digeriert, das Ungelöste abgetrennt, gewaschen u. getrocknet. Das Ausgangsmaterial kann gegebenenfalls zuvor mit Säure behandelt werden. Aus der durch die Alkalicarbonatbehandlung erhaltenen Lsg. läßt sich gegebenenfalls durch Köhlen eine akt. SiO₂ fällen, die als Reinigungs- u. Entfärbungsmittel benutzt werden kann. (A. P. 1 916 902 vom 19/11. 1930, ausg. 4/7. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener,** Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung geformter oder körniger, adsorptionsfähiger Massen,* dad. gek., daß man andere feinkörnige oder pulverige Adsorbentien als akt. Kohle, u. zwar solche anorgan. Natur, insbesondere akt. SiO₂, mit einem koll. oder durch Fällung in feinverteilter Form erhaltenen Bindemittel, das selbst eine poröse M. von hohem Adsorptionsvermögen zu bilden vermag, zu Formlingen verarbeitet, diese darauf trocknet u. bzw. oder glüht, wobei gegebenenfalls das Bindemittel, sofern es noch nicht in poröser Form vorliegt, durch eine Behandlung mit chem. oder lösend wirkenden Stoffen in einen porösen oder ultraporösen Zustand übergeführt wird. (D. R. P. 581 303 Kl. 12i vom 22/7. 1925, ausg. 25/7. 1933.) DREWS.

[russ.] **B. N. Dolgow,** Die Katalyse in der Industrie. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (119 S.) Rbl. 2.25.

III. Elektrotechnik.

Maurice Leblanc, *Eine neue elektrische Lampe mit hoher Ausbeute: die Natriumdampflampe.* Grundlagen, Beschreibung. (Nature, Paris 1933. II. 103—07. 1/8. 1933.) R. K. MÜLLER.

L. J. Buttolph und **D. W. Dana,** *Praktische Methoden zur Zündung von Quecksilberbogen.* Nach einer Übersicht über die verschiedenen, bisher gebräuchlichen Methoden zur Zündung von Gasentladungsbögen wird eine neu entwickelte Methode ausführlich beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 4. 206. April 1933. New Jersey, Gen. Elektr. Vapor Lamp. Comp. Hoboken.) KOLLATH.

Jaroslaw's Erste Glimmerwaren-Fabrik in Berlin, Berlin-Weißensee, *Isolierkörper aus Hartpapier mit in diese eingebetteten metallischen Einlagen,* dad. gek., daß das Hartpapier an den Rändern der Metalleinlagen bzw. in ihrer Umgebung einen höheren Geh. an Harz oder einem sonstigen zusätzlichen Isoliermittel aufweist als an den übrigen Stellen. Als zusätzliche Randisolierung kann ein Material mit höherer Dielektrizitätskonstante dienen als für den übrigen Teil des Isolierkörpers. — Durch die Maßnahme gemäß dem Patent soll ein Ausgleich der Mehrbeanspruchung der Metalleinlagen an den Rändern erzielt werden, so daß man nicht mehr nötig hat, das ganze Dielektrikum zur Erreichung dieses Zwecks zu verstärken. Die Durchschlagsfestigkeit wird an den Rändern heraufgesetzt, u. es wird dadurch erreicht, daß dort Ionisierungerscheinungen, die auf die Dauer zu Anfressungen führen, erst bei wesentlich höheren Spannungen auftreten als sonst. (D. R. P. 581 762 Kl. 21 c vom 23/8. 1929, ausg. 2/8. 1933.) HEINRICHS.

Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von flüssigen oder verflüssigten Isolierstoffen,* dad. gek., daß Walkererde u. Aluminium-, Calcium- oder Bariumoxyd zur Einw. auf den Isolierstoff gebracht werden, beispielsweise durch Filtration der Isolierfl. über ein Gemisch dieser Stoffe. Es kann auch auf den Isolierstoff zuerst die Walkererde u. dann das Aluminiumoxyd zur Einw. gebracht werden. Die Isolierfl. wird also nach der Erfindung vor dem Gebrauch durch chem. Einww. verändert, um sie für Isolierzwecke erst geeignet zu machen. Das Verf. ist auf feste Isolierstoffe dann anwendbar, wenn diese durch Wärme verflüssigt werden können, z. B. auf Cumaron u. α -Naphthylamin. (D. R. P. 580 565 Kl. 21 c vom 21/2. 1928, ausg. 12/7. 1933. A. Prior. 19/2. 1927.) HEINRICHS.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Konrad Höfner**, Berlin-Hasellhorst), *Verfahren zur Herstellung von Verbindungsstellen ölgefüllter Kabel mit Hilfe einer in die Enden der Hohlleiter eingeführten Hülse*, dad. gek., daß die Leiterenden auf der Hülse mit Hilfe eines Metallringes hart zusammengelötet werden. — Durch das Verf. lassen sich die Kabelenden miteinander verbinden, ohne daß größere Ölverluste auftreten u. die Leiterverbindungsstelle eine schädliche Verdickung erhält. (D. R. P. 582 168 Kl. 21c vom 3/9. 1930, ausg. 9/8. 1933.) HEINRICHS.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer autogenen Schweiß- oder Lötverbindung zwischen Kabelleitern*, bei welchem die in Klemmbacken eingespannten Leiter während des Verlötens oder Schweißens in ihrer Achsrichtung gegeneinandergedrückt werden, dad. gek., daß die Lötstelle durch einen Brenner bis zur Schmelztemp. des Lotes bzw. bis zur Schweißtemp. erwärmt u. daß im Augenblick des Schmelzens der Brenner sofort entfernt, die Klemmbacken schlagartig geöffnet u. die Leiter dadurch automat. aus den h. Klemmbacken befreit werden. — Durch das Verf. soll bei Anwendung der autogenen Schweißung vermieden werden, daß bei zu langer Druck- u. Erwärmungsdauer die Leiter sich an der Schweißstelle stauchen u. daß die Kabelisolation unter der strahlenden Wärme der Brennerflamme sowie unter der in den Leitern an der Lötstelle aufgespeicherten Wärme leidet. (D. R. P. 581 887 Kl. 21c vom 16/4. 1930, ausg. 4/8. 1933.) HEINRICHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Richard Karl Müller**, Bad Soden, Taunus, und **Ludwig Berlin**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für alkalische Sammler mittels einer Strangpresse*, dad. gek., daß die so erhaltene akt. M. direkt ohne Verwendung einer besonderen Preßvorr. mittels des beim Austritt aus der Matrize noch vorhandenen Drucks in die für die Preßlinge bestimmten Formen, z. B. Hüllen oder Taschen, eingepreßt wird. — Bei Verwendung von Schneckenstrangpressen kann das Pulver kontinuierlich am hinteren Ende der Schnecke eingefüllt werden, bei Verwendung von Kolbenstrangpressen werden die akt. Massen zweckmäßig zu Pulverbriketten vorgepreßt. Die Preßlinge sollen große Gleichmäßigkeit mit Homogenität vereinigen. (D. R. P. 531 587 Kl. 21b vom 12/5. 1928, ausg. 18/8. 1931.) HEINRICHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Richard Karl Müller**, Bad Soden, Taunus, und **Ludwig Berlin**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Herstellung von aktiven Massen für alkalische Sammler* nach Pat. 531587, dad. gek., daß die akt. M., gegebenenfalls nach Zusatz einer hochviscosen, wasserlöslichen Fl., beispielsweise Glycerin, aus einer Matrize mit verhältnismäßig langem Auslauf zu einem geformten Körper, beispielsweise Band, Röhren oder Strang, verpreßt wird, welcher gegebenenfalls nach Unterteilung in Tabletten oder Stäbe in die entsprechende Umhüllung eingebracht u. in bekannter Weise aufgearbeitet wird. — Durch die Ausbildg. der Matrize mit langem Auslauf bleibt der gepreßte Körper in seiner endgültigen Form noch eine Zeit lang unter Druck. Dadurch erhält er ausreichende Festigkeit u. bröckelt nachher nicht auseinander. Der Zusatz von Glycerin wird zweckmäßig auf etwa 10–20% bemessen. Die M. wird z. B. aus 80 Gewichtsteilen frischgefälltem Nickelhydroxyd, 20 Gewichtsteilen Graphit u. 15 Gewichtsteilen Glycerin gemischt oder aus 84 Gewichtsteilen Fe₃O₄-Pulver, 10 Gewichtsteilen Eisenpulver, 6 Gewichtsteilen HgO u. 10% Glycerin. An Stelle von Glycerin können auch Glykol, W., Kalilauge, alkal. Lsgg. angewendet werden. (D. R. P. 570 387 Kl. 21b vom 27/3. 1929, ausg. 14/2. 1933. Zus. zu D. R. P. 531 587; vgl. vorst. Ref.) HEINRICHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Richard Karl Müller**, Bad Soden, Taunus, und **Ludwig Berlin**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Herstellung geformter aktiver Massen für alkalische Sammler* nach Pat. 570387, dad. gek., daß die akt. M. so plast. gemacht wird, daß der Preßdruck bei 3000–1000 kg/qcm u. darunter liegen kann. — Die größere Plastizität kann z. B. erreicht werden durch Zusatz größerer Mengen von Anfeuchtungsmitteln, wie Glycerin, Glykol, W., alkal. Lsgg. u. dgl. (D. R. P. 579 496 Kl. 21b vom 17/9. 1929, ausg. 28/6. 1933. Zus. zu D. R. P. 570 387; vgl. die beiden vorst. Referate.) HEINRICHS.

Electro Formation, Inc., Medford, V. St. A., übert. von: **Howard J. Tyyzer**, Melrose, V. St. A., *Elektrolytischer Kondensator*. Die Anode aus einem filmbildenden Metall, z. B. Al, ist in dem die Kathode bildenden Gefäß für den Elektrolyten derart

angeordnet, daß sie immer von der Fl. bedeckt ist. Man setzt die plattenförmig gestaltete, oben zur Vergrößerung der Oberfläche mit Vorsprüngen versehene Anode in den Boden eines Behälters aus Cu ein, der im Deckel eine Füllöffnung für den Elektrolyten besitzt. Die Vorr. ist billig in der Herst. u. verhindert die Bldg. von Leckströmen. (A. P. 1 915 457 vom 4/9. 1930, ausg. 27/1. 1933.) GEISZLER.

British Thomson Houston Co., Ltd., London, übert. von: **Hugh Eversfield Thomson**, Schenectady, V. St. A., *Lichtelektrische Zelle*. Zur Herst. der Kathode versilbert man zunächst ein dünnes Blättchen u. oxydiert dann den Überzug durch Erhitzen in einer O₂ enthaltenden Atmosphäre, was in der Umhüllung der Zelle geschehen kann. Hierauf wird durch Aufdampfen Cs aufgebracht, das sich mit dem oxydierten Metall gut verbindet. In der Zelle ist die Kathode von einer als Anode dienenden Drahtspirale umgeben, die entsprechend der Blättchenform der Kathode flachgedrückt ist. Auf beiden Seiten der Anode befindet sich je eine gitterartig gestaltete Elektrode, die mit der Kathode leitend verbunden ist, um ein Ionenbombardement der Kathode zu verringern. (E. P. 393 471 vom 21/10. 1932, ausg. 29/6. 1933. E. Prior. 23/10. 1931.) GEISZLER.

Giuseppe Zuliani, La fabbricazione del carburo di calcio, leghe di ferro e lavorazioni varie al forno elettrico aperto. Torino: G. Lavagnolo 1933. (256 S.) 16°. L. 12.—

IV. Wasser. Abwasser.

H. Kliewe, *Über den Keimgehalt der Mineralwässer und seine Beeinflussung durch Kohlensäure*. Bei 18—20° hat CO₂ keine oder geringe keimtötende Wrkg., deutliche bei 37°. Typhus- u. Paratyphusbacillen waren in 48 Stdn. abgestorben. Als Ursache für Verschmutzung von Mineralwässern wurden vorwiegend unsaubere Flaschenverschlüsse (Gummiringe), seltener Verunreinigung der wasserführenden Schicht oder ungenügende Flaschenreinigung beobachtet. (Mineralwasser-Fabrikant 37. 625—26. 19/8. 1933. Gießen.) GROSFELD.

Albert Lütje, *Wissenswertes von dem Kautschuk und Gummi*. Über das Verh. von Kohlensäure u. Mineralwasser gegen Kautschuk. (Mineralwasser-Fabrikant 37. 558—60. 22/7. 1933.) H. MÜLLER.

Albert Lütje, *Die Geschmacksprüfungen der im Mineralwasser gelösten Salze*. Der durch „Helligkeit“ ausgedrückte Geschmackscharakter der organ. Salze wird im wesentlichen durch Temperaturempfindung (Lösungswärme) hervorgerufen. Mit steigender Zahl der O- u. N-haltigen Gruppen im Molekül steigt die Helligkeit (MICHAEL). Bei Mineralwässern u. Limonaden muß gutes W. ohne Geschmack sein. Fe über 0,3 mg/l bedingt Tintengeschmack. Von Anionen ist die Hydroxylgruppe zuerst geschmacklich bemerkbar, dann folgen in Abständen NO₃['], Cl['], HCO₃['] u. SO₄[']. Von Kationen ist Na['] leichter als K['], Mg['] leichter als Ca['] zu schmecken. Bei Trinkwasser dürfen für 1 l 168 mg MgCl₂, 500 mg CaCl₂ u. 400 mg NaCl nicht überschritten werden. (Mineralwasser-Fabrikant 37. 609—11. 12/8. 1933. Bremen.) GROSFELD.

R. Stumper, *Die physikalische Chemie der Carbonatausscheidungen des Wassers und ihre Nutzanwendungen*. Es werden nach Gleichgewichtstheoret. u. reaktionskinet. Betrachtungen der CaCO₃-Abscheidung (vgl. C. 1933. I. 2357 u. früher) die techn. Möglichkeiten der Beeinflussung der Carbonatausscheidung hinsichtlich Temp., Druck, Oberfläche, Bewegungszustand, Konz. von Bicarbonat u. Carbonat, u. freier Kohlensäure besprochen. (Wärme 56. 315—18. 346—51. 3/6. 1933. Esch [Luxemburg].) MANZ.

F. E. Stuart, *Beseitigung von Geschmack und Geruch mit pulverförmiger aktivierter Kohle*. (Vgl. C. 1933. II. 1409.) Bei Auftreten von starkem Geschmack oder Geruch im W. sollen zunächst 0,1 g je cbm Kohle in den Filtern, 2,5 g je cbm Tagesdurchsatz, evtl. in Anteilen im Mischraum, zur Stabilisierung des alten Schlammes, dann laufend 1 mg/l zum Rohwasser, 2,0 mg/l zum W. vor den Filtern zugesetzt werden. Diese Mengen können dann den jeweiligen Verhältnissen entsprechend variiert werden, es ist empfehlenswert, auf längere Zeit ca. 0,5 mg/l dem Rohwasser zuzuführen, um die Zers. des Schlammes zu verhindern u. die Flockung zu verbessern. (Engng. Contract Rec. 47. 675—76. 12/7. 1933. New York, N. Y.) MANZ.

W. H. Walker, *Enthärtung in der städtischen Wasserversorgung*. Fortsetzung der C. 1933. II. 1410 ref. Arbeit. (Canad. Engr. 65. Nr. 3. 15—18. 18/7. 1933. Islington, Ont.) MANZ.

Paul Köppel und Steinbrunn, *Die Rolle der Neutralsalze bei der Speisewasser-aufbereitung mit Trinatriumphosphat nach dem Verfahren Budenheim*. Es wird gezeigt, daß der nach dem Verf. BUDENHEIM erhaltene Phosphatschlamm Kieselsäure enthält u. allgemein geschlossen, daß bei diesem Verf. ein Ablassen von Kesselwasser zur Entsalzung unnötig sei. (Wärme 56. 360—62. 10/6. 1933. Budenheim.) MANZ.

Harry F. Ferguson und W. Homer Wisely, *Verminderung des Geruchs der Abwasserreinigungsanlage und der Verunreinigung des Vorfluters durch Chlorung in Downers Grove, Ill.* Die notwendige Erweiterung einer überlasteten Klär- u. Tropfkörperanlage konnte durch Chlorung (10 mg/l) des Zulaufs zu den alten IMHOFF-Becken durch 2-malige Chlorung (15 bzw. 9 mg/l) des übrigen, von der Anlage nicht bewältigten Teils des rein häuslichen Abwassers vor u. nach Klärung umgangen werden. (Water Works Sewerage 80. 200—02. Juni 1933. Illinois, Dept. of Publ. Health.) MANZ.

A. E. Griffin, *Die Regelung des Chlorzusatzes bei der Beseitigung des Geruchs des Abwassers*. Der zur Beseitigung des H₂S u. zur Abtötung der sulfatreduzierenden Keime notwendige Zusatz an Chlor, der geringer ist als der Cl-Bedarf, kann mit Hilfe der Methylenblauprobe ermittelt werden. (Water Works Sewerage 80. 218—19. 15/6. 1933.) MANZ.

Friedrich L. Hahn, *Die zweckmäßige Darstellung von Analyseergebnissen. Bemerkungen zu einer Arbeit von J. Leick*. Vf. weist darauf hin, daß Mol, mmol etc. Mengen-, nicht Konz.-Bezeichnungen darstellen, woraus sich Berichtigung der von LEICK (vgl. C. 1933. I. 3759) aufgestellten Beziehungen ergibt. (Angew. Chem. 46. 281. 20/5. 1933. Frankfurt a. M.) MANZ.

Oscar Gullans, *Verfahren zur Geruchsbestimmung*. Es wird das Verf. der quantitativen Geruchsbest. nach SPAULDING durch Ermittlung der Verdünnung, bei der der Geruch verschwindet, die Bereitung des geruchsfreien W. mit gekörnter oder pulverförmiger aktivierter Kohle, Vorbereitung der Gefäße etc. besprochen. (J. Amer. Water Works Ass. 25. 974—81. Juli 1933. Chikago, Ill.) MANZ.

V. Anorganische Industrie.

—, *Das Ozon und seine Anwendungsarten*. (G. Chimici 27. 212—18. Juni 1933.) HELRIGEL.

L. Szegő, *Untersuchungen über den Bleikammerprozeß*. III. (II. vgl. C. 1933. I. 560.) Aus der Best. der Geschwindigkeit, mit der SO₂ von W. u. H₂SO₄ verschiedener Konz. aufgenommen wird, ergibt sich, daß die SO₂-Absorption bei den in Frage kommenden H₂SO₄-Konz. (40—80%) die langsamste Absorptionsrk. des Bleikammerverf. ist. Unter n. Bedingungen entspricht die Absorptionsdauer des SO₂ prakt. der Verweilzeit des Gases in der Kammer. Durch größere Oberfläche wird die Absorption begünstigt bis zu einem Grenzwert, der durch die Geschwindigkeit der Rückoxydation des NO bedingt ist; das Verhältnis Vol. : Oberfläche wird für diesen Fall zu 1,8 cm berechnet. Die in den Kammern vorhandenen Nebel nehmen an den Rkk. der fl. Phase prakt. nicht teil. Vf. diskutiert die Theorie der in Bleikammerverf. sich abspielenden Rkk. in Anlehnung an MÜLLER (C. 1931. II. 3372. 1933. I. 1334) u. ABEL (C. 1933. I. 1231). (G. Chim. ind. appl. 15. 109—12. März 1933. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Raymond F. Bacon, Bronxville, und **Henry T. Hotchkiss jr.**, New Rochelle, *Verarbeiten von eisensulfidhaltigen Stoffen*. Das Ausgangsmaterial wird bei solchen Tempp. mit einem Chlorierungsmittel, z. B. Cl₂, behandelt, die in dem Maße progressiv ansteigen, als weniger chlorierte Teile des eisensulfidhaltigen Materials mit dem Chlorierungsmittel in Berührung kommen. (A. P. 1 917 222 vom 25/2. 1930, ausg. 11/7. 1933.) DREWS.

Raymond F. Bacon, Bronxville, und **Isaac Bencowitz**, New York, *Gewinnung von Schwefel aus eisensulfidhaltigen Stoffen*. Das Ausgangsmaterial wird mit Sulfurylchlorid behandelt, wobei man solche Tempp. einhält, daß festes FeCl₃ neben S-Dampf u. SO₂ entsteht. Der S wird vom SO₂ getrennt, während das FeCl₃ zur Erzeugung von Cl₂ dient, das mit dem SO₂ in Sulfurylchlorid übergeführt wird. (A. P. 1 917 224 vom 26/2. 1930, ausg. 11/7. 1933.) DREWS.

Raymond F. Bacon, Bronxville, und **Rocco Fanelli**, New Rochelle, *Verarbeiten von eisensulfidhaltigen Stoffen*. Das Ausgangsmaterial wird in einen Rk.-Raum gebracht, in dem Zonen steigender Temp. aufrecht erhalten werden. In eine Zone ver-

hältnismäßig niedriger Temp. bringt man sodann ein Gemisch von eisenchloridhaltigen Chlorierungsmitteln, z. B. Cl u. FeCl_3 . Das Cl u. FeCl_3 reagieren zuerst mit den Sulfiden des Fe, Cu u. Ni, wobei neben freiem S FeCl_2 , sowie die Chloride von Cu u. Ni erhalten werden. Der freie S verdampft u. wird außerhalb der Anlage gesammelt. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (A. P. 1 917 231 vom 26/2. 1930, ausg. 11/7. 1933.) DREWS.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, *Apparat zum Zerlegen von komplexen Fluoriden*. Das Wesentliche des App. ist ein Rk.-Raum, in dem das Material während der Zers. in dünnen Schichten ausgeteilt wird. Der kon. Körper, an dem das zu zersetzende Material beim Einführen in den App. hinabgleitet, rotiert u. wird erhitzt. Die Zers. des Materials findet während des Entlanggleitens an diesem Körper statt. (A. P. 1 918 377 vom 26/7. 1927, ausg. 18/7. 1933. D. Prior. 27/7. 1926.) DREWS.

Ammonia Casale S. A., Lugano-Massagno, *Herstellung eines Katalysators für die Ammoniaksynthese* durch oxydierende Schmelzung von Fe oder Fe-Legierungen im O_2 -Strom, dad. gek., daß die Schmelze in einem Tiegel durchgeführt wird, der mit einer M. ausgekleidet ist, die ident. ist mit der herzustellenden M. (Hierzu vgl. z. B. Oc. P. 97665; C. 1925. I. 1002.) (D. R. P. 580 123 Kl. 12k vom 23/10. 1923, ausg. 6/7. 1933.) DREWS.

Emil Collett, Paris, *Absorption von nitrosen Gasen und Herstellung von Salpetersäure*. Als Absorptionsmittel verwendet man W. oder verd. Salpetersäure, wobei man zur Absorption der in den Restgasen enthaltenen Stickstoffverb. eine Nachbehandlung mit konz. Schwefelsäure anschließt. Bei der Durchführung des Verf. werden die Restgase der ersten Absorptionsbehandlung vor der Einführung in die konz. Schwefelsäure einer Trocknung durch Köhlen oder Absorptionsmittel unterworfen. — Verwendet man zur Trocknung der Gase verd. Schwefelsäure oder Silicagel, so wird die während der Absorption auftretende Wärme durch Köhlen entfernt. (Hierzu vgl. E. P. 362908; C. 1932. I. 1410.) (N. P. 49 864 vom 2/8. 1930, ausg. 14/12. 1931.) DREWS.

Titan Ges. m. b. H., Leverkusen, *Umsetzung von Eisensulfat mit Ammoniak* unter Gewinnung von Ammonsulfat u. Eisenoxyd, 1. dad. gek., daß gasförmiges NH_3 u. festes zerkleinertes Fe-Sulfat angewendet werden. — 2. dad. gek., daß das Fe-Sulfat während der Einw. des NH_3 durchgerührt wird. — 3. dad. gek., daß Fe-Sulfat u. NH_3 im Gegenstrom geführt werden. — 4. dad. gek., daß dem Fe-Sulfat vor der Umsetzung Fe-Oxyd zugesetzt wird. — 5. dad. gek., daß bei Temp. von etwa 50—100° gearbeitet wird. (D. R. P. 580 851 Kl. 12k vom 29/1. 1932, ausg. 17/7. 1933.) DREWS.

Electroblacks Inc., Culver City, übert. von: **John J. Jakosky** und **Victor F. Hanson**, Los Angeles, Calif., *Herstellung von Ruß* durch elektrotherm. Zers. von Gasöl, Dieselöl etc. mittels eines unterhalb der Oberfläche des Öles erzeugten Lichtbogens, wobei der gebildete Kohlenstoff in dem unzers. Öl suspendiert wird. Sobald das Öl etwa 8—10% C in feinverteilter Form enthält, wird ein Teil des Öles abgetrennt u. durch frisches Öl ersetzt. Das abgetrennte Öl wird in bekannter Weise von dem Ruß befreit (Zeichnung). (A. P. 1 912 373 vom 7/10. 1929, ausg. 6/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

George Antonoff, Croissy-sur-Seine, und **Jean Freedland**, Paris, *Gewinnung von reinem fein verteiltem Kohlenstoff*. Im alkal. Medium peptisierbare bzw. l. C-haltige Substanz wird in einem solchen Medium mehr oder weniger vollständig gel. Zur Entfernung des ungel. Rückstandes wird die Lsg. zentrifugiert oder dekantiert. Der gel. Anteil wird gefällt, z. B. mit Hilfe von gallertartiger Tonerde. Nach dem Mischen mit einem alkal. Medium wird der Nd. getrocknet u. carbonisiert, wobei man in Ggw. einer nicht oxydierenden, neutralen oder reduzierenden Atmosphäre arbeitet. Das Verf. eignet sich besonders zur Verarbeitung von *humoser Kohle*. (E. P. 393 677 vom 26/9. 1932, ausg. 6/7. 1933.) DREWS.

William D. Wilcox, Lawrence, *Thermische Zersetzung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Dämpfen*. Es wird eine apparative Anordnung beschrieben, bei der gasförmige KW-stoffe vor der therm. Zerlegung mit O_2 oder W.-Dampf versetzt werden, so daß sich neben feinst verteiltem Ruß ein Gemisch von C-Oxyden u. H_2 ergibt. Fügt man dem KW-stoff eine zur vollständigen Verbrennung nicht ausreichende Luftmenge hinzu, so erhält man ein aus C-Oxyden, N_2 u. H_2 bestehendes Gasgemisch. (A. P. 1 916 545 vom 12/4. 1930, ausg. 4/7. 1933.) DREWS.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **William V. Hanks**, und **James K. Small**, Baton Rouge, *Gewinnung von wasserstoffreichen Gasen aus Kohlenwasserstoffen*. Ein Gemisch von gasförmigem Kohlenwasserstoff u. W.-Dampf wird

kontinuierlich über einen Kontakt geleitet, der wenigstens ein Element der Ni- u. Co-Gruppe enthält, wobei Temp. von 1200—2000° F in Frage kommen. Sobald die Aktivität des Kontaktes nachläßt, erfolgt Reaktivierung mittels eines kohlenwasserstofffreien Gemisches von O₂ u. verdünntem Gas, das man mehrere Stdn. bei den genannten Temp. auf den erschöpften Kontakt einwirken läßt. (Hierzu vgl. D. R. P. 534 906; C. 1932. I. 564.) (A. P. 1 915 362 vom 15/5. 1930, ausg. 27/6. 1933.) DREWS.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **William V. Hanks**, Baton Rouge, und **George H. Freyermuth**, Elizabeth, *Gewinnung von Wasserstoff aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. Gasförmige KW-Stoffe von niedrigem Mol.-Gew. werden zusammen mit überschüssigem W.-Dampf in period. umgekehrter Richtung über einen Ni-haltigen Katalysator geleitet, wobei H₂, CO₂ u. CO erhalten werden. In einer zweiten Stufe wird das CO auf katalyt. Wege mit W.-Dampf in CO₂ u. zusätzlichen H₂ übergeführt. Anschließend wird die CO₂ aus dem Gasgemisch entfernt, so daß prakt. reiner H₂ erhalten wird. Die Umkehr der Strömungsrichtung über den Kontakt erfolgt nach Zwischenräumen von 8—72 Stdn. (A. P. 1 915 363 vom 31/5. 1930, ausg. 27/6. 1933.) DREWS.

Soc. An. des Ateliers Généraux de Construction, Brüssel, *Gewinnung von Wasserstoff aus Wassergas*. Man läßt das Wassergas nicht allein auf hydratisierten, gelöschten Kalk, sondern gleichzeitig auf Fe₂O₃ einwirken. (Schwz. P. 160 165 vom 15/1. 1932, ausg. 17/4. 1933. Belg. Prior. 16/1. 1931.) DREWS.

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Alkalihypochlorithaltige Produkte*. Krystallwasser enthaltende anorgan. Salze oder Gemische derselben werden zunächst in ihrem Krystallwasser geschmolzen u. sodann bei Temp. von 90 bis 125° mit Na-Hypochloritlsg. versetzt. Das erhaltene Gemisch läßt man durch Kühlen erstarren u. pulvert es gegebenenfalls. Geeignete anorgan. Salze sind Na₂CO₃, Na-Phosphat, Na-Metasilicat u. dgl. (E. P. 393 221 vom 6/1. 1933, ausg. 22/6. 1933. D. Prior. 19/2. 1932.) DREWS.

Asahi Denka Kogyo K. K., Tokyo (Erfinder: **Urano**, Tokyo), *Herstellung von Chlorkalk*. Ca-Hypochlorit, das auf gewöhnliche Weise durch Chlorieren von Kalkmilch gewonnen ist, wird nach dem Abpressen mit verhältnismäßig wenig NaOH-Lsg. angefeuchtet, das gebildete NaCl durch Abpressen mit der Mutterlauge entfernt u. das so erhaltene, Ca(OH)₂ enthaltende Prod. getrocknet. Der Ca(OH)₂-Geh. erhöht die Haltbarkeit des Prod. (Japan. P. 100 930 vom 30/8. 1932, ausg. 12/6. 1933.) BU.

Pen-Chlor, Inc., Philadelphia, übert. von: **Heinrich Reitz**, Bitterfeld, und **Hans Ehlers**, Sandersdorf, *Lagern von krystallinischem Calciumhypochlorit*. Das aus CaCl₂ enthaltenden Laugen gewonnene fein krystallin. Ca-Hypochlorit wird mit so viel Na₂SO₄ versetzt, als dem in der anhaftenden Lauge enthaltenen CaCl₂ entspricht. Anschließend folgt Trocknen. Ein nichthyroskop. Prod. erhält man ferner durch Zusatz von 5—10% CaSO₄ zum Ca-Hypochlorit. (Hierzu vgl. D. R. P. 508 167; C. 1930. II. 2815.) (A. P. 1 916 770 vom 10/9. 1930, ausg. 4/7. 1933. D. Prior. 17/9. 1929.) DREWS.

Alfred Scholz, Rendsburg, *Herstellung aktiver Bleicherde* aus Ton, 1. dad. gek., daß die Aufschlammung des grubenfeuchten Rohtones zu einem hochprozentigen, homogenen Schlamm einerseits durch konz. HCl, andererseits durch das Kondensat des sofort eingeleiteten Kochdampfes erfolgt, wobei gleichzeitig mit dem Säureschlammprozeß die Aktivierung durch die Dampfbeheizung begonnen u. durch mehrstd. Kochen der homogen aufgeschlammten M., die vom Anbeginn bis zum Schluß der Operation durch ein mechan. Rührwerk in lebhafter Bewegung gehalten wird, zu Ende geführt wird. — 2. dad. gek., daß der Säureschlammprozeß u. die Aktivierung in einem u. demselben Gefäß erfolgen. — 3. dad. gek., daß bis zum Schluß der Aktivierung mit hohen Trockensubstanzkonz. gearbeitet wird. — 4. dad. gek., daß der Aktivierungsprozeß unter Überdruck bei erhöhter Siedetemp. durchgeführt wird. — 1 weiterer, auf die Vorr. bezüglicher Anspruch. (D. R. P. 581 217 Kl. 12i vom 8/7. 1931, ausg. 24/7. 1933.) DREWS.

Hans Leo Lehmann, Karlsruhe, *Aufbereitung natürlicher Silicate auf hochaktive Bleicherde* unter Schlämmlung der Roherde u. nachfolgender Kochung derselben im Gleichstrom von Aufschlußgut u. Aufschlußmittel, 1. dad. gek., daß neben den bisher dafür angewandten freien Säuren zusätzlich entsprechende in W. l. Salze dieser Säuren mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß beim Aufschluß mittels Salzsäure Chloride u. beim Aufschluß mittels Schwefelsäure Sulfate angewandt werden. — 2. dad. gek., daß neben bzw. statt der verwendeten in W. l. Salze Ablaugen verwendet werden, wie sie z. B. nach den bisher üblichen Trocken- bzw. Na₂SO₄-Aufschlußverf. oder nach dem Verf. gemäß 1 anfallen. — 3. dad. gek., daß bei gleicher Bleichkraft der anfallenden

Erde statt der bisher zum Aufschluß verwendeten Säuremenge nur ein Teil derselben auf die gleiche Roherdemenge zur Einw. gebracht wird. — 4. dad. gek., daß die Aufschlammung der Roherde mit Abfallaugen eines vorhergehenden Aufschlußverf. oder mit entsprechenden Salzsgg. vorgenommen wird. — 5. dad. gek., daß die nach ein- oder mehrmaligem Gebrauch zu konz. gewordenen Ablaugen entsprechend verd. u. sodann erneut zum Aufschluß verwendet werden. (D. R. P. 580 712 Kl. 12i vom 4/9. 1931, ausg. 14/7. 1933.)

DREWS.

[russ.] M. A. Menkowski, Die Technologie des Schwefels. Teil 1. Moskau 1932. (97 S.) Rbl. 2,50.

Teil 1. Öfen zur Schwefelgewinnung aus natürlichen Schwefelerzen.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

—, *Einiges über den gegenseitigen Auflösungsprozeß der Kieselsäure und Tonerde bei hohen Temperaturen.* Es werden einige Fälle aus der Praxis des Glasschmelzofenbaues geschildert, wo beim Zusammenbau von bas. u. sauren Steinen eine Lösungs- bzw. Schmelzwrkg. u. Spaltbildg. stattgefunden hat. Dabei wurden besonders die bas. Steine stark korrodiert. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 438—39. 26/6. 1933.)

SCHUSTERIUS.

J. W. Ryde und B. S. Cooper, *Theorie und Beschreibung von lichtstreuenden Opalgläsern.* Eingang wird eine krit. Übersicht über die vorliegenden Theorien der Lichtstreuung gegeben. Weiterhin werden Formelansätze abgeleitet, die sich auf die Durchlässigkeit u. die Reflexion von Opalglasplatten u. Kugeln beziehen. In drei Rechenbeispielen wird gezeigt, wie man unter anderem den GesamtabSORPTIONSKOEFF. μ u. das Prod. $N \cdot B$ (Zahl der streuenden Partikel in der Vol.-Einheit multipliziert mit ihrem Streukoeff.) findet, wenn der totale Durchlässigkeitsfaktor τ' u. der Reflexionsfaktor g' gemessen sind; oder wenn τ' u. g' für eine bestimmte Glasdicke bekannt sind, u. der Durchlässigkeitsfaktor für eine Kugel (σ) mit einer anderen Glasdicke abgeleitet werden soll. Es folgt die Beschreibung von Best.-Methoden für die drei Hauptkonstanten μ , $N \cdot B$ u. g (totaler Streukoeff.). Die optimalen Wandstärken für Opalglasüberfangschalen werden untersucht. Zahlreiche Tabellen u. Kurven zeigen das Verh. u. die Lichtausbeute verschiedener Opalgläser. (J. Soc. Glass Technol. 16. 408—30. 430—49. 1932. Wembley, Engl., Research Lab. of the General Electric Comp. Ltd.)

SCHUSTERIUS.

E. Seddon, E. J. Tippett und W. E. S. Turner, *Die elektrische Leitfähigkeit von Natriummetasilicat-Kieselsäuregläsern.* Die Glasproben wurden in Form von Stäbchen mit platinieren Endstücken in einem evakuierten Quarzgefäß untersucht, um störende Oberflächenfeuchtigkeit zu vermeiden. Die 14 gemessenen Glasorten hatten eine Zus. von 91,6% SiO₂ u. 8,4% Na₂O bis zu 50,21% SiO₂ u. 49,79% Na₂O. Der Temp.-Bereich erstreckte sich von etwa 100° aufwärts bis 400—560°, je nach dem Erweichungspunkt des vorliegenden Glases. Zur Anwendung kam bei sehr schwachen Strömen Gleichstrom. Um eine störende Polarisation auszuschließen, wurde ein seine Richtung bis zu 3 Wechseln/sec ändernder Gleichstrom u. bei höheren Temp. dann Wechselstrom von 50 Perioden benutzt. Für die beiden Endgläser der Versuchsreihe änderte sich der spezif. Widerstand im Temp.-Bereich von 100—400° von $2,09 \cdot 10^5$ — $71,8$ für das Na₂O-reiche Glas u. von $1,31 \cdot 10^6$ — $7,53 \cdot 10^4$ für das SiO₂-reiche Glas. Für alle Gläser sind die logarithm. Widerstandskurven annähernd geradlinig u. konvergieren schwach zu den Temp. der Transformationspunkte. Diese stimmen mit den Transformationspunkten der Ausdehnungskurven (396°—465°) überein. Ferner zeigen sich noch an den Kurven sehr schwach ausgeprägte Knickpunkte (Umwandlungspunkte), welche aber mit denen der therm. Ausdehnungskurven derselben Gläser nicht in Einklang stehen. Zunehmende Entglasung durch mehrfache Abkühlung führt zu Widerstandserhöhung. Wird der logarithm. spezif. Widerstand zur chem. Zus. in Beziehung gesetzt, so zeigt jede einzelne Kurve für eine bestimmte Temp. an derselben Stelle einen Knickpunkt, welcher der Zus. des Natriumdisilicates entspricht. (J. Soc. Glass Technol. 16. 450—77. 1932. Sheffield, Univ., Departm. of Glass Technol.)

SCHIUS.

W. Röhm, *Der Stand der Technik in der Sicherheitsglasindustrie.* (Fortsetzung zu C. 1933. II. 1740.) Patentliteratur über Kantenschutz, Schneiden u. Zerteilen von Sicherheitsglas, splittersichere Brillengläser, Glasersatz aus Kunststoffen, Hartglas u. Drahtglas. (Kunststoffe 23. 158—63. Juli 1933.)

W. WOLFF.

F. R. Porter, *Neue Entwicklung in der Porzellanglasur*. Allgemeine Übersicht. (Chemical Bull. 20. 143—46. Juni 1933. Edison General Electric Appliance Co.) SCHUSTERIUS.

Seiji Kondō und Kesakichi Moteki, *Die Beschaffenheit des Glases in Porzellanmassen*. Kurzer Bericht über die opt. Unters. von 43 Porzellanmassen aus Kaolin, Feldspat u. Quarz oder Kaolin, Feldspat u. Tonerde ohne nähere Angaben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 169 B. April 1933. [Orig.: engl.].) SCHUSTERIUS.

E. Motschmann, *Verfärbungen und Ausblühungen an Kacheln*. (Vgl. C. 1933. I. 3483.) Die Entscheidung, ob BaCO₃ oder BaCl₂ oder eine Mischung von beiden als Schutzmittel gegen Ausblühungen verwandt werden soll, ist immer den vorliegenden techn. Arbeitsverf. anzupassen. Für die Verwendung von BaCl₂ bzw. BaCl₂ u. BaCO₃ spricht unter anderem die 4-mal so große Rk.-Fähigkeit von BaCl₂ gegenüber dem Carbonat, was bei einer schnellen Aufarbeitung der M. wesentlich ist. Neben seiner leichten Löslichkeit ist seine Wirksamkeit stets gleichbleibend u. seine Einführung in die M. einfacher, was beides für das BaCO₃ nicht der Fall ist. Die Möglichkeit der Entstehung von l. Chloriden soll nicht überschätzt werden, da diese Verb. bei den herrschenden Ofentemp. zumeist leicht wieder zerstört werden. Im Vergleich mit der Alleinbenutzung von gefällttem BaCO₃ können bis zu 25⁰/₀ Ersparnisse erzielt werden. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 352—53. 6/7. 1933.) SCHUSTERIUS.

S. Sachs, *Der Einfluß von Qualität und Menge des Bindetones bzw. der Magerung auf die physikalischen Eigenschaften und insbesondere auf die mechanische Festigkeit von Schamottesteinen*. Porosität, Gasdurchlässigkeit u. mechan. Festigkeit von Schamottesteinen wurden in Abhängigkeit von Korngröße, Magerung u. Qualität des Bindetones untersucht. Die gefundenen Resultate haben nur Gültigkeit für Steine, die entsprechend den Probekörpern nach einfacher Aufbereitung ohne besondere Zusätze von Hand aus verformt werden. Die mechan. Festigkeit wurde einmal als Druckfestigkeit an Zylindern von 45 mm Höhe bestimmt, u. das andere Mal, um den Verhältnissen der Praxis näherzukommen, als Schlag-Abriebfestigkeit, indem der Probekörper in einer Trommelmühle unter Zugabe von 15 zylindr. Eisenstücken im Gesamtgewicht von 620 g eine bestimmte Zeit in Rotation gehalten wurde. Die Best. der Luftdurchlässigkeit erfolgte nach der Methode von KETCHUM, WESTMAN u. HURCH. In einem Ton-Schamottegemisch verursachte eine Erhöhung der Magerungsmenge eine allgemeine Abnahme der Festigkeiten im rohen wie im gebrannten Zustande, u. ein Ansteigen der Permeabilität. Eine stärkere Einw. in dieser Richtung wurde durch Erhöhung der Korngröße der Magerung erreicht. Die Ansicht, durch Verkleinerung der Korngröße der Magerung Steine mit geringerer Porosität zu erhalten, ist unzutreffend, bzw. gilt nur für spezielle Fälle. Geht man zur Verwendung eines unplastischeren Tones mit geringerer Schwindung über, so zeigt die Schlag-Abriebfestigkeit höhere Werte. Infolge der geringeren Zahl der Schwindungsrisse ist mit Ausnahme der hochgemagerten Mischungen die Luftdurchlässigkeit niedriger. Verwendet man hoch vorgebrannte, dichte Schamotte, so ist die Druckfestigkeit im rohen Zustande niedriger, im gebrannten im allgemeinen höher. Im allgemeinen wurde festgestellt, daß keine direkte Beziehung zwischen mechan. Festigkeit im rohen u. gebrannten Zustande u. ferner nicht zwischen Porosität u. Permeabilität existiert. Ebenfalls wurde gefunden, daß Steine mit niedrigerer Druckfestigkeit höhere Schlag-Abriebfestigkeit besitzen können, als solche mit höherer Druckfestigkeit. Die Widerstandsfestigkeit gegen mechan. Angriff kann nicht allein aus der letzteren beurteilt werden, da ihre Resultate zu wenig von der Elastizität des gebrannten Tones u. zu sehr von der Festigkeit des Magerungskornes beeinflußt werden. Durch Mischung verschiedener Magerungskorngrößen konnten bessere Eigg. erzielt werden, als diejenigen, welche sich bei Verwendung einheitlicher Korngrößen theoret. errechnen lassen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 435—38. 453—56. 469—71. 487—89. 20/7. 1933. Mähr.-Ostrau-Witkowitz.) SCHUSTERIUS.

Seiji Kondō und Hiroshi Yoshida, *Über feuerfeste Stoffe aus Magnesit*. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf ihre Güte. Es wurden Magnesitproben aus sechs südmanschur. Minen mit oder ohne Zugabe von SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Cr₂O₃ u. NiO untersucht. Kleine Probekörper wurden bei Kegel 26—30 gebrannt u. fein gemahlen u. dann nach einer Verformung unter 300 kg/qcm bei Kegel 20 gebrannt. Es wurden Bestst. der physikal. Eigg. gemacht u. der korrodierende Einfluß von W.-Dampf bei 3 untersucht. Nähere Zahlenangaben fehlen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 167 B—168 B. April 1933. Tokio, Univ. of Engin., Dep. of Ceramic Engin. [Orig. engl.].) SCHUSTERIUS.

L. Longchambon, *Die feuerfeste Auskleidung des Kupolofens*. Übersicht über die Zus. von Ofenfuttern u. ihre Lebensdauer in Kupolöfen. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 253—58. Juli 1933. Nancy, Univ., Lab. des réfractaires.) SCHUSTERIUS.

P. Rosin und **E. Rammler**, *Gesetzmäßigkeiten in der Kornzusammensetzung des Zementes*. Die Körnungskennlinie eines Mehles erhält man, wenn man die Rückstände in Abhängigkeit von den Korngrößen bzw. Maschenweiten aufrägt. Die rechner. als Körnungskennlinien ermittelten Exponentialfunktionen werden mit den experimentellen Körnungsanalysen von 4 Zementen verglichen. (Zement 22. 427—33. 3/8. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

K. Eisenmann und **M. Melz**, *Der Einfluß der Korngröße des Zuschlagstoffes auf die Elastizität und Festigkeit des Zementmörtels*. Die Elastizität von Beton zeigt ein Maximum in Abhängigkeit von dem mittleren Korndurchmesser. Möglicherweise herrscht Proportionalität zwischen Festigkeit u. Elastizitätszahl. (Zement 22. 433—36. 3/8. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

S. Michelsen, *Beitrag zur Bindezeitbestimmung*. Blanke Eisenstäbe rosten nicht in Beton, der mit Hochofenzement hergestellt wurde, wohl aber können die Sulfide der Hochofenzemente Fett u. Öl zersetzen u. das Rosten nicht fettfreier Eisenteile bewirken. — Die Spannung eines galvan. Elementes aus Cu, Zementbrei (evtl. Gipsbrei) u. Pb in Abhängigkeit von der Zeit charakterisiert den Abbindevorgang. Ein Spannungsanstieg zeigt den Abbindebeginn an, ein Konstantwerden der Spannung oder ein Abfall das Abbindeende. (Zement 22. 457—61. 17/8. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

G. Kathrein, *Beobachtungen über die Einwirkung der Witterung auf Zementmörtel*. Zugprobekörper wurden in der Nähe der Stationen der Zentralanstalt für Meteorologie u. Geodynamik in Wien im Freien ungeschützt der Witterung ausgesetzt, um den Einfluß des örtlichen Klimas auf die Beschaffenheit von Zementmörteln festzustellen. Klima, lokale Faktoren u. Frostwrkg. nach starker Durchfeuchtung bodennaher Teile sind von großem Einfluß. Die Nacherhärtung von jungem Beton geht auch im Hoehgebirgo gut vor sich. (Zement 22. 416—20. 27/7. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

D. A. Parsons, *Ton im Beton*. Ein Ersatz von 10 Vol.-% des Zements durch Ton bewirkt nur ein geringes Abgleiten der Druckfestigkeiten bis zu 10% bei länger als 3 Monate gelagerten Proben. Die Durchlässigkeit wurde nicht merklich beeinflußt. Ersetzt man aber 7½% der feinen Zuschlagstoffe durch Ton, so steigt die Druckfestigkeit bis um 37% an. Die an sich unerhebliche Durchlässigkeit aller dieser Betons nimmt im Vergleich zu einem Beton ohne Zusatz von Ton für kleine Lagerzeiten der Proben etwas ab, für größere aber zu. — Das Verh. gegenüber Gefrieren u. Wiederauftauen von Beton mit u. ohne Tonzusatz ist gleich. (Bur. Standards J. Res. 10. 257—73. Febr. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

N. I. Bubnow, *Baustoffe der Art Heraklit, Fibrolit*. Angaben über die Zus. u. Fabrikation der mit Faserstoffen als Füllstoffe bereiteten Fibrolite in Rußland. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1932. Nr. 5/6. 70—82. Moskau.) SCHÖNFELD.

M. Stamatiu, *Das Problem der Verfestigung und des Undurchlässigmachens von rissigen oder zersetzten Gesteinen durch Verkieselung*. Nach einer Diskussion der bisherigen Vorschläge zur Füllung rissiger Gesteine teilt Vf. eigene Verss. mit, in denen Wasserglaslsgg. für sich oder mit Lsgg. verschiedener anorgan. Salze u. Säuren verwendet wurden u. bespricht die Eigg. der erhaltenen Füllungen. Für die Behandlung von Quarz, Kalkstein u. Dolomit ergeben sich als günstigste Salzkonz.: CaCl₂ 33,4 bis 41%, MgCl₂ · 6H₂O 41—50%, AlCl₃ · 6H₂O 33,4%, Fluralsil A u. B 33,4—37,5%, Fluralsil C 28—30° B_e. Die Verfestigung, als deren Maß die Druckfestigkeit neben dem spezif. Gewicht dient, nimmt mit der Dauer der Trocknung an der Luft zu. (An. Minelor România 15. 277—80. 323—26. 16. 301—06. August 1933.) R. K. MÜLLER.

Dispersions Process Inc., Dover, Delaware, übert. von: **William Beach Pratt**, Wellesley, und **Harold Stuart Miller**, Quincy, Massach., *Herstellung von Schleifmaterial für Schleifscheiben etc.* aus einem gekörnten Schleifmittel, Schwefel, einem Vulkanisationsbeschleuniger u. einer wss. Kautschukdispersion, die durch Zusatz von Ton stabilisiert worden ist. Die Stoffe werden zusammen geformt u. getrocknet, wobei die Temp. allmählich erhöht wird. Dabei wird der Kautschuk koaguliert, das Schleifmittel gebunden u. der Kautschuk vulkanisiert. (Can. P. 301 666 vom 15/5. 1929, ausg. 1/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Norton Co., übert. von: **Lowell H. Milligan** und **Charles Herbert Quick**, Worcester, Massach., *Herstellung von Schleifmaterial*, insbesondere von Schleifscheiben, aus granulierter *krystalliner Tonerde* durch Zusammenschmelzen mit einer keram. M. aus hochplast. Ton. Die gebrannte M. hat ein gleichmäßiges Ausdehnungsvermögen u. zeigt keine Spannungen noch Veränderungen therm. Ursache. (A. P. 1 910 031 vom 8/3. 1930, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

Carborandum Co., übert. von: **Kenneth C. Nicholson**, Niagara Falls, N. Y., *Herstellung von Polier- und Schleifmitteln*. Um die Adhäsion zwischen dem gekörnten Schleifmaterial u. dem Bindemittel zu erhöhen, wird die Oberfläche des gekörnten Materials, z. B. von geschmolzener Tonerde oder Siliciumcarbid, mit einem rauen Überzug versehen. Zu diesem Zweck werden diese mit einer Aufschlämmung von Ton, Bentonit, Talk, Kryolith, Flußspat oder Feldspat oberflächlich befeuchtet, vom Schlammüberschuß befreit u. getrocknet. Um den F. des Überzugsmittels herabzusetzen, werden Flußmittel, wie Borax, Alkalisilicate, Alkalihalogenide oder -hydroxyde zugesetzt. Als Bindemittel dienen Dextrin, Gummistoffe oder Sulfitablaugenrückstände. (A. P. 1 910 444 vom 13/2. 1931, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

Corning Glass Works, übert. von: **Harrison Porter Hood**, Corning, New York, *Herstellung von klarem Glase*, das frei von SiO₂ ist u. 20—35% Kalk, 15—30% Tonerde u. 47—60% B₂O₃, daneben aber nicht mehr als 3% Alkali enthält. (Can. P. 300 790 vom 13/3. 1929, ausg. 3/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, *Gegen Metaldämpfe widerstandsfähiges Glas*, dad. gek., daß das Glas Borsäure, höchstens 45% Tonerde, an vierwertigen Oxyden, Antimonoxyd, Arsenoxyd, Bleioxyd u. Alkalioxyden zusammen höchstens 5% u. an zweiwertigen Oxyden insgesamt mindestens 6% u. höchstens 80% enthält, u. die Summe aus dem anderthalbfachen Geh. an zweiwertigen Oxyden außer Bleioxyd u. dem Geh. an Tonerde mindestens 45% beträgt. Dazu weitere Unteransprüche. Von den zweiwertigen Oxyden eignet sich besonders BaO. Es kann weitgehend ersetzt werden durch die Oxyde von Be, Mg, Ca, Sr u. Zn. Um Entglasungerscheinungen zu vermeiden, wird der Geh. an Borsäure nicht über 55% gesteigert. Der Geh. an BaO soll mindestens 40% betragen. Gläser von guter Verarbeitbarkeit werden erhalten bei Anwendung von 10—40% Borsäure, 10—35% Tonerde u. (als Rest) zweiwertigen Oxyden. (D. R. P. 574 755 Kl. 32b vom 13/4. 1932, ausg. 8/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

Frederic E. Schundler, Joliet, Illinois, übert. von: **Paul S. Denning**, Joliet, Illinois, V. St. A., *Gegen hohe Temperaturen widerstandsfähige Zementmischung*. Die Mischung besteht aus einer wss. Lsg. von Magnesiumsulfat, einem Citrat, Magnesiumoxyd oder Magnesit u. einem Zuschlag, der Vermikulit enthält. Z. B. wird 1 Gewichtsteil Natriumcitrat mit 99 Gewichtsteilen krystallisiertem Magnesiumsulfat gemischt, die M. wird in W. gel. u. mit einer an Gewicht gleichen Menge Magnesit zu einer Paste verrührt u. dann noch mit der doppelten Gewichtsmenge von gepulvertem Vermikulit vermischt, an dessen Stelle auch Sand oder Hochofenschlacke treten kann. (A. P. 1 916 971 vom 11/9. 1930, ausg. 4/7. 1933.) HEINRICHS.

United States Gypsum Comp., Chicago, übert. von: **Fred J. Gough**, Fort Dodge, V. St. A., *Herstellung von Gipsdielen*. Der plast. Gipsmasse wird zuerst ein Verzögerer u. nach einer bestimmten Zeit ein Beschleuniger zugesetzt. Es kann dabei ein handelsüblicher Verzögerer (organ. Material, z. B. Haar, in kaust. Sodalg. mit Kalk im Überschuß) zur Verwendung gelangen oder auch pulverförmiger Leim, Borax, Natriumcitrat. Das Verf. soll ein gleichmäßiges Abbinden ohne Bldg. von vorzeitig abgebindenen Inseln verbürgen, ferner gute Binfähigkeit mit aufzulgender Pappe o. dgl. ergeben. (A. P. 1 915 603 vom 16/10. 1930, ausg. 27/6. 1933.) HEINRICHS.

Gypsum, Lime and Alabastine, Canada Ltd., übert. von: **George Miller Thompson** und **Leo Vance Robinson**, Caledonia, Canada, *Herstellung von Gipsplatten*. Man überzieht eine Papierbahn mit Klebstoff, bringt auf die so vorbereitete Bahn Gipsbrei, deckt den Brei mit einer ebenfalls auf der Innenseite mit Klebstoff überzogenen Bahn ab, formt den so gebildeten Schichtkörper durch Walzen o. dgl. u. läßt den Gipsbrei abbinden. (Can. P. 300 582 vom 7/8. 1929, Auszug veröff. 27/5. 1930.) SARRE.

Fibroplast G. m. b. H., Krefeld, *Verfahren zur Herstellung von porösen Bauplatten*, dad. gek., daß man Werkstoffen vor ihrer Trocknung Blähmittel in größeren oder kleineren Körnern zusetzt, welche mit einer Hülle aus plast., elast. u. gas- u. wasserundurchlässigem Werkstoff umgeben sind. Das Verf. läßt daher auch die Verwendung an sich stark gasdurchlässiger Werkstoffe zu. Als Blähmittel können chem.

Verb., wie Ammoniumcarbonat, Natriumbicarbonat u. a. dienen. (D. R. P. 580 191 Kl. 80b vom 9/6. 1932, ausg. 7/7. 1933.) HEINRICHS.

Kurt Edelstein, Berlin, *Verfahren zur dauernden Erhöhung der Tragfähigkeit wasserundurchlässiger Böden* durch Wärme mit Hilfe von zur Aufnahme von Heizvorr. dienenden Bohrlöchern, die gegebenenfalls unter Verwendung von Rohren niedergetrieben werden, dad. gek., daß der Boden so weit erhitzt wird, bis der vorhandene Ton durch W. nicht mehr veränderlich bzw. gebrannt ist. Die gleiche Erhöhung der Tragfähigkeit soll aber auch dadurch erreicht werden, daß der Boden nur bis zur Erzielung der W.-Durchlässigkeit erwärmt wird, so daß anschließend eines der bekannten Versteinerungsverf. anwendbar wird. (D. R. P. 580 119 Kl. 84 c vom 7/9. 1932, ausg. 6/7. 1933.) GRÄGER.

[russ.] **A. Jedorow** und **I. Tichomirow**, Die Zusammensetzung von hochvoltigem Porzellan und seine Eig. Moskau: Gos. isd. leg. prom. 1933. (III, 61 S.) Rbl. 2.20.
W. Sabatini, I cementi armati ad uso dei capomastri. 4. ed. riv., corr. ed. aum. Milano: U. Hoepli 1933. (XI, 222 S.) 24°. L. 10.50.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

A. Dunez, *Über die Rolle thermophiler Bakterien bei der Herstellung von künstlichen Düngemitteln*. Auf der Strohoberfläche finden sich thermophile Bakterien, welche unter geeigneten Lebensbedingungen sehr energ. Cellulose u. Huminsubstanzen zersetzen. Hierbei entstehen Temp. bis 65°. Die Bakterien sind sehr N-bedürftig, der Abbau der Cellulose verläuft über Oxycellulose u. weiter unter Lufteinw. zu Humus. Während unter aeroben Verhältnissen bei der Zers. nur geringe Säuremengen auftreten, schreitet die Versäuerung bei anaeroben Bedingungen sehr intensiv voran u. verhindert die Humifizierung. (Ann. agronom. 3. 505—21. Juli/Aug. 1933. Versailles.) GRIMME.

I. S. Teletow, **A. D. Weleschinetz**, **S. M. Gurewitsch**, **G. I. Dmitrenko** und **I. A. Rogatschewa**, *Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gips durch Einwirkung einer Lösung von kohlenstoffsaurem Ammonium*. Bei der Unters. der Möglichkeit der Gewinnung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus Gips u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsgg. ergab sich, daß bei einem 10%_{ig}. Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ein Ausnutzungskoeff. des Gipses von 99—100% erreicht werden kann. Beim stöchiometr. Verhältnis ist die Ausnutzung des Gipses unter optimalen Bedingungen 96%. Zur Feststellung der optimalen Bedingungen wurde der Einfluß der Mahlfineinheit, der Konz. der Lsgg., des Zusatzes von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zur Carbonatlsg., der Temp. u. der Zeit untersucht. Die Mahlfineinheit des Gipses übt nur bei Anwendung von größeren Sieben (über 40—70 Löcher pro cm) einen Einfluß aus. Ebenso ist die Konz. der Carbonatlsg. ohne wesentlichen Einfluß. Eine gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. wird bei einer Konz. von 13—14% NH_3 der Carbonatlsg. erhalten. Als optimale Temp. wurde 40° festgestellt. Ein Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhöht den Ausnutzungskoeff. um 2—3%, wobei diese Erhöhung nicht wesentlich von der zugesetzten Sulfatmenge abhängt. — Bei Anwendung von bei 200° entwässertem Gips wird die Ausbeute um 4—5% verringert. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 7. Wiss. Teil. 141—68. 1932. Ukrain. N. I. U. Technol. Abt.) KLEVER.

G. I. Gorstein und **A. M. Wischniewski**, *Vorläufige technisch-ökonomische Berechnungen der Erzeugung von Ammoniumsulfat aus Gips*. (Vgl. hierzu vorst. Ref.) (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 7. Wiss.-Techn. Teil. 156—82. 1932.) KLEVER.

P. S. Kowal, **I. S. Jasnogorodski** und **S. L. Alexandrowitsch**, *Untersuchung der Dekantierung und Filtrierung mit nachfolgendem Abwaschen des Schlammes während der Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Artemowschem Gips*. Aus dem erhaltenen Zahlenmaterial wird gezeigt, daß die Methode der Dekantierung einen größeren W.-Verbrauch gegenüber der Filtrierung beansprucht u. einen größeren Zeitverlust nach sich zieht. Inwieweit die Laboratoriumsergebnisse sich auf die techn. Herst. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übertragen lassen, muß durch weitere Verss. im Großbetrieb festgestellt werden. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 7. Wiss. Teil. 169—77. 1932. Ukrain. N. I. U. Technol. Abt.) KLEVER.

—, *Die Lederabfälle als Düngemittel*. Es werden Verf. beschrieben, nach denen Lederabfälle zum Zwecke leichter Assimilierbarkeit aufgeschlossen werden. (G. Chimici 27. 270—72. Juli 1933.) HELLRIGEL.

J. D. Harlan und **R. C. Collison**, *Versuche mit Handelsstickstoffdüngern bei Apfelbäumen*. Auf an u. für sich nährstoffarmen Böden wirkten alle N-Dünger ernte-vergrößernd, wobei die Frühjahrsdüngung wirksamer war als die Sommerdüngung. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 623. 34 Seiten. März 1933.) GRIMME.

D. R. Hoagland und **J. C. Martin**, *Kaliabsorption durch Pflanzen im Verhältnis zum austauschfähigen, nicht austauschfähigen und bodenlöslichen Kali*. Kulturverss. mit Gerste u. Tomaten. Je höher der Geh. des Bodens an austauschfähigem K_2O , desto höher die Aufnahme durch die Pflanze, stellenweise bis zum Überfluß. Das nicht austauschfähige K_2O langt auf die Dauer nicht zum Lebenserhalt der Pflanzen. Das bodenlösliche K_2O entspricht in seiner Wrkg. dem künstlich zugesetzten. Direkte Zusammenhänge zwischen CaO , MgO u. K_2O waren nicht beweisbar. Manche Böden wirkten K_2O -festlegend. Näheres im Original. (Soil Sci. 36. 1—32. Juli 1933.) GRIMME.

R. D. Hockensmith, **Robert Gardner** und **Alvin Kezer**, *Der Einfluß der Tiefe der Düngung auf die Ausnutzung von Superphosphat in Kalkböden*. Bei Verss. mit Alfalfa stieg der Ertrag mit der Tiefe der P_2O_5 -Düngung. (Soil Sci. 36. 35—38. Juli 1933.) GRIMME.

C. Dusserre, *Wirkung des Stickstoffes der Jauche bei Verteilung in zunehmenden Gaben auf Wiesen*. Die übliche Verteilung der Jauche über die Bodenoberfläche führt zu bedeutenden Verlusten an NH_3 . Der höchste Ernteertrag wurde mit 30 kg N = 100 hl Jauche/ha erzielt. Die Düngewrkg. macht sich nur im Jahre der Anwendung bemerkbar, nicht mehr im folgenden. Starke u. öftere Jauchedüngung drängt Leguminosen zurück u. kann dadurch die Wiesenflora ungünstig verändern. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 47. 578—82. 1933.) GROSZFELD.

R. D. Hockensmith und **Edwin Tucker**, *Das Verhältnis zwischen Erhebung und Stickstoffgehalt von Grasland- und Waldböden in den Rocky Mountains von Colorado*. Bis zu einer gewissen Grenze steigt der N-Geh. der Böden mit der Höhe der Erhebung des Landes über den Meeresspiegel. (Soil Sci. 36. 41—45. Juli 1933.) GRIMME.

Goy, *Der Kalizustand der ostpreußischen Böden*. Über 2000 Bodenunterss. in den Jahren 1926—1931 zeigten, daß bei einer Einteilung der Böden in: unbedingt bedürftige, bedingt für bestimmte Pflanzen u. Erntehöhen bedürftige u. für alle Pflanzen ausreichende an Stelle der üblichen rein schemat. Einteilung die letzte Gruppe nur 7,2% aller Böden umfaßt. Der Anteil der Böden mit einem für hohe Hackfruchtarten nicht ausreichenden Kaligeh. steigt zum Teil bis auf 100%. (Ernährg. d. Pflanze 29. 221—24. 244—48. 1/7. 1933. Königsberg i. Pr., Landw. Vers.-Station d. Landw.-Kammer f. Ostpr.) LUTHER.

W. Zielstorff und **K. Nehring**, *Über die Wirkung verschiedener Phosphate auf Moorböden*. Bei dreijährigen Gefäßverss. erbrachten Thomasmehl u. Superphosphat gleiche Erträge, während 2 Rophosphate diese nur auf stark saurem Hoch- u. saurem Übergangsmoor erreichten, auf mäßig saurem Übergangsmoor aber nur ca. $\frac{2}{3}$ u. auf schwach saurem Niedermoor nur ca. $\frac{1}{3}$ dieser Erträge erzielten. Bei dreijährigen Feldverss. auf den ersten beiden Böden erwiesen sich alle 4 Dünger als gleichwertig, auf ersterem auch in bezug auf die Aufnehmbarkeit der P_2O_5 , während beim Übergangsmoor die Pflanzen im dritten Jahr aus den Rophosphaten nur die Hälfte der Menge aus dem Superphosphat aufgenommen hatten. Die Verss. ließen die Nachwrkg. der wl. Phosphate erkennen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. B. 12. 334—47. Juli 1933. Königsberg i. Pr., Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) LUTHER.

O. Franck, *Untersuchungen über die Kalkbleiche im Mästermoor*. Bei der Trockenlegung des Mästermoores ist eine größere Kalkbleiche entstanden, deren loses Material in wasserfreiem Zustand bis zu ca. 50% aus Kalk besteht. In Topf- u. Feldverss. zeigt sich, daß eine Anpflanzung nur bei P_2O_5 - u. N-Düngung gelingt; letztere kann bei N-assimilierenden Pflanzen unterbleiben. Der K_2O -Geh. des Bodens (ca. 0,04%) ist in vielen Fällen ausreichend, jedoch zeigt Volldüngung stets gute Ergebnisse. Vf. diskutiert die gegen ein Umsichgreifen des Kalkbelags zu treffenden Maßnahmen. (Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområdet Nr. 430. Jordbruksavdel. Nr. 85. 15 S. 1933.) R. K. MÜLLER.

F. Alten und **H. Weiland**, *Untersuchungen über die colorimetrische Manganbestimmung mit Persulfat*. Bei Verwendung von Phosphorsäure an Stelle von Schwefelsäure stört $AgCl$ nicht, können größere Mn-Mengen zur MnO_4' oxydiert werden als bei letzterer u. unterbleibt die Ausscheidung von Braunstein bei Ggw. größerer Mengen Kaliumnitrat u. Ferrisalze. Ferner werden Analysenvorschriften u. Zahlen über den in Bodenauszügen, Pflanzenaschen u. Eisensalzen gefundenen Mangan geh. gegeben, sowie eine

Methode zur Haltbarmachung der MnO_4^- -Lsgg. beschrieben. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 30. 193—98. 1933. Lichterfelde, Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

M. Lenglen, *Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes von Kalk und Kalksteinen*. Vorschlag von Analysenvorschriften, Best. des freien Kalks, des $CaCO_3$ u. der Mahlfineinheit. (Ann. Falsificat. Fraudes 26. 359—61. Juni 1933.) GROSZFELD.

W. Gittel, *Stickstoffbestimmung im Kalkstickstoff bei Gegenwart von Nitrat*. Das Verf. beruht auf der Red. des Nitrat-N zu NH_3 mittels starker $SnCl_2$ -Lsg. Arbeitsvorschrift: 1 g Perlkalkstickstoff wird im 750 ccm-Kolben mit 50 ccm $SnCl_2$ -Lsg. (60 g $SnCl_2$ + 200 ccm konz. HCl auf 1 l) versetzt, nach 20 Min. langem Stehen u. Zusatz eines Cu-Spanes u. 25 ccm konz. H_2SO_4 1 Stde. lang bei hoher Temp. aufgeschlossen, die Lsg. abgekühlt, verd. u. aus demselben Kolben nach Zusatz von 80 ccm 50%ig. NaOH in 0,5 oder 0,25 n. H_2SO_4 dest., deren Rest gegen Kongorot zurücktitriert wird. (Z. analyt. Chem. 93. 331—32. 1933. Piesteritz, Bayr. Stickstoffwerke A. G.) ECKSTEIN.

Tran Trong Khoi, *Bestimmung des ausnutzbaren Kalis in Indochinaböden*. Zur Extraktion des ausnutzbaren K_2O benutzt Vf. $\frac{1}{20}$ -n. HCl. Zur Entfernung störender Beimengungen werden folgende Methoden empfohlen: Die 10 g Boden entsprechende Lsg. (200 ccm) wird nach Zusatz von 1 bis 2 ccm H_2O_2 (100%ig) auf die Hälfte konz., mit 4%ig. Sodalsg. neutralisiert, filtriert u. mit h. W. ausgewaschen. Filtrat stark konz., mit 10%ig. Essigsäure ansäuern, auf dem Sandbade zur Trockne verdampfen, mit W. aufnehmen, auswaschen mit sd. W., Filtrat auf 10 ccm konz., wieder mit Essigsäure ansäuern, Zugeben von 5 ccm 10%ig. Na-Cobaltnitritlsg., auf dem W.-Bade abdampfen, nach dem Erkalten in 20 ccm obiger Essigsäure lösen u. durch Goochtiigel filtrieren. Auswaschen mit 5%ig. Essigsäure, darauf mit 2%ig. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., Nd. in Fällungsglas überspülen, nach Zusatz von gemessener Menge $\frac{1}{50}$ -n. $KMnO_4$ Zugeben von 100 ccm w. W., dann 5 ccm verd. H_2SO_4 . Zum beginnenden Sieden erhitzen, Zugeben von überschüssiger $\frac{1}{50}$ -n. Oxalsäure u. rücktitrieren mit $KMnO_4$. — 200 ccm Bodenlsg. = 10 g Boden mit NH_3 schwach übersättigen. Eben zum Sieden erhitzen, Nd. abfiltrieren, mit sd. W. auswaschen, Filtrat zur Trockne verdampfen, bei Rotglut 10 Min. glühen zur Zerstörung von NH_3 -Salzen u. organ. Substanz. Mit h. W. aufnehmen, Filtrat stark einengen, mit 10%ig. Essigsäure ansäuern u. wie oben mit Co-Reagens fällen. Beide Methoden geben gut übereinstimmende Werte. (Ann. agronom. 3. 522—28. Juli/Aug. 1933. Saigon.) GRIMME.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mischdüngemittel*. Um gut haltbare Mischdünger zu erhalten, wird das Rohphosphat mit HNO_3 u. H_3PO_4 aufgeschlossen, worauf vor oder nach dem Zusatz von $(NH_4)NO_3$ bei einer Temp. von 60 bis 80° bis zur Erzielung von $CaH_4(PO_4)_2$ mit NH_3 neutralisiert wird. Nach Zusatz von in W. l. Kalisalzen, wie KCl, wird getrocknet. (F. P. 746 278 vom 24/11. 1932, ausg. 26/5. 1933. D. Prior. 26/11. 1931.) GROTE.

Oberphos Co., übert. von: **Beverly Ober** und **Edward H. Wight**, Baltimore, Amerika, *Mischdüngemittel*. Rohphosphat, das mit einem N-haltigen Salz, wie $(NH_4)_2SO_4$, $N \equiv C-NH_2$ oder $NaNO_3$, gemischt ist, wird mit H_2SO_4 oder HPO_3 aufgeschlossen. Das so gewonnene Düngemittel wird gekörnt, im Autoklaven bei Unterdruck mit NH_3 behandelt u. dabei abgekühlt. (A. P. 1 916 114 vom 6/9. 1929, ausg. 27/6. 1933.) GROTE.

Soc. Nouvelle des Mines de Saint-Champ, Frankreich, *Verfahren zur Verbesserung von Kupferbrühen* u. ähnlichen Schädlingsbekämpfungsmitteln, gek. durch Zufügung einer geeigneten Menge von techn. NH_4 -Sulfoichthyolat in wss. Lsg. Durch die Bldg. z. B. von Cu-Ichthyolat sollen die Brühen besonders wirksam u. haftfähig sein. (F. P. 746 074 vom 12/2. 1932, ausg. 22/5. 1933.) GRÄGER.

Hermann Reinold, Wien, *Verfahren zur Bekämpfung von Schild- und Blattläusen, insbesondere der San-José-Schildlaus*, dad. gek., daß die Pflanzen im Spritzverf. zuerst mit einer Lsg. von Na_2S unter Zusatz von etwas Wasserglas u. dann mit einer $CaCl_2$ -Lsg., der etwas Kalkmilch zugesetzt ist, behandelt werden. Verwendet wird z. B. eine Na_2S -Lsg. von etwa 10° Bé u. eine 10%ig. $CaCl_2$ -Lsg. Besonders soll sich dieses Verf. bewährt haben, wenn der Na_2S -Lsg. von etwa 10° Bé neben Wasserglas noch Schwefelleber, NH_3 u. Glycerin zugesetzt wird. Die hierauf angewandte 10%ig. $CaCl_2$ -Lsg. wird dann ohne den Zusatz von Kalkmilch angewandt. Die erste Lsg. besteht in diesem Falle z. B. aus 100 Teilen Na_2S -Lsg. von 10° Bé, 2 Teilen Wasserglas, 5 Teilen Schwefelleber, 1 Teil NH_3 u. 1 Teil Glycerin. (Oe. P. 131 081 vom 15/9. 1931, ausg. 27/12. 1932 u. Oe. P. 133 677 [Zus.-Pat.] vom 12/1. 1932, ausg. 10/6. 1933.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Fr. Kirchdorfer, *Ölige, fettige, harzige und ähnliche Stoffe bei der warmen Metallbearbeitung*. Beschreibung ihrer Verwendung zu Einbrennölen, Aufstreupulvern, Härtepasten, Abschreck-, Härte-, Schwärzungs- u. Anlaßölen bei der Metallhärtung, von Lötpaste, Lötfett u. Al-Lötwachs beim Löten, von Kernölen u. Wachsschnüren in der Metallgießerei. (Seifensieder-Ztg. **60**. 515—16. 533—34. 1933.) GROSZFFELD.

V. B. Browne, *Gibt die Kupfersulfatprobe die Lebensdauer von Cr-Ni-Stählen 18—8 an?* (Steel **93**. Nr. 3. 23—26. 17/7. 1933. — C. **1933**. II. 1245.) HJ. v. SCHWARZE.

—, *Die Wiedergewinnung des Zinns aus den Blechabfällen*. Beschreibung der Verf. zur Entzinnung von Blechen. (G. Chimici **27**. 207—12. Juni 1933.) HELLRIEGEL.

Paul Röntgen und **Heinz Borchers**, *Herstellung und Elektrolyse von Schwefelaluminium*. Verf., mit dem aus einheim. Tonen reduziertes Roh-Al u. Al-Abfälle in reines Sulfid der Formel Al_2S_3 umgewandelt werden können, das zur elektrolyt. Gewinnung von Rein-Al geeignet ist. Nach einigen Literaturhinweisen werden die Verss. zur Herst. des Al_2S_3 mittels FeS geschildert. Auch Verss., statt des FeS andere Sulfide von Metallen zu verwenden, die edler als Al sind, verliefen erfolgreich. Geprüft wurden ZnS , PbS u. CuS . Das Verf. bietet die Möglichkeit, verwendbare Schwermetalle, wie Ferrosilicium, als Nebenprod. zu erhalten. Um über die Elektrolyse des Sulfürs Klarheit zu schaffen, wurde dessen Löslichkeit in verschiedenen Salzen untersucht. Günstigste Ergebnisse wurden mit Chloriden erzielt. Die Zersetzungsspannung von Al_2S_3 - $NaCl$ -Schmelzen mit etwa 60% Al_2S_3 liegt erheblich unter der des Al-Oxyds, die Elektrolyse kann mit über 1 V geringerer Spannung durchgeführt werden. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 431—34. 28/7. 1933. Aachen, Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie an der Techn. Hochsch.) GOLDBACH.

Harry K. Herschman und **John L. Basil**, *Lagerweißmetalle, ihre mechanischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen und ihre praktische Erprobung*. Gekürzte Wiedergabe der C. **1933**. I. 1505 ref. Arbeit. (Bur. Standards J. Res. **10**. 1—5. Jan. 1933. Washington, U. S. Bureau of Standards.) GOLDBACH.

A. Boutté, *Das Hartlöten von rostfreiem Stahl*. Stahl mit 18% Cr u. 8% Ni läßt sich gut hartlöten mit einem Silberlot, das unter anderem Mn enthält. Als Flußmittel wird ein Gemenge von 60% Borax u. 40% Borsäure empfohlen. (Rev. du Nickel **4**. 91—92. Juli 1933. Paris.) LÜDER.

—, *Schmelzlegierungen zum Löten*. Allgemeines über Weich- u. Hartlöten von Al u. Au. (G. Chimici **27**. 229—31. Juni 1933.) HELLRIEGEL.

Hans Mehlhardt, *Versuche zur Festlegung der günstigsten Arbeitsbedingungen für Eisenblechschweißung d bis 12 mm*. In mehreren Hunderten von Verss. wurde der Einfluß der verschiedenen Bedingungen auf die autogene Schweißung von Fe-Blech von 4- bis 12 mm Stärke ermittelt. Die Beobachtungen erstreckten sich auf die Blechstärke, den Schweißkantenwinkel, die Schweißkantenhöhe, die Spaltbreite, auf die Brennergröße, Flammenstärke u. -form, die Ausströmgeschwindigkeit, den Anstellwinkel, Flammen-tiefe u. -abstand, auf den Zusatzdraht u. die Raupe, schließlich auf die Schweißgeschwindigkeit u. den Drahtverbrauch. (Autogene Metallbearbeitg. **26**. 210—21. 15/7. 1933. Wien.) LÜDER.

E. Block, *Schweißung an Dampfkesseln, Druckbehältern und Rohrleitungen*. (Vgl. C. **1933**. II. 1423.) Ausgehend von den amtlichen Vorschriften über die Bewertung des Schweißens bei Dampfkesseln u. Druckgefäßen beschreibt Vf. eine größere Zahl von Beispielen für gute u. schlechte Schweißungen aus diesem Arbeitsgebiet. Ferner werden die verschiedenen Prüfverf. für Schweißnähte besprochen. (Glückauf **69**. 651—58. 22/7. 1933. Essen.) LÜDER.

L. G. E. Bignell, *Einleitung von Kohlendioxyd in zu schweißende Kessel, als Sicherung gegen Gasexplosion*. Die CARBONIC PRODUCTS CO., TULSA empfiehlt die Verwendung von CO_2 um explosive Gase enthaltende Behälter ohne Gefahr schweißen zu können. Es genügt die Verdünnung der Behälteratmosphäre auf 40 Vol.-% CO_2 . (Oil Gas J. **31**. Nr. 39. 13. 16/2. 1933.) NIKLAS.

—, *Das Verkupfern des Duraluminiums*. Kurze Beschreibung der Verf. (G. Chimici **27**. 232. Juni 1933.) HELLRIEGEL.

—, *Vorbehandlung von legierten Stoffen zur Galvanisierung*. Deckt sich inhaltlich mit der C. **1933**. I. 845 ref. Arbeit von A. STEIN. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. **31**. 299—300. 1/8. 1933.) KUTZELNIGG.

J. Glaymann, *Studie über die Verchromung*. Darst. der Theorie der Verchromung,

hauptsächlich nach LIEBREICH, mit ergänzenden Bemerkungen des Vf. (Sci. et Ind. 17. 278—80. 321—24. Juli 1933.) KUTZELNIGG.

Paul Hoppe, *Kalt oder warm verchromen?* Ablehnung der Kaltverchromung. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 298—99. 1/8. 1933. Solingen-Focho.) KUTZELNIGG.

Guichard, Clausmann, Billon und Lanthony, *Über den Wasserstoffgehalt und die Härte des elektrolytisch abgeschiedenen Chroms*. Vff. hatten für Fe, Ni u. Co Unabhängigkeit der Härte vom H-Geh. festgestellt. Die Ergebnisse in bezug auf das Cr sind dadurch kompliziert, daß H₂ von Cr viel langsamer abgegeben wird, so daß man höher erhitzen muß (die Gasabgabe ist erst bei 500° beendet), als dies bei den genannten Metallen der Fall war. Indes kann man annehmen, daß auch die Härte des Cr nicht durch seinen H-Geh. bedingt ist, da sie erst dann merklich abfällt, wenn bereits etwa 95% des H durch Erhitzen entfernt wurden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1660—63. 29/5. 1933.) KUTZELNIGG.

Wilhelm Herrmann, *Plattierungsfehler an verchromten Messinggeräten*. Bemerkungen über das Anlaufen von verchromtem Messing. Verchromungen von Messing sind nur dann haltbar, wenn sie eine genügend starke Unterplattierung aus Ni aufweisen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 277—78. 15/7. 1933.) KUTZELNIGG.

A. K. Graham, G. B. Hogaboom und L. E. Graham, *Weitere Untersuchung der Anoden für die Verzinkung*. Die früheren Feststellungen (C. 1933. II. 124) gelten im allgemeinen auch für Stromdichten von 1,6—3,2 Amp./qdm u. für w. Bäder. (Metal Ind., New York 31. 195—97. Juni 1933. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab.) KUTZELNIGG.

W. H. Spowers jr., *Vermeidung von Krätze und Verminderung der Verunreinigung des Zinks bei der Feuerverzinkung*. Vf. empfiehlt ein neues Mittel („No. 20-flux“; Zus. nicht angegeben), das zugleich als Spülbad vor, u. als Schutzdecke während des Verzinkens dient. Die gebeizten Stücke werden in die Lsg. dieses Mittels getaucht, worauf man sie trocknen läßt. Die anhaftende Kruste erzeugt in dem Augenblicke des Eintauchens in den Kessel eine schäumende Deckschicht. (Steel 93. Nr. 4. 23—25. 24/7. 1933. New York.) KUTZELNIGG.

Colin G. Fink und George C. Lambros, *Rhodiumplattierung*. (Metal Ind., New York 31. 208—09. Juni 1933. — C. 1933. II. 124.) KUTZELNIGG.

M. Leslie Holt und Louis Kahlenberg, *Die elektrolytische Abscheidung von Wolfram aus wässerigen, alkalischen Lösungen*. Lsgg. von WO₃ in verschiedenen alkal. Mitteln werden in Betracht gezogen. Geeignet für die W-Abscheidung erwies sich, abgesehen von den schon von FINK u. JONES angewendeten Lsgg. in NaOH mit Dextrosezusatz oder in Na₂CO₃, nur die Lsg. in Na₃PO₄. Silberglänzende Ndd. wurden auf Messing, Cu u. Cr-Stahl aus Lsgg. mit 350 (bzw. 500) g Na₃PO₄ · 12 H₂O/l u. 60 (bzw. 80—120) g WO₃/l erhalten. Die Niederschlagsstärke ist nur gering (z. B. 0,024 g/qdm bei einer Stromdichte von 9 Amp./qdm nach 20 Min.) u. kann auch durch längere Elektrolyse oder durch Erhöhung der Stromdichte nicht erheblich gesteigert werden. (Metal Ind., New York 31. 94—97. März 1933. Madison, Univ. of Wisconsin.) KUTZELNIGG.

Jaroslav Chloupek und Vladislav Z. Daneš, *Die elektrochemische Methode zum Studium der Metallkorrosion. Korrosion von Metallen*. II. Teil. (I. vgl. C. 1932. II. 2104.) Diskussion d. elektrochem. Methoden; mangelnde Reproduzierbarkeit, geringe Ähnlichkeit mit dem eigentlichen Korrosionsvorgang u. zeitraubende Ausführung werden festgestellt. Eine neue Methode wird vorgeschlagen; sie ist gekennzeichnet durch: 1. unpolarisierbare, reversible Elektroden [Ag, Ag₂SO₄, Na₂SO₄ (0,5-molar) wurden verwandt]. 2. Als leitende Verb. wird eine Salzbrücke mit besonders geringem Widerstand angewandt. 3. Der Inhalt beider Elektroden wird gerührt. 4. Ein besonderes Materialmuster im selben Elektrodengefäß wie die Arbeitselektrode gestattet die Messung des stat. u. des Arbeitspotentials. 5. Alle charakterist. quantitativen Daten werden gemessen, die Temp. durch einen elektr. kontrollierten Thermostaten geregelt. 6. Es kann nach Belieben in ruhendem oder strömendem korrosivem Agens gearbeitet werden. (Chem. Obzor 7. 141—46. 1932. Prag, č. Techn. Hochsch., Lab. f. physikal. Chem.) MAUTNER.

Tord Ångström, *Untersuchungen über die Einwirkung der Korrosion auf die Festigkeitseigenschaften bei Stahl und Duraluminium*. Als „Korrosionsäquivalent“ bezeichnet Vf. die Schichtdicke, deren Wegnahme am Probestück dieselbe Red. der Festigkeit bewirkt wie die untersuchte Korrosion. Aus der Änderung der Erschöpfungsgrenze bei Zugbeanspruchung ergeben sich a) bei künstlicher Korrosion (2, 4 oder 5 Tage lang alle 15 Min. Eintauchen in eine Lsg. von 6% NaCl + 0,3% H₂O₂) oder

b) bei natürlicher Korrosion (Eintauchen zur Hälfte in Seewasser, 25 u. 50 Tage) folgende Redd. der Festigkeit: Duraluminium: a) nach 2 Tagen ca. 30% nicht weiter zunehmend, b) nach 25 Tagen 25%, dasselbe nach 50 Tagen, bei anderen Proben werden die a- u. b-Werte zu 50 u. ca. 40% bestimmt; Stahl (C-arm): a) nach 2 Tagen ca. 12%, in 4 weiteren Tagen nicht zunehmend, b) ebenfalls ca. 12%, für die im W. liegenden Teile nach 50 Tagen 50%; rostfreier Stahl (Typ RRNJ): keine Änderung. Ein Einfluß einer gleichzeitig mit der Korrosion stattfindenden mechan. Beanspruchung auf die Korrosionswrkg. konnte bei Duraluminium in ausgedehnten Verss. nicht festgestellt werden. (IVA 1933. 72—75. 1. Juli.) R. K. MÜLLER.

F. Eisenstecken, *Über das Verhalten von Stahlröhren bei Einwirkung von aggressiven Stoffen*. Ausführliche Darst. der C. 1933. I. 3239 ref. Arbeit des gleichen Vf. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund 3. 81—106. März 1933. Dortmund, Forschungsinst. d. Ver. Stahlwerke A.-G.) HJ. v. SCHWARZE.

H. Schröter, *Korrosion bei Kavitation, Bericht über Versuche am Walchenseekraftwerk*. Die Verss. wurden durchgeführt mit einem näher erläuterten App., der in einem Entleerungsstutzen des Kraftwerkes eingebaut wurde, u. im wesentlichen aus einer Düse mit auswechselbaren Wänden bestand. Vorr. zur Druckmessung waren vorgesehen. Die auswechselbaren Platten dienten als Versuchsmaterial, u. zwar wurden die Materialien nach ihrer Eignung als Indicatoren der Korrosion ausgewählt, mußten daher leicht korrodierbar sein. Sehr geeignet für die Unterss. war Blei. An der Stelle des Verdichtungsstoßes bilden sich unter Einw. der Wassergeschwindigkeit erst Vertiefungen, flache Mulden, dann Löcher. Die Löcher nehmen erst gar nicht, später nach Zerstörung der Seitenwände rasch an Tiefe zu. Die Widerstandsfähigkeit, durch Gewichtsverlustbest. ermittelt, hängt neben der Härte von der Zähigkeit des Materials ab. Eine theoret. Deutung der verschiedenen Versuchsergebnisse ist nicht gegeben u. soll erst versucht werden, wenn durch weitere Verss. mehr Klarheit geschaffen ist. (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 865—69. 12/8. 1933. Göttingen, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Strömungsforschung.) HJ. v. SCHWARZE.

Franz Deutsch, *Die Korrosion an den Metallen der Elektrotechnik*. Unter Hinweis auf die elektrochem. Spannungsreihe ist kurz der Mechanismus der Korrosion in stromlosen u. stromführenden Metallen beschrieben. Methoden der Korrosionsverhütung sind angedeutet. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 322—24. 15/8. 1933. Spremberg.) HJ. v. SCHWARZE.

W. Beck, *Über das Verhalten neuerer Rohrschutzmittel unter elektrischer, thermischer und Schwingungsbeanspruchung*. Es werden neben dynam. Verss. Aufnahmen von Stromstärke-Zeitkurven an Eisenrohren in feuchtem Erdreich bei Verwendung neuerer Rohrschutzmittel u. die korrespondierenden Korrosionsbefunde besprochen. (Gas- u. Wasserfach 76. 591—99. 5/8. 1933. Berlin-Dahlem.) MANZ.

Wilhelm Kroll, Luxemburg, *Verfahren zur Verbesserung von Eisen-Aluminiumlegierungen*, dad. gek., daß die von Tempp. zwischen etwa 700 u. 1350° abgekühlten Legierungen durch eine Erhitzung auf Tempp. zwischen etwa 320 u. 500° in ihrer Härte gesteigert werden. Das Verf. ist insbesondere für solche Fe-Al-Legierungen anwendbar, die Ni, Mn, Cr, V, W, Co, Mo, U, Be, C, Si, Zr oder andere für Stähle bekannte Zusatzstoffe einzeln oder zusammen enthalten; z. B. ein rostfreier Stahl mit 20% Cr, 15% Ni u. 4% Al erhält durch diese Ausscheidungshärtung eine Härte von 600 B.-E. (F. P. 744 572 vom 26/10. 1932, ausg. 24/4. 1933. D. Prior. 4/11. 1931.) HABEL.

Fritz Neuhaus, Berlin, *Stahlkessel*. Als Werkstoff für Kessel, die bei hohen Tempp. druckbeständig sind, z. B. bei Crackprozessen, eignen sich Legierungen mit ca. 20% Vanadium. Die Kessel werden nicht elektr., sondern mit dem Hammer geschweißt. Neben V können im Stahl noch C, Mn u. Si enthalten sein. (A. P. 1 860 292 vom 5/7. 1928, ausg. 24/5. 1932. D. Prior. 19/9. 1925.) HORN.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig, *Verhinderung des Brüchigwerdens beim Beizen von Eisen und Stahl*. Man setzt den Beizbädern Prodd. zu, welche durch Sulfonierung der Rückstände der Rohanthracenreinigung u. deren Kondensation mit CH₂O u. NH₃ erhalten werden. (Tschechosl. P. 43 641 vom 23/9. 1929, ausg. 10/5. 1933.) SCHÖNFELD.

Hüttenwerk Niederschöneweide Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung von Blei, Zinn, Kupfer, Antimon enthaltenden Materialien durch Saigerung*, dad. gek., daß diese Mineralien in einem nur von oben beheizten schachtförmigen Ofen in solcher Schichthöhe behandelt werden, daß die durch die strahlende Wärme verflüssigten

Teile während ihres Durchganges durch die kälter werdende Beschickung, entsprechend ihrer veränderten Zus., einer wiederholten Erstarrung u. Wiedervorflüssigung unterliegen. — Das Verf. gestattet bei beschleunigter Durchführung eine vollkommenerer Trennung der einzelnen Schmelzprodd. (Vgl. auch E. P. 294 487; C. 1928. II. 2594.) (Oe. P. 133 342 vom 20/7. 1928, ausg. 10/5. 1933. D. Prior. 21/7. 1927.) GEISZLER.

Franz Jordan, Deutschland, *Metallfilm*. Der Film besteht aus einem dünnen Stahlband, das mit Al mittels des Gußwalzverf. überzogen ist. Dem Al ist ein Edelmetall, vorzugsweise Ag, zugesetzt. Auf den Film ist gleichzeitig eine magnet. Tonauzeichnung aufgebracht. (F. P. 746 551 vom 29/11. 1932, ausg. 1/6. 1933.) GROTE.

Leopold Rado, Berlin, *Metallischer Kunstfaden*, bestehend aus zwei Metallstreifen, insbesondere Aluminiumfolien, welche durch ein elast. Bindemittel, wie z. B. Gummi, Lack, Teer, Guttapercha, zusammengehalten werden. (D. R. P. 580 384 Kl. 25c vom 29/4. 1932, ausg. 10/7. 1933.) ENGEROFF.

Akt.-Ges. für aluminothermische und elektrische Schweißungen (Prof. Dr. **Hans Goldschmidt-Ingwer Block**), Berlin-Britz, *Mehrteilige Dauergußform für die aluminothermische Verschweißung von Werkstückenden, beispielsweise Schienen*, dad. gek., daß der Gußhohlraum durch Rippen der Formwandungen gebildet wird u. die Zwischenräume zwischen den Rippen mit feuerfester M. ausgefüllt sind. Nur die Hohlräume zwischen den äußersten Rippen u. den seitlichen Formwandungen werden mit Abdichtungsmasse ausgefüllt. — Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß besondere Modellstücke oder profilierte Streifen zur Wahrung des für die Schweißung erforderlichen Hohlraumes nicht erforderlich sind u. daß die Form nach vollendeter Schweißung unversehrt vom Werkstück abgenommen werden u. zu einer anderen Schweißung wieder verwendet werden kann, nachdem lediglich der dünne, hitzebeständige Innenanstrich des Gußhohlraumes erneuert u. die Außenkammern mit Abdichtungsmasse neu gefüllt sind. (D. R. P. 581 541 Kl. 49h vom 11/8. 1931, ausg. 29/7. 1933.) HEINRICH.

Indian Refining Co., übert. von: **Francis Govers**, *Auskleiden von Gefäßen, insbesondere mit Blei*. Die Gefäße, vor allem Gefäße für Crackanlagen, werden mit geschmolzenem Pb ausgespritzt. Um nun die Überzüge dicht u. festhaftend zu machen, wird das Gefäß auf 150—265° erhitzt u. mit einem inerten Gas bei 750—1200 amerikan. Pfund pro Quadratzoll ausgedrückt. (A. P. 1914 774 vom 10/6. 1931, ausg. 20/6. 1933.) BRAUNS.

Copperweld Steel Co., übert. von: **Frank L. Antisell**, U. S. A., *Raffinationsverfahren für Metalle*. Die Metallstücke werden in Form zahlreicher flacher Platten (140) in einen Holzbehälter von 204 inch Länge, 14 inch Tiefe u. 20 inch Breite so eingesetzt, daß der Behälter in viele voneinander getrennte Abteile geteilt wird, denen der Elektrolyt durch Rohre, die bis auf den Boden reichen, zufließt. Der elektr. Strom durchläuft das Bad von der linken bis zur rechten Elektrode. Die Metallplatten bilden dipolare Elektroden. Die Verunreinigungen gehen größtenteils in Lsg. (A. P. 1 908 943 vom 19/6. 1929, ausg. 16/5. 1933.) BRAUNS.

Weisbery & Greenwald, Inc., übert. von: **Louis Weisbery** und **Willard F. Greenwald**, New York, *Verfahren zum Überziehen von Blei mit anderen Metallen*. Eine Druckplatte aus Pb wird z. B. zunächst als Kathode zwecks Reinigung in ein Bad, enthaltend 50 g Na₃PO₄ unl., geschaltet. Nach dem Abspülen wird sie 30 Sek. in einem Bade von 50 g NaOOCCH₃ als Anode belassen. Danach wird sie in geeigneten Bädern mit Cu, Messing, Ni o. dgl. überzogen. Beispiel für Ni: 200 g NiSO₄, 45 g NiCl₂, 30 g Borsäure pro l, Stromdichte 14—47 Amp. per Quadratfuß. Badtemp. 50—60°. (A. P. 1 918 159 vom 19/1. 1932, ausg. 11/7. 1933.) BRAUNS.

Western Cartridge Co., übert. von: **George L. Dawson**, U. S. A., *Verfahren und Einrichtung zum Elektropolieren von Flintenkugeln*. Als Anode dient ein in der Mitte einer rotierenden, als Kathode ausgebildeten Trommel liegendes Rohr, das für den Fall, daß die Badfl. eine Cu-Cyanidlg. ist, aus Fe besteht. Die Flintenkugeln liegen in der mit Durchbrechungen versehenen Trommel, die in der Badfl. rotiert. Der frische Elektrolyt fließt durch das isolierte Eisenrohr zu. Event. können die Anoden auch außerhalb der Trommel angeordnet werden. (A. P. 1 916 465 vom 8/4. 1929, ausg. 4/7. 1933.) BRAUNS.

William Harold Juggins Vernon, England, *Künstliche Erzeugung von grüner Patina auf Kupfer und dessen Legierungen*. Eine sehr beständige Patinaschicht wird hergestellt, indem der Cu-Gegenstand 15 Min. in ein Bad getaucht wird, welches 10% MgSO₄, 2% Mg(OH)₂ u. 2% K₂BrO₄ gel. in W. enthält u. das auf 95° erhitzt

wird. Der Cu-Gegenstand bildet die Anode. Die Kathode ist ein Kohlestab. Stromdichte 4 Amp. pro qdm. Spannung 5 Volt. (E. P. 393 039 vom 7/3. 1932, Auszug veröff. 22/6. 1933.)

BRAUNS.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Deutschland, *Verfahren zur Erzeugung dicker Oxydschichten auf Aluminium und dessen Legierungen* durch Anwendung von gleichgerichtetem Wechselstrom oder unterbrochenem Gleichstrom bei der Elektrolyse. Man kann auch von Gleichstrom überlagerten Wechselstrom, sogenannten Wellenstrom, benutzen. (E. P. 393 565 vom 3/9. 1931, Auszug veröff. 6/7. 1933. D. Prior. 25/9. 1930.)

BRAUNS.

Pyrene Co. Ltd., Brentford, England, *Herstellung festhaftender Überzüge auf Zink*. Die Zn-Gegenstände werden in ein Bad getaucht, das neben Eisensulfat Salze bzw. Säuren enthält, die auf Zn einen ul. Überzug hinterlassen. Geeignete Säuren sind z. B. Phosphorsäure, Dicarbonsäuren, Oxydicarbonsäuren der aliph. Reihe, Sulfosäuren der aromat. Reihe u. andere, sowie deren Metallsalze. Beispiel für ein Bad: 1 Gallone W., 432 g (COOH)₂, 144 g NaNO₃, 72 g FeSO₄ u. 4,8 engl. Pfund Fullererde. (E. P. 394 211 vom 22/10. 1932, Auszug veröff. 13/7. 1933. A. Prior. 21/1. 1932.)

BRAUNS.

John E. McAuliffe und Frederick Palmer, Brooklyn, N. Y., *Herstellung eines gefärbten Überzuges auf galvanisiertem Metall* durch Eintauchen des Metalles in den Lack u. durch Backen des Überzuges bei Temp. oberhalb 400°. (Can. P. 300 882 vom 21/10. 1929, ausg. 10/6. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Parker Rust-Proof Co., übert. von: **Elmer M. Jones**, Detroit, Mich., *Verfahren zur Herstellung von gegen Rost geschützten Metallgegenständen*. Die Gegenstände werden in einen Korb gelegt, wo sie ihre Lage unverändert beibehalten, während der Korb in einen Behälter getaucht ist, in dem ein kräftiger Strom von W. u. Sand umläuft. Die Gegenstände werden darauf mit einer Na-Phosphatlg. behandelt. (Can. P. 301 241 vom 3/9. 1929, ausg. 17/6. 1930.)

M. F. MÜLLER.

A. Freundlich, Düsseldorf, *Korrosionsfeste eiserne Gegenstände, insbesondere Eiszellen*. Die Gegenstände werden erst in ein Bad aus geschmolzenem Blei u. dann in ein zweites getrenntes Bad aus geschmolzenem Zink getaucht. Das Blei wird durch die höhere Temp. des Zn-Bades größtenteils wieder abgeschmolzen. Bei sehr langsamem Abkühlen in beheizten Öfen entstehen sehr rostsichere Überzüge. (Schwz. P. 159 418 vom 17/12. 1931, ausg. 16/3. 1933.)

BRAUNS.

Toa Paint Seizo K. K., Osaka (Erfinder: **S. Oshima**, Osaka-fu), *Anstrich für Schiffsböden*. Metallpulver, Oxide oder andere Verb. von Cu, Zn, Fe werden mit As-Verb., die einen Diphenylrest enthalten (z. B. Diphenylchlorarsin, Diphenylcyanarsin), Farbstoffen u. Trägern gemischt. (Japan. P. 100 992 vom 13/9. 1932, ausg. 16/6. 1933.)

BUCHERT.

[russ.] **I. F. Afonski, O. I. Wer und A. W. Smirnow**, Theorie u. Praxis der Stahlnitrierung. 1. Heft. Leningrad-Moskau: Gosmaschmetisdat 1933. (160 S.) Rbl. 3.25.

Heft 1. Thermische Prozesse.

[russ.] **Juri Wladimirowitsch Chodakow**, Korrosion u. nichtrostender Stahl. Moskau-Leningrad: Gos. techn.-theoret. isd. 1933. (64 S.) 60 Kop.

[russ.] **Nikolai Nikolajewitsch Dawidenkow**, Die mechanischen Eigenschaften u. die Prüfung von Metallen. 2. verb. u. erg. Aufl. Teil 1. Leningrad: Isd. Kubutsch 1933. (V, 135 S.) Rbl. 3.—.

[russ.] **A. S. Korostelin**, Die Blechfabrikation. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1933. (291 S.) Rbl. 5.—.

IX. Organische Industrie.

Walter Herzog, *Fortschritte auf dem Gebiete der synthetischen Süßstoffe und verwandten Verbindungen in den Jahren 1931—1932*. (Vgl. C. 1931. II. 3391.) (Chemiker-Ztg. 57. 574—76. 22/7. 1933. Wien.)

PANGRITZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfonierungsprodukten* gemäß dem Verf. des E. P. 344 829; C. 1931. II. 905. An Stelle der in dem Ref. genannten Sulfonierung des Umsetzungsprod. von Dichlorhartparaffin mit NaOH mit Oleum werden noch andere nach den Schwz. PP. 155 313, 155 314, 155 315, 155 316 u. 155 318; C. 1931. II. 176 [E. P. 343 948] gewonnene höhermolekulare halogenierte Paraffin-KW-stoffe mit NaOH umgesetzt u., zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm., wie

Essigsäureanhydrid, Bzn. oder PAc., mit Oleum oder H₂SO₄-Monohydrat sulfoniert, z. B. die Umsetzungsprodd. von *Tri-, Tetra- u. Hexachlorhartparaffin*. (Schwz. PP. 160 074, 160 075, 160 076, 160 077 u. 160 078 vom 21/7. 1930, ausg. 17/4. 1933. D. Prior. 3/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Paul Johnson Carlisle**, Niagara Falls, New York, V. St. A., *Herstellung von Chloroform*. Acetaldehyd oder Aceton u. eine zweckmäßig mehr als 40 g wirksames Chlor in 1 enthaltende Hypochloritlauge werden kontinuierlich getrennt dem Rk.-Gefäß zugeführt, in dem durch Rühren bei 70—80° Vermischung u. Rk. unter Bldg. von *Chlf.* erfolgt, während zugleich W.-Dampf eingeleitet wird. Das *Chlf.* verdampft sofort nach seiner Bldg. u. wird kontinuierlich dampfförmig abgeleitet; ebenso wird die verbrauchte Rk.-Fl. kontinuierlich abgeführt; das Durchströmen des Misch- u. Rk.-Raumes soll ca. 2,5—12,5 Min. dauern, u. der Zufluß der Rk.-Fl. konstant in dem Verhältnis stattfinden, daß das wirksame Chlor in einem Überschuß von 10—25% vorhanden ist. Eine zweckmäßige Ausführungsform der Apparatur wird durch eine Zeichnung erläutert. (A. P. 1 915 354 vom 8/10. 1930, ausg. 27/6. 1933.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Franz Runge**, Heidelberg, und **Martin Mueller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Buten-2 aus Buten-1*. Man erhitzt Buten-1 auf Temp. von 400—500° in Ggw. von Katalysatoren, wie neutralen Salzen der Phosphorsäure, Borsäure u. Kieselsäure, z. B. *AlPO₄* auf Bimsstein, oder *CaO*, vorzugsweise im Strom inerter Gase, wie N₂, CO₂ u. dgl. (A. P. 1 914 674 vom 23/9. 1931, ausg. 20/6. 1933. D. Prior. 22/1. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Co., Chicago, Illinois, übert. von: **Merrill A. Youtz**, Hammond, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Chlorhydrinen*. Olefine werden unter einem Druck von mindestens 40 at in W. gel. u. dann mit unterchloriger Säure in Rk. gebracht. Beispielsweise wird Äthylen unter Anwendung eines Druckes von 100—200 at in W. von gewöhnlicher Temp. gel., worauf unter Aufrechterhaltung des Druckes Kalkmilch zugemischt wird; beim Einleiten von Cl₂ erfolgt über Ca-Hypochlorit die Bldg. von freier unterchloriger Säure, die unter Bldg. von *Äthylenchlorhydrin* sich an das Äthylen anlagert. Äthylenchlorid wird bei dieser Arbeitsweise nicht gebildet. (A. P. 1 875 309 vom 9/11. 1929, ausg. 30/8. 1932.) R. HERBST.

Doherty Research Co., New York, übert. von: **Robert M. Isham** und **Otto Spring**, Okmulgee, Oklahoma, V. St. A., *Herstellung von Chlorhydrinen*. Äthylenchlorid wird zweckmäßig im Überschuß mit SO₃ unterhalb 45° zwecks Erzeugung von *Chlor-sulfonsäure-β-chloräthylester* behandelt; dieser Ester wird mit W. hydrolysiert u. das gebildete *Äthylenchlorhydrin* in Form seines azeotropen Gemisches mit W. von dem Rk.-Gemisch abgetrennt. In entsprechender Weise kann Propylenchlorid in *Propylenchlorhydrin* übergeführt werden. (A. P. 1 918 967 vom 24/9. 1931, ausg. 18/7. 1933.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Mack** und **Otto Nicodemus**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Überführung sekundärer und tertiärer Amine in niedere Substitutionsstufen*, 1. dad. gek., daß man sekundäre oder tertiäre Amine mit NH₃ unter Druck bei erhöhten Temp., gegebenenfalls in Lsg., behandelt. — 2. dad. gek., daß man in Ggw. von Salzen starker Säuren arbeitet. — Z. B. werden 56,4 g 39%ig. *Dimethylamin* u. 238 g 25%ig. NH₃ in Ggw. von 26,8 g NH₄Cl in einer Hochdruckstahlbombe von 0,5 l Inhalt 1 Stde. auf 340° erhitzt. Beim Aufarbeiten erhält man 56,6% *Mono-*, 35,8% *Di-* u. 7,6% *Trimethylamin*. In ähnlicher Weise erhält man aus *Trimethylamin-* oder *Diäthylaminhydrochlorid* Gemische von primären, sekundären u. tertiären *Methyl-* bzw. *Äthylaminen*. Aus *Diocetadecylamin* wird *Monooctadecylamin*, aus *Cyclohexylanilin* oder *Diphenylamin* wird *Anilin*, aus *Dimethylanilin* werden *Anilin*, *Monomethylanilin* u. *Methylamin* erhalten. Statt NH₄Cl läßt sich NaCl oder (NH₄)₂SO₄ verwenden. (D. R. P. 580 517 Kl. 12 q vom 16/3. 1932, ausg. 12/7. 1933.) NOUVEL.

Roessler und Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Harlan A. Bond**, Metuchen, New Jersey, V. St. A., *Konzentrieren von Formaldehydlösungen*. Wss. Formaldehydsgg. werden unter erhöhtem Druck, beispielsweise 4—5 at, dest., wobei die Kondensation in einer Rückflußkolonne nach dem Gegenstromprinzip, nach dem die Dest.-Dämpfe zunächst mit w. Kondensat in Berührung gelangen, durchgeführt wird. Vor Eintritt in die Rückflußkolonne können zweckmäßig die Dämpfe über höhere Polymere katalyt. spaltendes Material, wie Cu, geleitet werden. Bei dem Verf. hinterbleibt eine sehr schwache Formaldehydsg. Die Arbeitsweise wird mit Hilfe von Zeich-

nungen der Apparatur näher erläutert. Z. B. können aus 4269 g Formaldehydsg. mit 25,1% (Gewicht) Formaldehyd bei einer Dest.-Temp. von 135—140° folgende Fraktionen erhalten werden: 231 g von 31,2%, 978 g von 61,9%, 865 g von 34,0%, 809 g von 7,4%; es hinterbleiben als Rückstand 1380 g von 3%. (A. P. 1 905 033 vom 9/12. 1927, ausg. 25/4. 1933.) R. HERBST.

Maison Camus-Duchemin, Soc. Anon., Paris, übert. von: **Jacques Georges Mauger**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Ketonen aus unreinen flüchtigen Carbonsäuren*. Die Dämpfe aus letzteren werden bei ca. 425° über adsorbierende Holzkohle geleitet, die für die katalyt. Ketonisierung schädlichen Verunreinigungen zum Teil physikal. festhält u. zum anderen Teil in unschädliche Stoffe chem. umwandelt, worauf die gereinigten Dämpfe über ketonisierende Kontakte in bekannter Weise geführt werden. Z. B. können so die Dämpfe aus rohem Holzessig für die katalyt. Umwandlung in *Aceton* gereinigt werden. (A. P. 1 904 495 vom 10/5. 1930, ausg. 18/4. 1933. F. Prior. 13/5. 1929.) R. HERBST.

B. A. S. Co., Philadelphia, übert. von: **Eugene E. Ayres jr.**, Swarthmore, Pennsylvania, V. St. A., *Veresterungsverfahren*. Im Handel bevorzugte Mischungen von Alkoholen, z. B. *Amylalkoholen*, u. ihren Estern, wie *Amylacetaten*, werden durch teilweise Veresterung entsprechender Alkoholmischungen, Abdestillieren niedrigst. Alkohole u. Ester bis zur gewünschten Zus. des Rückstandes u. gegebenenfalls Reinigung des Rückstandes durch Dest. erhalten. *Butyl-* oder *Hexylalkohole* sind entsprechend anwendbar. Vor der erwähnten Reinigung kann dem Rückstand frische Alkoholmischung zugesetzt u. das Verf. wiederholt werden. (A. P. 1 869 837 vom 4/2. 1927, ausg. 2/8. 1932.) DONAT.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, Maryland, übert. von: **Clarence W. Hancock** und **Edwin H. Carnarius**, Peoria, Illinois, V. St. A., *Veresterungsverfahren*. Bei der katalyt. Veresterung etwa äquivalenter Mengen von Säure u. Alkohol, z. B. *Essig-, Propion- oder Buttersäure*, mit *Butanol* unter Rückfluß des Kondensats zur Entfernung vorhandenen W. wird nach beendeter Veresterung noch vorhandene freie Säure mit alkal. Mitteln, wie Alkali oder Erdalkali, in nichtwss. Suspension im Rk.-Gefäß, während die Mischung noch h. ist, neutralisiert. Z. B. wird das alkal. Mittel in einem Teil, etwa 1,5%, der entwässerten Rk.-Mischung suspendiert u. die Suspension der noch h. Hauptmenge zugefügt. Dabei auftretende Rk.-Prodd., Salze u. W., werden in üblicher Weise vom Ester getrennt. (A. P. 1 875 447 vom 2/1. 1930, ausg. 6/9. 1932.) DONAT.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **John C. Woodruff**, **Jerome Martin** und **Ignace J. Krchma**, Terre Haute, Indiana, Maryland, V. St. A., *Herstellung von Estern*. Das Verf. betrifft die Verwendung der Prodd. gemäß A. PP. 1 869 761 u. 1 869 762; C. 1932. II. 3622 als Katalysatoren bei der Herst. von Estern durch Dehydrierung primärer Alkohole, wie *A., Propyl-, Butyl-, Amylalkohol* unter Druck bei Temp. über 230° bis zur krit. Temp. der Alkohole. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (Vgl. auch A. PP. 1 817 898; C. 1932. I. 449 u. 1 817 899; C. 1932. I. 131.) (A. P. 1 875 540 vom 15/11. 1928, ausg. 6/9. 1932.) DONAT.

William J. Hale, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung organischer Säureanhydride*. Anhydride niederer gesätt. Fettsäuren, wie *Essigsäureanhydrid*, werden in einem Kreisprozeß erhalten, indem z. B. Eg. durch Erhitzen mit *Chloracetylchlorid* in Ggw. von *CuCl* unter Entfernung des abgespaltenen *HCl* in das gemischte *Essigchlor-essigsäureanhydrid* übergeführt, dieses, gegebenenfalls nach Zusatz der äquimolekularen Menge Eg., auf den Kp. des Essigsäureanhydrids erhitzt, u. nach Abdestillieren des Anhydrids der Rückstand, wenn nötig unter gleichzeitiger Verscifung, wieder in das ursprüngliche Säurechlorid umgewandelt wird. (A. P. 1 863 788 vom 20/10. 1928, ausg. 21/6. 1932.) DONAT.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Jerome Martin** und **Ignace J. Krchma**, Terre Haute, Indiana, Maryland, V. St. A., *Verfahren zur Trennung und Wiedergewinnung von Essigsäure und Buttersäure*. In wss. Lsg. nebeneinander enthaltene aliphat. Säuren, wie *Essig- u. Buttersäure* werden getrennt, indem ein wasserlösliches anorgan. Salz einer Säure von der Stärke mindestens der Essigsäure zugeben u. dann mit einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. für mindestens eine der Säuren, wie *Bzl., Benzine, Keton, Alkohole, Ester* extrahiert wird. Liegen die Fettsäuren in Form ihrer Salze, z. B. mit Alkalien, vor, so kann an Stelle des Salzzusatzes der einer äquivalenten Menge einer entsprechenden Säure, wie *H₂SO₄*, treten, die die Fettsäuren in Freiheit setzt. Dabei können die Ausgangslsgg. erst bis zur Sättigung konz.

werden. Vgl. A. P. 1835700; C. 1932. I. 870. (A. P. 1 917 660 vom 9/7. 1928, ausg. 11/7. 1933.)

DONAT.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Martin Mugdan und Johann Sixt**), München, *Verfahren zur Herstellung von Glykolsäure aus Essigsäure* durch Erhitzen von *Cupriacetat* in Ggw. von W. unter Druck, dad. gek., daß 1. wss. Alkali- oder Erdalkaliacetatlsgg. mit *Cupriacetat* auf höhere Temp., vorteilhaft 160—200°, erhitzt werden, 2. wss. Alkali- oder Erdalkaliacetatlsgg. mit *Kupferoxyd*, vorteilhaft in Ggw. geringer Mengen von *Cupriacetat*, unter Druck auf die erwähnten Temp. erhitzt werden, 3. die genannten Lsgg. in Ggw. geringer Mengen *Kupferoxyd* oder -acetat u. vorteilhaft *Essigsäure* bei den erwähnten Temp. unter Druck u. guter Durchmischung mit *Sauerstoff* behandelt werden. — Z. B. werden 10 Teile *Cupri-* mit 10 Teilen *Ca-Acetat* u. 25 Teilen W. im Autoklaven 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Vom *Cu-Niederschlag* wird h. filtriert. 85% des *Oxydationssauerstoffs* waren in *Glykolat*, 10% in *Oxalat* übergeführt. (D. R. P. 581 828 Kl. 12o vom 1/7. 1932, ausg. 3/8. 1933.)

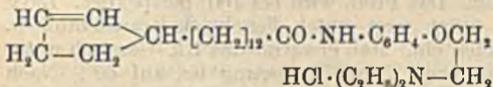
DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von α -Aminocarbon-säuren und Iminodicarbon-säuren*. Man läßt NH_4CN auf *Aldehyde* in Ggw. von viel NH_3 einwirken u. verseift die entstandenen *Aminonitrile* mit *Basen*. Bei Verwendung starker *Basen*, wie NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, erhält man α -*Aminocarbon-säuren*, bei Verwendung schwächerer *Basen*, wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Iminodicarbon-säuren*. — Z. B. löst man 44 kg NH_4CN u. 47 kg NH_3 in 50 kg W., läßt bei 15° innerhalb 2 Stdn. 44 kg *Acetaldehyd* zulaufen, trägt die Lsg. des α -*Aminopropionitrils* in 80 kg 50%ig. NaOH bei 100—110° ein u. erhält nach *Entfernung* des NH_3 eine konz. Lsg. des *Na-Salzes* der α -*Aminopropionsäure* in einer *Ausbeute* von 90%. Bei Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht das *Ca-Salz* der *Iminodipropionsäure*. In gleicher Weise werden *Aminoessigsäure* u. *Iminodiessigsäure* aus CH_2O dargestellt. (F. P. 746 641 vom 1/12. 1932, ausg. 2/6. 1933. D. Prior. 31/12. 1931.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Produkten aus höhermolekularen aliphatischen Monocarbon-säuren oder deren Derivaten*. Abänderung des Verf. des *Stammpatents* 128 043, dad. gek., daß man an Stelle von höhermolekularen *Säuren* der *Fettsäure-* bzw. *Ölsäurereihe* oder deren *Derivv.* cycloaliphat. *Monocarbon-säuren* vom *Typus* der *Chaulmoogra-säure* u. *Hydnocarpussäure* oder deren *Iminoäther*, *Chloride*, *Ester* bzw. *Amide* mit prim. oder sek. *aromat.* *Aminen*, welche eine bas. *Seitenkette* mit tert. *Stickstoff* enthalten, *kondensiert*. — 21 g 4-*Amino-phenol*-(β -*diäthylaminoäthyl*)-äther in 50 ccm trockenem *Aceton* gel. werden allmählich

mit einer Lsg. von 30 g *Chaulmoogra-säurechlorid* in 50 ccm trockenem *Aceton* unter *Kühlung* versetzt. Nach dem *Abkühlen* wird das *p*-(*Di-äthylaminoäthoxy*)-*chaulmoogrylanilidchlorhydrat* (nebenst.) gewonnen.



(nebenst.) gewonnen. In einem anderen Beispiel wird dieselbe *Umsetzung* mit *Hydnocarpussäurechlorid* durchgeführt. (Oe. P. 131 608 vom 10/7. 1930, ausg. 10/2. 1933. Zus. zu Oe. P. 128 043; C. 1932. II. 4424.)

M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., Westminster, *übert. von: Kenneth Herbert Saunders*, Blackley, England, *Herstellung von Nitranilin*. *p*-*Nitrochlorbenzol* u. NH_3 werden in fl. Phase bei einem *Druck* von 80—100 at auf 200—250° in einer *Rk.-Röhre* erhitzt, die ein *kontinuierliches* Arbeiten gestattet. Man erhält *p*-*Nitranilin*. Die *Apparatur* ist durch eine *Zeichnung* näher erläutert. (A. P. 1 911 717 vom 14/7. 1930, ausg. 30/5. 1933. D. Prior. 21/10. 1929.)

NOUVEL.

Dow Chemical Co., *übert. von: Norman Elliott*, Midland, V. St. A., *Reinigung mehrwertiger Phenole*. *Brenzcatechin*, *Resorcin* oder *Hydrochinon* werden dadurch *gereinigt*, daß man sie mit einer über 130° sd. Fl., welche in der *Hitze*, nicht aber in der *Kälte* ein *Lösungsm.* für die *Phenole* ist, dest. Geeignete Fl. sind *Monochlorbenzol*, *o*-*Dichlorbenzol*, *1,2,4-Trichlorbenzol*, *Monochlortoluol*, *Xylol* u. *Monochlorxylo*. Aus dem *Destillat* wird das *Phenol* durch *Filtration* von der Fl. getrennt. (A. P. 1 912 628 vom 4/9. 1931, ausg. 6/6. 1933.)

NOUVEL.

Dow Chemical Co., *übert. von: Edgar C. Britton*, *Shailer L. Bass* und *Norman Elliott*, Midland, V. St. A., *Gewinnung von Hydrochinon*. Aus den bei der *Hydrolyse* von *Halogenphenolen* entstehenden *Gemischen* mehrwertiger *Phenole* wird das *Hydrochinon* nach *Einstellen* der Lsg. auf einen pH -Wert von 5—7, z. B. durch *Einleiten* von SO_2 , durch *Zusatz* von *Anilin* (I), *p*-*Toluidin* (II), *2,4-Dimethylamin* (III), *p*-*Anisi-*

din, *p*-Phenetidin, β -Naphthylamin oder *p*-Phenylendiamin als Aminalsalz gefällt. Die Salze können durch Behandlung mit einer Säure oder Base zerlegt werden. Die aus I, II oder III gebildeten Hydrochinonosalze lassen sich auch durch Erhitzen in einem Lösungsm. (Bzl., Monochlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Toluol, Äthylenchlorid oder Propylenchlorid) aufspalten. — Hierzu vgl. auch das Ref. über E. P. 374 010; C. 1932. II. 1512. (A. P. 1908 817 vom 3/8. 1931, ausg. 16/5. 1933.)

NOUVEL.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: **William J. Cotton**, Buffalo, V. St. A., *Herstellung von Resorcin*. Man sulfoniert Bzl. in Ggw. eines Katalysators u. schm. die Benzol-*m*-disulfonsäure mit Alkali. Z. B. gibt man 1,3 Teile Na_2SO_4 u. 2,1 Teile NH_4VO_3 zu 50 Teilen 26%ig. Oleum, erhitzt, bis Lsg. eingetreten ist, u. mischt mit 525 Teilen 26%ig. Oleum. Man gibt die Mischung bei 28–30° innerhalb 1 Stde. zu 200 Teilen Bzl., rührt $\frac{1}{2}$ Stde., wobei die Temp. auf 35–40° steigt, erhitzt 2 Stdn. auf 250° u. weitere 2 Stdn. unter Vakuum auf 245–250° u. kühlt auf 100° ab. Dann trägt man das Sulfonierungsprod. innerhalb 7 Stdn. in eine Mischung von 840 Teilen NaOH u. 25 Teilen W. bei 275° ein, schm. $4\frac{1}{2}$ Stdn. bei 305°, löst in W. u. säuert mit HCl an. Man erhält *Resorcin* in einer Ausbeute von 95%. Als Katalysator bei der Sulfonierung ist auch K_2CrO_4 geeignet. (A. P. 1915 925 vom 20/12. 1929, ausg. 27/6. 1933.)

NOUVEL.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigung von Benzoesäure und ihren Derivaten*. Benzoesäure oder ihre *Amino*-, *Nitro*- oder *Halogensubstitutionsprod.*, die z. B. von ihrer Herst. aus Phthalsäureanhydrid o. dgl. Phthalsäure enthalten, werden aus derartigen Mischungen, die mindestens z. T. fest sind, durch Behandlung mit aromat. KW-stoffen, wie Bzl. oder Toluol, die die Benzoesäure lösen, u. Dest. der Lsg. gereinigt. Vorhandenes W. wird dabei azeotrop entfernt. Die Behandlung mit dem KW-stoff kann durch Waschen, Zentrifugieren o. dgl. ausgeführt werden. (A. P. 1919 023 vom 4/4. 1929, ausg. 18/7. 1933.)

DONAT.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Hans Meerwein**, Marburg), *Verfahren zur Darstellung von Borneol*, darin bestehend, daß man *Pinen* oder *Nopinen* bei Abwesenheit von W., zweckmäßig bei einer unter 100° liegenden Temp. u. gegebenenfalls in Ggw. indifferenten Lösungsm., mit solchen komplexen *Borphosphorsäuren* behandelt, die auf 1 Mol. H_3PO_4 ein oder mehrere Moll. Borsäure enthalten. — Gleiche Gewichtsteile Borsäure u. Phosphorsäure (D. 1,74) werden innig vermischt. Das Rk.-Gemisch erstarrt bald unter geringer Erwärmung. Man erhitzt dann auf dem Wasserbad, bis sich die M. pulverisieren u. sieben läßt. Das Prod. wird bei 100° getrocknet. 150 g der so gewonnenen *Borphosphorsäure* trägt man unter Feuchtigkeitsausschluß u. kräftigem Rühren allmählich in 150 g *Pinen* ein. Man erwärmt das Rk.-Gemisch unter ständigem Rühren 6 Tage unter allmählicher Temp.-Steigerung bis auf 60°. Nach Zugabe von Bzl. wird das Rk.-Gemisch mit W. u. NaOH zers., die Bzl.-Lsg. abgehoben, getrocknet u. das Bzl. abdest. Aus dem Dest.-Rückstand scheidet sich das *Borneol* beim Abkühlen ab. Vgl. F. P. 739 770; C. 1933. I. 3112. (D. R. P. 582 043 Kl. 12o vom 29/7. 1931, ausg. 7/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Dow Chemical Co., übert. von: **William J. Hale** und **Edgar C. Britton**, Midland, V. St. A., *Herstellung von Oxydiphenyl*. 1 Mol. *Chlorbenzol* wird mit 2–3 Moll. NaOH (in Form einer 12–25%ig. Lsg.) unter Druck etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 370–420° erhitzt. Man säuert an, trennt *Phenol* u. *Diphenyloxyd* durch Dest. ab u. erhält als Rückstand ein Gemisch von *o*- u. *p*-*Oxydiphenyl* in einer Ausbeute von 5–20% des entstandenen *Phenols*. (A. P. 1907 246 vom 1/2. 1930, ausg. 2/5. 1933.)

NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, V. St. A., *Herstellung von halogeniertem o-Oxydiphenyl* durch Behandeln des letzteren mit Cl_2 bei 60–150°, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm. oder eines Chlorüberträgers, wie Fe oder J. Man erhält *Monochlor-o-oxydiphenyl*. Das Rohprod., das durch unangegriffenen Ausgangsstoff u. höherchlorierte Bestandteile verunreinigt ist, wird in Form des Na-Salzes als *Desinfektionsmittel* verwendet. (A. P. 1907 728 vom 12/5. 1930, ausg. 9/5. 1933.)

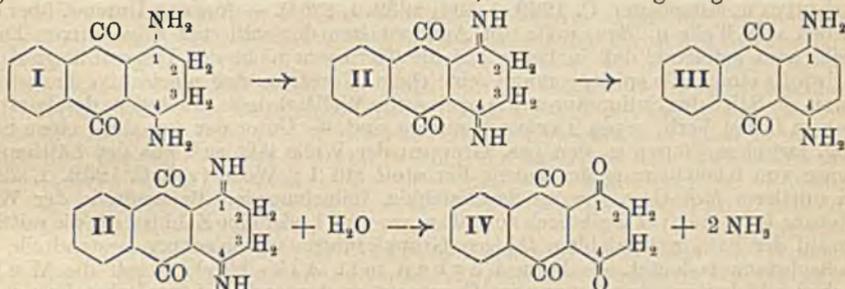
NOUVEL.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Herbert Henry Hodgson**, Huddersfield, England, *Reduktion von Dinitronaphthalin*. Das bei der Nitrierung von 1-Nitronaphthalin entstehende Gemisch von 1,5- u. 1,8-Dinitronaphthalin wird mit *Alkalisulfiden* reduziert. Z. B. erhitzt man 27,5 Teile Dinitronaphthalin mit 200 Teilen W. auf 90°, gibt eine Lsg. von 11,6 Teilen Na_2S u. 3,1 Teilen S in 40 Teilen W. zu,

rührt $\frac{1}{4}$ Stde. u. filtriert. Der Rückstand wird gewaschen u. mit verd. HCl behandelt, wobei das 5-Nitro-1-aminonaphthalin als Hydrochlorid in Lsg. geht, während das 1,8-Dinitronaphthalin unangegriffen zurückbleibt u. aus Bzl. umkristallisiert werden kann. (E. P. 392 914 vom 17/11. 1931, ausg. 22/6. 1933.) NOUVEL.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: William J. Cotton, Buffalo, V. St. A., Herstellung von 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure. β -Naphthol wird schnell in H_2SO_4 bei niedriger Temp. eingetragen. Z. B. kühlt man 220 Teile 100%ig. H_2SO_4 auf 5° ab u. gibt innerhalb von 3 Min. 100 Teile fein verteiltes β -Naphthol unter Rühren zu. Die Temp. steigt dabei auf $20-25^\circ$. Wenn nach 8-13 Min. noch keine Abscheidung eingetreten ist, impft man die Lsg. Die Sulfonierung wird noch 30 Min. nach Zusatz des β -Naphthols bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. fortgesetzt. Dann gibt man 200 Teile Eis zu, bis Lsg. eingetreten ist, reinigt mit Diatomeerde, saugt ab u. salzt im Filtrat mit NaCl aus. Man erhält 2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure in einer Ausbeute von 95%. (A. P. 1 913 748 vom 15/11. 1929, ausg. 13/6. 1933.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von 1,4-Diaminoanthrachinon. Das durch Erhitzen von 1,4-Dioxyanthrachinon mit NH_3 u. $Na_2S_2O_4$ unter Druck erhaltliche 2,3-Dihydro-1,4-diaminoanthrachinon (I) nachst. Zus. wird zum entsprechenden 1,4-Diim (II) oxydiert u. dieses durch Einw. von 50-100%ig. H_2SO_4 zum 1,4-Diaminoanthrachinon (III) umgelagert. — Folgende Beispiele sind angegeben: I wird in 90%ig. H_2SO_4 gel. u. zu der Lsg. unter Rühren bei $10-15^\circ$ 67%ig. synthet. MnO_2 in 90%ig. H_2SO_4 angeschlämmt gegeben, wobei die grünelbe Farbe der H_2SO_4 -Lsg. in ein kräftiges Orange umschlägt. Ist sämtliches MnO_2 in Rk. getreten, so gibt eine in H_2SO_4 -haltiges W. gegossene Probe eine kräftig gelbe Lsg. des durch Red. regenerierten I. Man erwärmt dann auf $90-95^\circ$, wobei die Umlagerung in kurzer Zeit



beendet ist, was man daran erkennt, daß eine in H_2SO_4 -haltiges W. gegossene Probe einen dunkelvioletten Nd. von III gibt, dessen Filtrat nicht mehr gelb gefärbt ist. Man kühlt dann ab u. rührt bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. W. ein. Es scheiden sich farblose Nadeln des Sulfats von III, insbesondere beim Abkühlen u. Stehenlassen ab. Man saugt ab, zers. mit W. u. erhält so 80-85% der Theorie an sehr reinem III. — Ähnlich verläuft die Oxydation von I u. die Umlagerung in 65%ig. H_2SO_4 bei $5-10^\circ$ u. 20° , bzw. in 96%ig. H_2SO_4 von vornherein bei $90-95^\circ$. — In eine auf $100-105^\circ$ erhitzte Lsg. von I in Monohydrat leitet man unter gutem Rühren so lange Cl_2 ein, bis nahezu sämtliches I zu II oxydiert ist, läßt sodann erkalten, gießt in k. W., filtriert, wäscht neutral u. trocknet. Die Ausbeute an III, das aus Trichlorbenzol umkristallisiert völlig rein erhalten werden kann, ist quantitativ. — I wird in 96%ig. H_2SO_4 gel. u. bei $100-110^\circ$ unter Rückfluß SO_2Cl_2 in kleinen Anteilen eingetropfet, bis die Oxydation zu II beendet ist. Dann gießt man in W., filtriert III ab u. wäscht es neutral. — Leitet man durch eine Lsg. von I in 96%ig. H_2SO_4 bei $100-110^\circ$ einen mit Br beladenen mäßigen Luftstrom, bis sämtliches I zu II oxydiert ist, u. gießt in W., so erhält man ebenfalls III. Die Zus. von II ergibt sich auch dadurch, daß man beim Behandeln mit W. eine N-freie chinoide Verb., das 2,3-Dihydroanthra-1,4,9,10-dichinon (IV) erhält, die durch H_2SO_4 zu 2,3-Dihydro-1,4-dioxyanthrachinon reduziert wird (vgl. hierzu D. R. P. 561 181; C. 1933. II. 611). (Schwz. P. 157 660 vom 20/10. 1931, ausg. 16/12. 1932. D. Prior. 20/10. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von 1-Amino-4-oxyanthrachinon. Das durch Erhitzen von 1,4-Dioxyanthrachinon mit NH_3 u. $Na_2S_2O_4$ unter Druck erhaltliche 2,3-Dihydro-1,4-diaminoanthrachinon (I) (vgl. Schwz. P.

157 660; vorst. Ref.) wird in 50—85%ig. H₂SO₄ mit einer solchen Menge eines in schwefelsaurer Lsg. wirksamen Oxydationsmittels, die die theoret. zur Wegnahme von zwei H-Atomen aus I erforderliche Menge etwas übersteigt, behandelt. — Als Oxydationsmittel eignen sich Pb₂O₄, Vanadinsäure, H₂SeO₄, MnO₂, PbO₂, Persulfate, CrO₃ u. K₃Fe(CN)₆. Z. B. wird I in 65%ig. H₂SO₄ gel. unter gutem Rühren mit einer Suspension von 67%ig. MnO₂ (Pyrolusit) in 65%ig. H₂SO₄ bei 10—15° versetzt u. das Gemisch dann auf 90—95° erwärmt. Nachdem sich eine unbeständige dunkle Färbung gebildet hat, hellt sich die Reaktionsmischung auf u. gleichzeitig beginnt sich das *1-Amino-4-oxyanthracinon* (II) als Sulfat gut krystallisiert abzuscheiden. Wenn sich kein Nd. mehr abscheidet, läßt man erkalten, nutschts das Sulfat ab u. zers. es mit W., worauf man ein sehr reines II in einer Ausbeute von 82—85% der Theorie erhält. Setzt man zu dem Reaktionsgemisch nach beendeter Umsetzung eine geringe Menge SnCl₂ oder eines anderen in H₂SO₄-Lsg. reduzierend wirkenden Mittels, wie FeSO₄, so wird die Ausbeute an II noch erhöht. Größere Mengen eines Oxydationsmittels sind bei dem Verf. möglichst zu vermeiden, da anderenfalls ein Teil des gebildeten II in *1,4-Oximinanthracinon* (vgl. hierzu D. R. PP. 554 647, 556 459; C. 1933. I. 2372. 2373) übergeführt wird. Deshalb ist es bisweilen vorteilhaft, das Reaktionsgemisch in etwas H₂SO₃ oder NaHSO₃ enthaltendes W. zu gießen, wodurch ebenfalls die geringen, im Verlauf der Rk. gebildeten Mengen Chinonimid zum II reduziert werden. (Schwz. P. 157 945 vom 21/10. 1931, ausg. 2/1. 1933. D. Prior. 25/10. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

A. Porai-Koschitz, *Zur Theorie der Färbeprozesse*. Zusammenfassung früherer Arbeiten in Verb. mit neueren, noch nicht veröffentlichten Ergebnissen (vgl. PORAI-KOSCHITZ u. Mitarbeiter, C. 1929. I. 300; 1932. I. 2254). — Aus den Unters. über das Färben von Wolle u. Baumwolle mit Ammonsalzen der sulfierten substantiven Farbstoffe wird gefolgert, daß in bezug auf die Tierfasern nicht der Dispersitätsgrad des Farbstoffs eine Rolle spielt, sondern seine chem. Konst., u. daß substantive Farbstoffe, soweit sie Salze der Sulfonsäuren wie auch saure Wollfarbstoffe darstellen, den letzteren auch in ihrem Verh. gegen Tierfasern analog sind. — Unter der Annahme einer Salzbdg. zwischen Säuren u. den bas. Gruppen der Wolle läßt sich aus der Sättigungsgrenze von 0,0009 Grammäquivalent Farbstoff auf 1 g Wolle (vgl. C. 1932. I. 2254) ein mittleres Mol.-Gew. der an der Salzbdg. teilnehmenden Bestandteile der Wollsubstanz berechnen; es ergibt sich zu 1100 *n*, wo *n* = 1 oder eine Zahl ist, die die mittlere Anzahl der bas., zur Salzbdg. fähigen Gruppierungen verschiedener Bestandteile der Wollsubstanz bedeutet. — Beim Färben mit Alkaliblau soll die Wolle nach der bisherigen Anschauung im Gegensatz zu den andern Säurefarbstoffen dieses als unzersetztes Salz aufnehmen. Färbevers. mit dem eigens dazu dargestellten NH₃-Salz des Farbstoffs, bei denen wieder (vgl. C. 1929. I. 300) die NH₃-Bilanz des Färbeprozesses ermittelt wurde, sowie mit seinem Na-Salz zeigten aber, daß das Alkaliblau, ebenso wie alle andern Säurefarbstoffe, auf Wolle nur als freie Säure aufzieht. Daß gewöhnliche Ausfärbungen mit Alkaliblau nur schwach blau sind u. die volle Entw. erst durch ein saures Bad erreicht wird, rührt davon her, daß beim Färben gewöhnlicher Wolle die Flotte infolge Auftretens von Alkali u. der Ausscheidung der bas. Wollhydrolyseprodd. etwas alkal. ist u. die alkal. Rk. den Übergang der Triphenylmethanfarbstoffe in die farblose Carbinolform hervorruft, während das folgende saure Bad den Übergang in die intensiv farbige chinoide Form bewirkt. Dies erklärt die Beobachtung des Vf., daß die Farbe beim Färben von Wolle, die von flüchtigen Basen befreit ist, von Anfang an intensiv blau ist, dagegen die nur in üblicher Weise gereinigten Wollmuster das gewöhnliche Verh. zeigen: schwache u. trübe Färbung, die erst beim Ansäuern entwickelt wird. (J. prakt. Chem. [N.F.] 137. 179—215. 2/6. 1933. Leningrad, Laboratorien für Farb- u. Faserstoffe des Technol. Inst. u. d. Univ.) HELLRIEGEL.

A. T. King, *Das Verbleichen von Geweben unter dem Einfluß von Schwefelgasen in der Atmosphäre*. Die Prüfung auf Schwefelechtheit erfolgt im Hinblick auf die Bleiche weißer oder gefärbter Wolle mit SO₂. Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß Farben, die der drast. Schwefelprüfung widerstehen, nicht immer echt gegen die geringen SO₂-Mengen der Atmosphäre sind. Die Azofarbstoffe der *β*-Naphtholreihe vermögen in alkal. Lsg. SO₂ zu den Azosulfiten anzulagern, wobei ein Bisulfitmol. an die Ketongruppen des Farbstoffs herantritt. Diese Prodd. sind sehr beständig gegen Mineralsäure, J u. — in der Kälte — gegen Hydrosulfit. Man kann sie sehr gut auf

Wolle auffärben; die Färbungen sind aber wenig lichtecht. Im Gegensatz dazu geben die α -Naphthole keine Azosulfite; erst bei höherer Temp. wird die Azobindung gesprengt. Disazofarbstoffe verhalten sich, je nach der Art der beiden Gruppen, den α - oder den β -Naphtholen entsprechend. Bei der Einw. von Atmosphärlin wirkt SO_2 lange auf die stets schwach alkalihaltige Wolle im Sinne der obigen Rkk. ein. Saure Wäsche der Wolle würde dem Fehler abhelfen, beeinträchtigt aber den Griff. Beispiele aus der Praxis von SO_2 -Schädigungen. (Text. Mercury 89. VIII. 116. 123. 11/8. 1933.)

FRIEDEMANN.

Paul Ruggli, *Die substantive Färbung von Cellulosefasern*. (Vgl. RUGGLI u. ZIMMERMANN, C. 1931. I. 3113—14.) Für eine Reihe *substantiver Farbstoffe*, sowie für einige mehr oder weniger farblose Substanzen, die am Beispiel des *dehydrothiolutidin-sulfosauren Na* das allmähliche Auftreten der Substantivität bei geeigneter Substitution zeigen, werden die Zahlenwerte der „Substantivität“ als Differenz von „Aufziehvermögen“ u. „Abziehbarkeit“ ohne u. in Ggw. von Glaubersalz zusammengestellt. Alle bisher bekannten wirklich substantiven Farbstoffe sind kolloid. Der Dispersitätsgrad ist nachweislich mit der Konst. verknüpft. Zwischen Konst. u. substantiven Eigg. lassen sich nahe Beziehungen nachweisen. Vergrößerung des Mol.-Gew. wirkt innerhalb gewisser Grenzen nicht eindeutig im Sinne einer Erhöhung der Substantivität. Durch Hintereinanderkoppeln von J-Säure (*2-Amino-5-naphthol-7-sulfosaure*) wurden Farbstoffe steigenden Mol.-Gew. hergestellt; auch die Farbstoffe 3 J, 4 J u. 5 J waren jedoch noch nicht typ. Koll. oder eigentliche substantive Farbstoffe. Kleine Mengen Na_2CO_3 verlangsamen die Adsorption beim substantiven Färben. (Kolloid-Z. 63. 129—38. Mai 1933. Basel, Univ.)

KRÜGER.

—, *Die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen*. Über Wirkungsweise arom., disulfosaurer Salze auf Oberflächenspannung u. Verteilungszustand der Farbstoffe. Besprochen wird noch die Trennungsfläche Faser/Sulfonatlg. Die Zusätze wirken verteilend auf die Farbstoffdispersionen, ihre schweren Anionen werden an der festen Phase adsorbiert, an den Farbstoffpartikeln, die zur Anode wandern, bilden eine Hülle um sie, verhindern die Bldg. sekundärer Partikel u. erhöhen die Beständigkeit der Pasten. Die Zusätze werden von der Acetatseide absorbiert, verzögern den Zutritt von Farbstoffpartikeln zur Faser u. damit die Färbung. Über die Art der Absorption durch die Faser läßt sich noch nichts sagen. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 513—21. 587—93. Juli 1933.)

SÜVERN.

—, *Das Färben getragener baumwollener Kleider und Schürzen*. Prakt. Ratschläge. (Z. ges. Textilind. 36. 407—08. 9/8. 1933.)

FRIEDEMANN.

—, *Ein neues Abziehmittel für Cellulosematerialien. Eigenschaften von Decamine A*. Decamine A, ein in W. l. Alkylamin, vermag die echten Färbungen abzuziehen, z. B. das Gelb aus *Brenthol AT* u. *Echt Scharlachsatz 2G* oder das Rot aus *Naphthol AS/TR* u. *Echt Rotsatz TR*. Das Abziehbild enthält z. B. 2% Decamine A, 3% NaOH, 4% Na-Hydrosulfid; man verwendet es in der Siedehitze 30—45 Min. Außer für Azofarben eignet sich Decamine A für Küpen- u. Alizarinfarben sowie — mit *Formosul* — für Anthrachinonfarben. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 70. 127. 4/8. 1933.)

FRIEDEMANN.

—, *Ein neues Fixiermittel für direkte Baumwollfarbstoffe. Echtheit der mit Fixanol behandelten Färbungen*. Die IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. bringen eine neue Klasse direkter Farbstoffe, die „*Fixanol*“-Farbstoffe, heraus, die, mit „*Fixanol*“ nachbehandelt, gut wasch-, reib- u. schweißecht werden. Halbwole wird vorteilhaft mit *Fixanol* vorgefärbt u. mit sauren Farbstoffen überfärbt. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 70. 128. 4/8. 1933.)

FRIEDEMANN.

Fritz Mayer, *Fortschritte der Farbstoffchemie im Jahre 1932*. (Vgl. C. 1932. II. 1077.) (Chemiker-Ztg. 57. 593—95. 614—16. 634—36. 654—56. Aug. 1933.)

PANGRITZ.

—, *Neue Musterkarten*. Karten der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. zeigen Drucke mit Indigosolen auf mercerisiertem Baumwollstoff, sowie Drucke mit Indanthrenfarbstoffen auf Baumwollstranggarn. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 376—77. 20/8. 1933.)

SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Eine Karte der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL zeigt Chlorantimlichtfarbstoffe für die Strang- u. Stückerfärberei von Seide, eine andere neolanfarbige echte Strickgarne. — Ein neuer Farbstoff der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. für die Wollfärberei ist *Palatin-echtrot BEN*, die Echtheitseigg. sind durchschnittlich sehr gut, durch gutes Egalisiervermögen u. sehr gute Löslichkeit eignet der Farbstoff sich für die Apparatfärberei

u. zum Nuancieren auf kochendem Bade. Gute Ätzbarkeit macht den Farbstoff geeignet für den Direktdruck auf Wolle u. Seide. *Säurebrillantblau R extra* ist durch sehr klaren u. lebhaften Farbton ausgezeichnet, auch für die Seidenfärberei kommt es in Betracht, beim Färben von Wollseidenstoffen werden beide Fasern gleichmäßig gedeckt. (Z. ges. Textilind. 36. 420. 16/8. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Zur porös-wasser-abstoßenden Imprägnierung dient *Paralin E konz.* der CHEM. FABRIK THEOD. ROTA, Zwickau/Sa. — *Lamepon A* der CHEM. FABRIK GRÜNAU LANDSHOFF U. MEYER A.-G. ist von Vorteil, wo CaO-Seifenschäden zu vermeiden sind, erhöhte Reinigung erzielt u. beim Färben gereinigt, genetzt u. egalisiert werden soll. Ein neues Textilhilfsmittel für die Ausrüstungsindustrie ist *Resolin NCP* der CHEM. FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, es besitzt hohes Netzvermögen, ermöglicht beim Carbonisieren die H₂SO₄-Menge bedeutend herabzusetzen u. ist auch mit Vorteil beim Entpechen von Wolle u. in der Walke anzuwenden. *Resolin FSE* ist ein hochkonz. Netzmittel für die Baumwollindustrie, beständig gegen saure u. alkal. Bäder u. in W. in jedem Verhältnis l.—Ein neues Lösungsm. für schwer l. Farbstoffe ist *Dehapan O* der DURAND U. HUGUENIN A.-G., Basel. (Melliands Textilber. 14. 424. Aug. 1933.) SÜVERN.

J. Littlejohns, *Farbenharmonie*. (Text. Recorder 50. Nr. 601. 35—36. 51. Nr. 603. 27—28. 15/6. 1933.) SCHEIFELE.

Bradford S. Covell, *Farbüberzüge. Historischer Überblick über deren technische Entwicklung*. (Plast. Products 9. 137—38. Juni 1933) SCHEIFELE.

Marquis und Quillard, *Allgemeine Beobachtungen über die Entflammbarkeit von Anstrichen*. Der Entflammungspunkt eines Anstriches ist von den Versuchsbedingungen abhängig. (Rech. et Invent. 14. 188—89. Juli 1933.) SCHEIFELE.

A. Vila, *Studien über die Brennbarkeit von Lacken und Anstrichen*. (Rech. et Invent. 14. 201—09. Juli 1933.) SCHEIFELE.

J.-L. Breton, *Untersuchungen des Office National des Recherches et Inventions über die Entflammbarkeit von Lacken und Anstrichfarben*. (Rech. et Invent. 14. 185—87. Juli 1933.) SCHEIFELE.

W. Esmond Wornum, *Beobachtungen über das kolloidale Verhalten von Lack- und Farbensystemen*. I. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 16. 231—48. Paint Colour Oil Varnish Ink. Lacquer Manuf. 3. 174—75. 1933.) SCHEIFELE.

A. Vila, *Der negative Phototropismus des marinen Anwachses und die Farbe der Schiffsbodenanstriche*. Bei Vers. in der Seine an ruhendem Objekt wurde festgestellt, daß weiße u. gelbe Anstriche die Bewuchsstoffe am stärksten abstoßen. (Rech. et Invent. 14. 211—12. Juli 1933.) SCHEIFELE.

L. A. Jordan, *Plastische Stoffe in der Anstrichfarbenindustrie*. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 159. 163. Juni 1933.) SCHEIFELE.

—, *Über Spachtel-, Öl- und andere Kittmassen*. Spachtelkitt kommt als sog. Messer-, Streich- u. Spritzspachtel zur Verwendung. Eigg. einwandfreier Spachtel-massen: butterartige Beschaffenheit, Wasserfestigkeit, Schleifbarkeit. Je nach dem Bindemittel sind Lack-, Öl-, Leim-, Casein-, Kleisterspachtelkitt zu unterscheiden. (Farben-Ztg. 38. 1119—1120. 1227—29. 29/7. 1933.) SCHEIFELE.

Hans Hadert, *Druckfarben für Celluloid und Cellophan*. (Amer. Ink Maker 11. Nr. 6. 13—14, 27. Juni 1933.) SCHEIFELE.

—, *Cochenille und Carmin*. Bericht über Eigg. u. Herst., sowie Verwendung. (G. Chimici 27. 89—94. März 1933.) GRIMME.

Quillard, *Verfahren zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Anstrichen*. Verf. zur Best. von 1. Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Feuers durch Anstriche, 2. Entflammungspunkt (Aluminiumblockmethode), 3. Ausbreitung des Feuers auf Holz-anstrichen, 4. Entflammungsdauer u. Gewichtsverlust beim Verbrennen. (Rech. et Invent. 14. 190—97. Juli 1933.) SCHEIFELE.

Roux, *Elektrische Vorrichtungen für die Versuche zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Anstrichen*. (Rech. et Invent. 14. 198—201. Juli 1933.) SCHEIFELE.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Netz-, Reinigungs-, Schaum- und Dispergiermittel*. Dem Ref. nach F. P. 739 261; C. 1933. I. 2612 wird folgendes hinzugefügt: Unter anderem zeichnen sich die *synthet. Glucoside* auch durch eine gute Beständigkeit gegen Erdalkali-, Mg- u. Metallsalze aus. Sie sind farblos u. neutral u. können daher bei der Behandlung der empfindlichsten Materialien verwendet werden. Z. B. wird Rohwolle unter größter Schonung der Faser schnell u. wirksam bei 50—55° mit einer Flotte

gereinigt, die pro 15 g Na-Salz des Ricinolschwefelsäureesters u. 5 g *Laurylglucosid* enthält. Weitere Beispiele behandeln die Verwendung von *Laurylglucosid* bzw. *Cetylglucosid* im Färbebad u. zur Herst. einer Spinnschmelze. (E. P. 393 769 vom 7/7. 1932, ausg. 6/7. 1933. D. Prior. 6/8. 1931.)

R. HERBST.

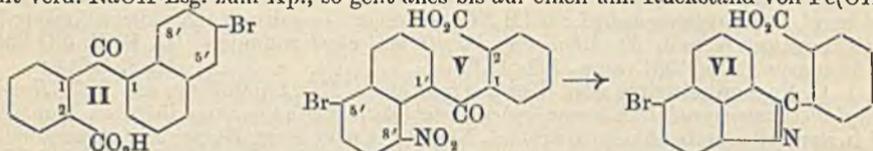
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Brodersen**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln*, dad. gek., daß man Amide höherer Fett-, Harz- u. Naphthensäuren mit Aldehyden u. aromat. KW-stoffen bzw. deren durch OH-, NH₂- oder Halogengruppen substituierten Abkömmlingen kondensiert u. gegebenenfalls Sulfonsäure- oder andere löslichmachende Gruppen einführt. — 55 Teile *Laurylamid* werden mit 50 Teilen *Formaldehyd* (30%_{ig}), 0,5 Teilen KOH (50%_{ig}), u. 300 Teilen W. versetzt u. 1/2 Stde. bei 60° verrührt. Nach Zugabe von 50 Teilen *Phenol* u. 10 Teilen konz. HCl wird etwa 1 Stde. lang bei 90° verrührt. Das erhaltene viscosc Öl wird bei 60–70° in 200 Teile H₂SO₄-Monohydrat eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren wird auf Eis gegossen u. unter Rühren langsam auf etwa 70° erwärmt. Beim Stehen scheidet sich die Sulfonsäure als viscosc Öl ab. Sie wird in W. gel., neutralisiert u. eingedampft. Führt man die Sulfonierung in Ggw. von 30 Teilen Glycerin durch, so erhält man ein Sulfonat, in dem die SO₃H-Gruppe ganz oder teilweise in dem mit dem aromat. Rest verknüpften Glycerinrest steht. In einem anderen Beispiel wird das Umsetzungsprod. von *Stearinsäureamid*, *Rohkresol* u. *Paraformaldehyd* mit H₂SO₄ sulfoniert — oder das Kondensationsprod. von *Cocosfettsäureamid*, *Naphthalin* u. *Paraformaldehyd* sulfoniert. (D. R. P. 581 955 Kl. 12 o vom 29/9. 1931, ausg. 5/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von ω-Trifluormethylsubstitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate*. Man läßt auf in der Seitenkette chlorierte aromat. KW-stoffe oder deren Kernsubstitutionsprod. der allgemeinen Formel: C₆H₃(X)(Y)(CCl₃), worin X Wasserstoff, NO₂ oder NH₂, Y Chlor, Alkoxy, NH₂ oder CF₃ — bedeutet, nahezu oder völlig wasserfreie HF bei Abwesenheit eines Katalysators unter erhöhtem Druck u. bei höheren Temp. einwirken u. behandelt die so entstandenen ω-Trifluormethylderiv. gegebenenfalls mit nitrierenden, sowie gegebenenfalls die gebildeten Nitrosubstitutionsprod. mit reduzierenden Mitteln. (hierzu vgl. D. R. P. 575 593. C. 1933. II. 609). — Die aromat. Amino-ω-trifluormethylderiv. sind wertvolle *Zwischenprodd.* für die Herst. von *Farbstoffen*. Z. B. werden in einen Druckbehälter aus Fe mit aufsteigendem Kühler aus Fe, der an seinem oberen Ende mit einem Auslaßventil versehen ist, *p-Chlorbenzotrichlorid* u. 99%_{ig} HF eingetragen. Man erhitzt den Autoklaven auf ca. 110°, wobei HCl-Entw. u. schnell eine Erhöhung des Druckes einsetzt. Durch Entweichenlassen der HCl aus dem Auslaßventil wird der Druck auf 10–14 at eingestellt. Nach 1–2 Stdn. sinkt der Druck u. die Rk. ist beendet. Das Rohprod. wird der fraktionierten Dest. unterworfen. Man erhält als Hauptprod. *4-Chlor-1-trifluormethylbenzol* (I), Öl, Kp. 137–138° in einer Ausbeute von 86%_o, ferner *4-Chlor-1-difluorchlormethylbenzol*, das in den Druckbehälter zurückgegeben wird, u. schließlich *p-Chlorbenzoesäure*. Durch Nitrierung von I entsteht *1-Nitro-2-chlor-5-trifluormethylbenzol* (II), gelbes Öl, Kp.₁₀ 94–95°. Dieses liefert bei der Red. *1-Amino-2-chlor-5-trifluormethylbenzol*, farbloses Öl, Kp._{9–10} 82–83°. Behandelt man II mit NH₃ unter Druck, so geht es in *1-Nitro-2-amino-5-trifluormethylbenzol*, orange-farbene Kristalle, F. 109–110°, über. Durch Einw. von CH₃ONa auf II entsteht *1-Nitro-2-methoxy-5-trifluormethylbenzol*, u. aus diesem durch Red. *1-Amino-2-methoxy-5-trifluormethylbenzol*, farblose Kristalle, F. 57–58°. — Weitere Beispiele betreffen die Umsetzung von HF mit: *1,3-Bis(trichlormethylbenzol* bzw. *1,4-Bis(trichlormethylbenzol* zu *1,3-Bis(trifluormethylbenzol* (III), Kp. 114–116°, u. *1,4-Bis(trifluormethylbenzol* (IV), Kp. 116–118°. III gibt bei der Nitrierung *1-Nitro-3,5-bis(trifluormethylbenzol*, gelbes Öl, Kp.₇ 71–72°, u. dieses durch Red. *1-Amino-3,5-bis(trifluormethylbenzol*, farbloses Öl, Kp.₁₂ 80–81°; aus IV erhält man durch Nitrierung u. nachfolgende Red. das *1-Amino-2,5-bis(trifluormethylbenzol*, farbloses Öl, Kp. 173–177°. — mit: *o-Chlorbenzotrichlorid* das *2-Chlor-1-trifluormethylbenzol*, Kp. 149–152°, das bei der Nitrierung als Hauptprod. *1-Nitro-4-chlor-5-trifluormethylbenzol* (V), gelbe Kristalle, F. 25–27°, Kp.₅ 102–103°, liefert. V geht bei der Red. in *1-Amino-4-chlor-5-trifluormethylbenzol*, farblose Kristalle, F. 36–37°, bei der Kondensation mit CH₃ONa in *1-Nitro-4-methoxy-5-trifluormethylbenzol* u. das letztere bei der Red. in *1-Amino-4-methoxy-5-trifluormethylbenzol*, farblose Kristalle, F. 58–60°, über, — sowie mit: *2,4-Dichlor-1-benzotrichlorid* das *2,4-Dichlor-1-trifluormethylbenzol* (VI), farbloses Öl, Kp. 117–118°. VI gibt bei der Nitrierung das *1-Nitro-2,4-dichlor-5-trifluormethylbenzol*, gelbliche Kristalle, F. 53–54°, u. dieses bei

bei der Red. das 1-Amino-2,4-dichlor-5-trifluormethylbenzol, farbloses Öl, Kp., 108—109°. (F. P. 745 293 vom 9/11. 1932, ausg. 8/5. 1933. D. Prior. 9/11. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Roger Adams, Urbana, Illinois, Earl Hanford Johnson, Green Bay, und Viktor M. Weinmayr, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., Darstellung von Halogen-, Halogennitro- und Dinitrosubstitutionsprodukten der 1-Naphthoyl-o-benzoesäure. 1-Naphthoyl-o-benzoesäure (I) wird in saurem Medium mit chlorierenden oder bromierenden Mitteln behandelt, worauf man gegebenenfalls die so unter anderem gebildeten Monohalogensubstitutionsprodd. von I nitriert. — Folgende Beispiele sind angegeben: I wird mit Eg. u. 1 Mol. Br 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch alsdann in einer Eis-Salzmischung bis zum Festwerden gekühlt u. hierauf die Temp. auf 15° gesteigert. Der ausgefallene Nd. wird abfiltriert u. getrocknet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Toluol erhält man Krystalle der 1,5-Bromnaphthoyl-o-benzoesäure (II) nebenst. Zus., F. 203—204°; gibt beim Verschmelzen mit Ätzalkalien bei 200° 5-Oxynaphthalin-1-carbonsäure, u. durch Ringschluß mit konz. H₂SO₄ in Ggw. von B(OH)₃ Bz.-Monobrombenzanthrachinon, F. 231—232°. — Vermahlt man gereinigte I mit Spuren FeCl₃ u. Spuren Fe-Pulver, tropft langsam Br in das Gemisch ein, läßt nach beendeter Zugabe der berechneten Menge Br (2 Moll.) 3—4 Stdn. bei 15° stehen u. erhitzt das Gemisch hierauf mit verd. NaOH-Lsg. zum Kp., so geht alles bis auf einen unl. Rückstand von Fe(OH)₃



in Lsg. Die filtrierte Lsg. wird nach dem Abkühlen mit verd. HCl angesäuert u. der ausgefallene weiße Nd. aus Toluol umkrystallisiert. Man erhält so die 1,5,8'-Dibromnaphthoyl-o-benzoesäure (III), feine Nadeln, F. 260—261°, l. in Eg., beim Ringschluß mit konz. H₂SO₄ in Ggw. von B(OH)₃ ein Bz.-Dibrombenzanthrachinon, dunkelgelbe Krystalle, F. 265—266°, liefernd. — III kann auch erhalten werden, wenn man I in 93%ig. H₂SO₄ gel. mit Br bei 50—70° behandelt, wobei allerdings zu einem beträchtlichen Teil Ringschluß zum Dibrombenzanthrachinon erfolgt. — I wird in Eg. gel. mit Cl₂ bei 114—118° bis zur Aufnahme von 1 Atom Cl behandelt, die rote Lsg. in Eiswasser gegossen, der Nd. abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. wiederholt aus Toluol umkrystallisiert. Die gebildete reine 1,5'-Chlornaphthoyl-o-benzoesäure (IV) schm. bei 179—180°, u. geht durch Einw. von konz. H₂SO₄ + B(OH)₃ in Bz.-Chlorbenzanthrachinon, F. ca. 232°, über. — Leitet man in eine Lsg. von I in 93%ig. H₂SO₄ bei 30—40° Cl₂ bis zur Aufnahme von 2 Atomen Cl ein, verd. die Lsg. mit Eis u. W., filtriert, wäscht den Nd. u. extrahiert ihn mit h. verd. NaOH, so bleiben 1,2-Benzanthrachinon u. chlorierte Benzanthrachinone unl. zurück. Die alkal. Lsg. wird in Säure einlaufen gelassen, der gebildete Nd. abfiltriert u. gewaschen. Die entstandene 1,5,8'-Dichlornaphthoyl-o-benzoesäure, aus CH₃CO₂H Krystalle, F. 242°, gibt beim Ringschluß mit konz. H₂SO₄ + B(OH)₃ 2 verschiedene Bz.-Dichlorbenzanthrachinone, F. 237—238°, bzw. 304°, die sich entweder durch fraktionierte Krystallisation aus Chlorbenzol oder durch Extraktion der niedriger schm. Verb. mit Toluol u. Umkrystallisieren des Isomeren aus Nitrobenzol trennen lassen. — II wird bei 10° in 100%ig. H₂SO₄ gel. u. bei 5—10° mit einem Gemisch von 21% HNO₃ u. 69% H₂SO₄ unter Rühren 1 Stde. behandelt. Dann verd. man mit Eiswasser, filtriert die Nitroverb. ab u. wäscht sie säurefrei. Aus h. Nitrobenzol wiederholt umkrystallisiert, schm. die 1,8'-Nitro-5'-bromnaphthoyl-o-benzoesäure (V) vorst. Zus. bei 230—232°. Bei der Red. mit Fe u. Säure entsteht nicht die freie Aminoverb., sondern ein Benzindoleninderiv. (VI) vorst. Zus. — Analog erhält man aus IV die 1,8'-Nitro-5'-chlornaphthoyl-o-benzoesäure, aus Chlorbenzol Krystalle, F. 233—234°. — Läßt man zu einer Lsg. von II in Acetanhydrid bei Temp. nicht über 30° langsam konz. HNO₃ zutropfen u. rührt dann 8 Stdn., so fällt eine beträchtliche Menge der gelben 1,5,8'-Dinitronaphthoyl-o-benzoesäure (VII) aus, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird in reichlich W. gegossen u. zur Zers. des Acetanhydrids über Nacht stehen gelassen. Der gelbe Nd. wird dann abfiltriert, mit dem erst erhaltenen vereinigt u. 2-mal aus sd. Toluol umkrystallisiert. Die reine VII schm. schnell erhitzt, scharf bei 262—263° unter Zers. Die Halogen-, Halogennitro- u. Dinitroderiv. von I finden als Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen Verwendung. (A. PP. 1 917 285, 1 917 286 vom 16/3. 1932, ausg. 11/7. 1933.)

SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übers. von: **William L. Rintelman**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Darstellung von 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon-3,7-disulfonsäure*. Man behandelt nacheinander 2,6-Diaminoanthrachinon mit sulfonierenden u. chlorierenden Mitteln. — Z. B. wird 2,6-Diaminoanthrachinon bei 15° in 25%ig. Oleum gel., die Lsg. 3 Stdn. auf 100–125° unter ständigem Rühren erhitzt, die M. dann in k. W. gegossen, 4 Stdn. bei 15° gerührt, abfiltriert u. getrocknet. Die so entstandene 2,6-Diaminoanthrachinon-3,7-disulfonsäure wird in k. W. suspendiert u. entweder 6 Stdn. Cl₂ bei 15° eingeleitet, oder die Suspension wird mit 30%ig. HCl u. NaClO₂ versetzt u. langsam während 3 Stdn. auf 70° erhitzt. In ersterem Falle gibt man noch 30%ig. HCl zu u. verrührt die Suspension gründlich. Der abfiltrierte Nd. wird einmal mit 30%ig. HCl gewaschen, bei 100° bis zum Verdampfen der HCl getrocknet u. gepulvert. Die reine 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon-3,7-disulfonsäure, graubraunes Pulver, ist unl. in starker HCl, wl. in konz. H₂SO₄, Dichlorbenzol, Nitrobenzol u. A., ll. in W. zu einer bernsteingelben Lsg. u. ll. in verd. Alkalien, mit Anilinhydrochlorid in wss. Lsg. ein goldgelbes Salz bildend, spaltet beim Behandeln mit konz. H₂SO₄ bei erhöhten Temp. beide SO₂H-Gruppen unter Bldg. von 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon ab u. liefert mit acylierenden Mitteln, wie Acetanhydrid in 10%ig. Oleum, leicht verseifbare *N-Diacylderiv.* Sie ist ein wertvolles Zwischenprod. für die Darst. von Küpenfarbstoffen. (A. P. 1 899 986 vom 20/4. 1931, ausg. 7/3. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übers. von: **William L. Rintelman**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Darstellung von 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon*. Die nach dem Verf. des A. P. 1 899 986; vorst. Ref. erhältliche 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon-3,7-disulfonsäure (I), deren Di-NH₄-Salz oder Metallsalze bzw. ihre *N-Diacylderiv.* werden mit konz. H₂SO₄ bei erhöhten Temp. behandelt. — Z. B. wird das *Di-Na-Salz* von I mit 93%ig. H₂SO₄ bis zur völligen Unlöslichkeit in W. auf ca. 165–220° erhitzt, die M. entweder in so viel W. gegossen, daß die Konz. der H₂SO₄ nur noch 10% beträgt, oder man gibt zu dem Reaktionsgemisch nur geringe Mengen von W. bis zu einer H₂SO₄-Konz. von 90–85% u. läßt erkalten. In ersterem Falle wird das freie 1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon (II), getrocknet ein orangefarbenes bis braunes Pulver, erhalten, im zweiten Falle kristallisiert das sehr reine Sulfat von II in grauen Kristallen aus. II ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Darst. von Farbstoffen der Anthrachinonthiazolreihe. (A. P. 1 899 987 vom 20/4. 1931, ausg. 7/3. 1933.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Friedrich** und **Walter Droste**, Leverkusen), *Verfahren zur Verbesserung der Anreibbarkeit von Farbkörpern mit Bindemitteln*, welche durch Zusatz von Löse- bzw. Verdünnungsmitteln gestreckt sein können, dad. gek., daß man dem Farbkörper, dem Bindemittel oder dem Gemisch Monoacyldialkylendiamine bzw. Monoacyldialkylpolyalkylenpolyamine oder deren Alkylierungsprod. einschließlich der quaternären Ammoniumbasen zusetzt, wobei die Acidylgruppe die Säurereste der höheren Fettsäuren von C₁₀ an umfaßt. — 100 Teile Titanweiß werden mit 42 Teilen Halböl (ein Gemisch gleicher Teile Leinölfirnis u. Lackbenzin) nach Zusatz von 0,5 Teilen Monooleylthylendiamin angerieben. Der Farbkörper läßt sich leicht anreiben u. besitzt eine gute Deckkraft. In einem anderen Beispiel wird Titanweiß mit Monostearyltriäthylentetramin oder mit einem mit Propylenoxyd nachbehandeltem Monostearyltriäthylentetramin behandelt. (D. R. P. 581 844 Kl. 22 g vom 24/9. 1929, ausg. 3/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Röhm & Haas Co., übers. von: **Herman Alexander Bruson**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Schwermetallketobenzoate*. Einbas. aromat. Ketocarbonsäuren der Formel R—CO—C₆H₄—COOH, worin R = Alkyl, Aralkyl oder alkyliertes Aryl bedeutet, wie sie nach FRIEDEL-CRAFTS aus Phthalsäureanhydrid u. entsprechenden KW-stoffen erhältlich sind, werden in üblicher Weise in ihre Na-Salze u. durch doppelte Umsetzung in Schwermetallsalze übergeführt, die in wasserfreier Form in Leinöl u. ähnlichen Stoffen gel. Siccativ für Öle, Farben u. Lacke bilden. Erwähnt sind Co-, Mn- u. Pb-Naphthoyl-o-benzoat, Co-, Mn-, Pb-, Fe^{II}-, Fe^{III}-, Al-, Cr-, Zn-, V-, Cd-, Cu-, Ni-, Sn- u. Hg-Tetrahydronaphthoyl-o-benzoat, sowie entsprechende Salze der 2-(4-Phenylbenzoyl)-benzoesäure, p-Cymoyl-o-benzoesäure, p-Dichlorbenzoyl-o-benzoesäure, der aus Pinen u. Phthalsäureanhydrid erhältlichen Pinoyl-o-benzoesäure, der p-Äthylbenzoyl-o-benzoesäure, der Säuren aus Phthalsäureanhydrid u. Diphenylenoxyd bzw. Diphenyläther: 2-(4-Phenoxybenzoyl)-benzoesäure (F. 163^a) u. der 2-Butyrylbenzoesäure. (A. P. 1 880 759 vom 13/7. 1929, ausg. 4/10. 1932.)

DONAT.

[russ.] N. I. Wenkow, Organische Farbstoffe u. die chem. Grundlagen der Färbung u. des Druckes. Teil I. Moskau: Gislepprom 1933. (71 S.) Rbl. 2.25.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

W. Spoon, *Niederländisch-indisches Terpentinöl*. Schilderung der Gewinnung in Niederländ. Indien an Hand von Lichtbildern. Das Öl ist klar, farblos u. zeigt D_{15}^{20} 0,8628, D_{20}^{20} 0,8578, $n_D^{20} = 1,4686$, Verdampfungsrückstand 1,2%, $\frac{9}{10}$ flüchtig bei 155—163°. (Verfkroniek 6. 181—84. 15/7. 1933. Amsterdam, Koloniaal-Inst. Handelsmuseum.) GROSZFELD.

George O. Morrison und **T. P. Gladstone Shaw**, *Vinylharze aus Carbid*. Im wesentlichen ident. mit der C. 1933. II. 131 ref. Arbeit. (Chem. metallurg. Engng. 40. 293—97. Juni 1933.) SCHEIFELE.

H. Bennett, *Farben-, Lack- und Wachsemlusionen*. Angaben über den Aufbau solcher Prodd. (Drugs Oils Paints 48. 261—62. Juli 1933.) SCHEIFELE.

Francis J. Licata, *Aluminiumstearat in Lacken und Ölfarben*. Die verschiedenartige Verwendung von Al-Stearat in Anstrichmitteln erstreckt sich auf Erhöhung der Konsistenz, Steigerung des Festgeh., Unterstützung der Pigmentsuspension, Verbesserung der Wasserfestigkeit u. Erzielung von Matteffekten in Lacken. Die Eigg. des Al-Stearats sind von den Herstellungsbedingungen abhängig. Die durch Extraktion mit Alkohol u. Titration bestimmte freie Stearinsäure wirkt als Peptisationsmittel bei der Gelbdg. Al-Stearat mit wenig freier Fettsäure liefert feste Gele u. ist als Verdickungsmittel geeignet, während ein höherer Geh. dünnere Gele liefert. Al-Stearat, welches in 5%ig. Lsg. in Toluol unter 50° gelatiniert, ist als Mattierungsmittel nicht geeignet. (Drugs Oils Paints 48. 180—82. Mai 1933.) SCHEIFELE.

—, *Herstellung und Verwendung von Asphaltfirnissen*. Sammelbericht über den jetzigen Stand der Kenntnis der Asphaltfirnisse. (Olii mineral, Olii Grassi, Colori Vernici 13. 93—95. 30/6. 1933.) GRIMME.

G. T. Morgan, *Plastische Massen und ihre Entstehung*. Vortrag. (Chem. Age 29. 104—06. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 675—80. 1933.) W. WOLFF.

Harold Hibbert, Montreal, *Polymerisieren von Divinyläther* durch Erhitzen auf 70 bis 150° evtl. in Ggw. eines Peroxyds. Viscose, halb feste, transparente M., die beim Stehen in ein festes Harz übergeht. (A. P. 1 916 423 vom 27/7. 1929, ausg. 4/7. 1933.) PANKOW.

E. F. Houghton and Co., übert. von: **John G. Schmidt**, Philadelphia, Pennsylvania, *Kondensationsprodukte aus Diarylthioharnstoffen und Aldehyden*. Diarylthioharnstoffe, wie Di-o-tolythioharnstoff oder Thiocarbanilid, werden mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Akrolein, Benzaldehyd u. Zimtaldehyd, kondensiert. — Z. B. werden 256 g Di-o-tolythioharnstoff mit 150 g einer 40%ig. Formaldehydls. u. 200 com W. unter Rückfluß gekocht. Nach 16—18 Stdn. wird die Ölschicht abgetrennt u. im Vakuum destilliert. Das entstandene Öl ist eine farblose, schwere Fl., die wl. in k. W. u. fast unl. in h. W. ist. Es ist ll. in Ä., Bzl., Chloroform, Aceton, CCl₄ u. sd. A. Beim Erhitzen geht es in eine harzartige Masse vom F. 120° F über. Statt der Lsg. des Formaldehyds in W. kann auch eine Lsg. in einem organ. Lösungsm., Formaldehydgas oder Paraformaldehyd verwendet werden. (A. P. 1 919 135 vom 21/3. 1928, ausg. 18/7. 1933.) EBEN.

Catalin Corp. of America, Fords, übert. von: **Oskar Pantke**, College Point, V. St. A., *Herstellung von Phenolformaldehydharzen*. Phenol wird mit überschüssigem CH₂O alkal. kondensiert. Dann wird dest., mit Milchsäure neutralisiert, das Harz nach Zugabe von Glycerin eingedampft u. bei niedriger Temp. gehärtet. Z. B. werden 100 Teile Phenol, 250 Teile 30%ig. CH₂O u. 3 Teile NaOH (in Form einer 20%ig. Lsg.) 2—4 Stdn. auf 60—80° erwärmt. Man dest. im Vakuum bei 35—40°, neutralisiert, sobald die Temp. auf 64° gestiegen ist, mit 6—7,5 Teilen Milchsäure, gibt 15—20 Teile Glycerin zu, dest. weiter im Vakuum, bis eine Probe in k. W. nicht mehr klebt, u. härtet 100—200 Stdn. bei 78—82°. Je nach den Rk.-Bedingungen erhält man weiße, durchscheinende oder durchsichtige, farblose Harze, die vor dem Härten beliebig gefärbt werden können. — Hierzu vgl. das Ref. über E. P. 290 963; C. 1929. II. 498. (A. PP. 1 909 786, 1 909 787, 1 909 788 u. 1 909 789 vom 28/8. 1930, ausg. 16/5. 1933.) NOUV.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Stephen P. Burke**, Plainfield, und **Madhav R. Bhagwat**, Brooklyn, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus*

Teerölen. Steinkohlen- oder Urteeröle bzw. deren Destillate werden mit W., Säuren oder Alkalien gewaschen u. dann mit CH₂O alkal. kondensiert. Z. B. wäscht man ein bis 300° sd. Urteerdestillat mit 5%ig. H₂SO₄ u. anschließend mit Na₂CO₃ u. erhitzt 15 Teile des gewaschenen Öls mit 5 Teilen 40%ig. CH₂O in Ggw. von 1 Teil NaOH 15 Min. auf 97—98°. Man erhält 3 Schichten, von denen die oberste die Neutralöle, die mittelste ungebundenen CH₂O u. die unterste das Kondensationsprod. enthält. Letzteres wird in der üblichen Weise aufgearbeitet u. liefert ein härtpbares Harz. In ähnlicher Weise werden Destillate von *Steinkohlenteeröl* behandelt. (A. P. 1 911 745 vom 13/12. 1928, ausg. 30/5. 1933.) NOUVEL.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Solomon Caplan**, Brooklyn, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Teerölen*. Urteeröle werden mit Aldehyden alkal. kondensiert. Dann werden aliphat. KW-stoffe zugegeben, um eine Trennung in 3 Schichten zu bewirken. Z. B. werden 300 Teile eines bis 300° sd. Urteerdestillats, 87,5 Teile wss. CH₂O u. 20 Teile NaOH-Lsg. 45 Min. gekocht. Man gibt 600 Teile Naphtha u. 200 Teile W. zu, worauf eine Trennung in 3 Schichten eintritt. Hierzu vgl. das Ref. über A. P. 1 658 281 (C. 1928. II. 816). Die untere, das Kondensationsprod. enthaltende Schicht liefert beim Aufarbeiten ein härtpbares Harz. Statt Naphtha kann auch CS₂ oder CCl₄ benutzt werden. — Hierzu vgl. auch A. P. 1 814 124; C. 1931. II. 2940 u. A. P. 1 911 745; vorst. Ref. (A. P. 1 907 497 vom 15/1. 1930, ausg. 9/5. 1933.) NOUVEL.

Louis Blumer, Zwickau, *Verfahren zur Herstellung von Harzsäureverbindungen*, 1. dad. gek., daß man Harzsäuren mit einem solchen Überschuf von mehrwertigen Alkoholen verestert, daß zumindest eine OH-Gruppe bei vollständiger Veresterung frei bleibt, u. die frei bleibenden alkoh. OH-Gruppen dann durch weiteres Erhitzen untereinander veräthert. — 2. dad. gek., daß neben den Harzsäuren Fettsäuren bzw. mehrbas. organ. Säuren (speziell anhydridbildende) in einer etwa 10% der Harzsäure nicht überschreitenden Menge als Hilfsstoffe angewandt werden, zwecks deren Umsetzung zu Estern die anzuwendende Menge des Polyalkohols entsprechend zu erhöhen ist. — Z. B. werden 300 Teile *Kolophonium* (I) u. 100 Teile *Glycerin* (II) unter Durchleiten von CO₂ auf 220° erhitzt, bis die SZ. auf 10 gefallen ist. Dann wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, weiter erhitzt, bis kein W. mehr abgespalten wird. In ähnlicher Weise werden I, *Phthalsäureanhydrid* u. II oder *Kongokopschmelzrückstände*, I u. II oder I, *Olein* u. *Diäthylenglykol* kondensiert. Die Harze sind I. in A., fetten Ölen u. Celluloseestern oder -äthern u. dienen zur Herst. von *Lacken*. (D. R. P. 580 282 Kl. 12 o vom 5/3. 1930, ausg. 11/7. 1933.) NOUVEL.

Jean Alas, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Pimaraten, Sapinaten und Resinaten von Metallen*. Aus Lsgg. von natürlichen oder künstlichen Harzsäuren in den üblichen Lacklösungsmm. werden durch doppelte Umsetzung mit Metalloxyden, -hydroxyden, -carbonaten bei etwa 30—110° unter Dest. des entstehenden W. mit einem Teil des Lösungsm. die wasserfreien neutralen, sauren oder bas. Salze, z. B. des Zn, Ca, Hg, Co der entsprechenden Säuren, wie *Pimarsäure*, *Sapinsäure* u. ähnliche in einer für die Verwendung z. B. in der *Lackindustrie* ohne weiteres verwendbaren Lsg. erhalten. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (F. P. 744 848 vom 13/7. 1932, ausg. 27/4. 1933.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Holzöl oder Elacostearinsäure oder deren Derivv., u. aus aliphat. α,β -ungesätt. Polycarbonylverb., oder aus Verb., die unter den Rk.-Bedingungen in solche übergehen, durch Erhitzen auf Tempp. oberhalb 110° u. durch event. Veresterung, Umesterung oder Neutralisation der Kondensationsprod.* — 93 Teile *chines. Holzölfettsäuren* u. 30 Teile *Maleinsäureanhydrid* werden 1/2 Stde. bei 150° verrihrt. Das erhaltene ölige Prod. erstarrt beim Stehen. SZ. 300, in A. I. Die Kondensation kann auch in Ggw. von Leinöl, Zimtsäure, hydriertem Kolophonium oder einer oder mehrerer anderer hochmolekularer Säuren, wie Palmitinsäure, sowie unter Zusatz von KW-stoffen, wie Anthracen oder Dichlorbenzol, vorgenommen werden. 100 Teile des Kondensationsprod. werden mit 20—30 Teilen Glycerin oder Sorbit bei 180—250° verestert. Man erhält ein alkohollöliches Prod., SZ. 135. Weitere zur Kondensation geeignete Polycarbonsäuren sind Fumarsäure, Aconitsäure, Äpfelsäure u. Citronensäure, die durch H₂O-Abspaltung in Maleinsäure bzw. Aconitsäure übergehen. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken*, *Siccativen*, *Kunstmassen*, *Textilhilfsmitteln*. (F. P. 747 416 vom 12/12. 1932, ausg. 17/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. D. Lefcaditis, *Studien über die Grenzflächenbeziehungen zwischen Gummi und Füllstoffen*. Vf. stellt fest, daß Füllstoffe, die verstärkend wirken, nicht auch den Zerreißwiderstand erhöhen. Ruße u. Zinkweiß erhöhen den Zerreißwiderstand von Gummimischungen, Magnesiumcarbonat u. Kaolin verringern ihn. Der Mastiziereffekt beeinflußt den Zerreißwiderstand einer Mischung sehr stark, während die anderen physikal. Eig. wenig beeinflußt werden. (Trans. Instn. Rubber Ind. **9**. 67 bis 93. Juni 1933.) H. MÜLLER.

R. G. James, *Koagulation von Latex und Latexmischungen für industrielle Zwecke*. Beschreibung verschiedener Koagulationsverf. (Trans. Instn. Rubber Ind. **9**. 42 bis 58. Juni 1933.) H. MÜLLER.

J. L. Wiltshire, *Verwendung von Schwefelsäure für die Koagulation von Latex*. Vf. weist darauf hin, daß bei einigermaßen sorgfältiger Arbeit auf den Plantagen die Schwefelsäure recht gut als Koagulationsmittel verwendet werden kann, ohne daß ein prakt. zu berücksichtigender schädigender Einfluß auf die Qualität des Kautschuks bzw. des Vulkanisats zu beobachten wäre. Für eine n. Arbeitsweise empfiehlt sich ein Zusatz von 2,7 g reiner H₂SO₄ auf 1 lb Trockenkautschuk im Latex. (Caoutchouc et Guttapercha **30**. 16 362—63. 16 430—31. 15/6. 1933.) FROMANDI.

George D. Kratz, *Die maschinelle Entwicklungsrichtung bei der Latexverarbeitung*. (Rubber Age [New York] **33**. 157—58. Juli 1933.) FROMANDI.

—, *Die Herstellung von weißem Faktis*. (India Rubber J. **86**. 108—09. 22/7. 1933.) FROMANDI.

—, *Die Herstellung von braunem und hellgelbem Faktis*. (India Rubber J. **86**. 135 bis 136. 29/7. 1933.) FROMANDI.

W. Krumbhaar, *Chlorkautschuk*. (Vgl. hierzu C. 1933. II. 1439.) (Rubber Age [London] **14**. 129—31. Juli 1933.) H. MÜLLER.

J. Behre, *Über die Vulkanisation von Kautschuk*. Physikal.-chem. Behandlung des Problems. Feststellung, daß die Vulkanisationsgeschwindigkeit nicht allein vom Nerv des Kautschuks, sondern auch von seinem Geh. an natürlichen Beschleunigern, sowie vom Fettsäuregeh. abhängt. — Einfluß des Erntemonats wird gezeigt u. auf Grund von Unters. über Vulkacet D, Mercapto u. Hexa eine neue Anschauung über die Wrkg. der Beschleuniger entwickelt. (Kautschuk **9**. 119. August 1933.) H. MÜLLER.

Ernst Praetorius, *Der wirtschaftliche Dampfdruck für die Vulkanisation*. I. u. II. (Gummi-Ztg. **46**. 1521—22. 1551—52. 1932.) FROMANDI.

H. P. Stevens und **E. J. Parry**, *Wie man vulkanisierten Gummi geruchlos macht*. Ursache des Geruches u. seine Vermeidung. Zinkcarbonat als Zusatz für Mischungen, die mit Diphenylguanidin oder Diorthotolylguanidin beschleunigt sind, soll sich bewährt haben. (India Rubber J. **85**. 687—88. 17/6. 1933.) H. MÜLLER.

J. R. Scott und **C. W. Shacklock**, *Die Zug/Dehnungsbeziehungen des vulkanisierten Gummis. Eine Korrektur*. Korrektur einer Gleichung. (Trans. Instn. Rubber Ind. **9**. 94—96. Juni 1933.) H. MÜLLER.

—, *Das Problem der weißen Vulkanisate*. Sorgfältigste Auswahl der einzelnen Füll- u. Zusatzstoffe, prakt. absoluter Ausschluß von bleihaltigen Verunreinigungen, Verwendung eines möglichst hellen (water-white) Crepe, geeigneter Weißpigmente u. eines Beschleunigers, der eine Vulkanisation bei relativ niedrigen Temp. u. in kürzester Zeit ermöglicht u. die Farbe der Vulkanisate in keiner Weise beeinflußt, das sind die Hauptbedingungen, denen die Mischung als solche zu genügen hat. Bei den einzelnen Verarbeitungsstadien ist auf völlige Abwesenheit von Schmutz, Resten dunkelfarbiger Mischungen usw. zu achten. Die Mischungen selbst werden zweckmäßig auf h. Walzen hergestellt, die Vulkanisationstemp. soll 240° F nicht überschreiten. (India Rubber J. **86**. 166. 5/8. 1933.) FROMANDI.

Harlan A. Depew, *Zinkweiß in Gummi*. II. *Auswahl und Prüfung von Zinkweiß für Gummimischungen*. (I. vgl. C. 1933. II. 293.) Die Auswahl des Zinkweißes hängt ab von den Verarbeitungsbedingungen in einer Gummifabrik u. von deren Artikeln. Die Prüfung eines Zinkweißes in einer Gummimischung ist stets ratsam, abgesehen von einer analyt. u. mkr. Unters. (Ind. Engng. Chem. **25**. 532—34. Mai 1933.) H. MÜLLER.

G. Martin und **H. C. Baker**, *Die Wirkung von Regenerat auf die Bearbeitung von Gummi*. Einiges über die Vorteile, die die Verarbeitung von Regenerat bietet. Geringere Mastizierzeit, erleichtertes Kalandrieren u. Spritzen, geringe Veränderungen

nach dem Spritzen u. Kalandricren, erleichtertes Formen. (Trans. Instn. Rubber Ind. 9. 14—41. Juni 1933.) H. MÜLLER.

—, *Das Altern des Kautschuks*. Beschreibung der Alterungserscheinungen u. der Mittel zu ihrer Hintanhaltung. (G. Chimici 27. 203—07. Juni 1933.) HELLRIEGEL.

J. Panem, *Gummischuhwaren*. Übersicht über die Technik der wichtigsten Herstellungsmethoden. (Rev. gén. Caoutchouc 10. Nr. 92. 27—29. Juni 1933.) FROMANDI.

Th. Stroberger, *Gummiösungen für die Stoffstreicherei*. Einfaches Verf. zur Beseitigung der Benzinverluste. (Gummi-Ztg. 47. 808. 5/5. 1933.) H. MÜLLER.

Otto Merz, *Vergleichende Untersuchungen von Fallbootstoffen*. 10 verschiedene Fallbootstoffe wurden auf Farbtonbeständigkeit, Auskreiden u. Ribbbldg. untersucht. Die Prüfung wurde im Freien, bei Zimmerlagerung, Wärmelagerung u. Luft-Wasserdampflagerung durchgeführt. (Kautschuk 9. 114—19. August 1933.) H. MÜLLER.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

A. Labò, *Pinenc*. Fortsetzung der ersten Mitteilung (vgl. C. 1933. II. 796). Besprochen wird auch der Chemismus der Pinene. (Riv. ital. Essenze Profumi Piante ufficiali 15. 217—19. 1933. Pisa.) GRINME.

E. V. Lynn und Sukeo Nakaya, *Die Nadelöle der in Washington heimischen Coniferen*. VI. *Abies nobilis*. (V. vgl. C. 1931. II. 146.) Die Nadeln von *Abies nobilis* Lindl. enthalten 0,3% eines frisch grünlichen, dann dunkler werdenden äth. Öles von starkem Limonengeruch. D_{20}^{20} 0,8552, n_{20}^{20} = 1,4780, $[\alpha]_{25}^{25}$ = +3,89, SZ. 2,61, EZ. 1,12. Ungefähre Zus.: ca. 78% Terpene, davon $> \frac{1}{2}$ 1- β -Phellandren, ca. gleich viel 1- α -u. 1- β -Pinen u. wahrscheinlich Camphen, Rest hauptsächlich Sesquiterpene u. deren Derivv., geringe Mengen Phenole, Ester der Essigsäure u. (möglicherweise) Caprylsäure, Aldehyde u. Ketone. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 305—06. 1933. Seattle, Wash.) DEGNER.

G. Louveau, *Campherartig riechende Körper in den ätherischen Ölen*. Vers. einer Definition des Camphergeruchs u. Einordnung der campherartigen Gerüche in ein Geruchschema. — Abhandlung über Vork., Darst., Eigg., Verwendung von *Campher*, *Borneol* u. seinen Estern u. *Cineol*, sowie der diese Riechstoffe enthaltenden äth. Öle. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 11. 21—22. 54—56. 85—86. 115—117. April 1933.) ELLMER.

G. Louveau, *Verwendung der wichtigsten ätherischen Öle mit campherartig riechenden Bestandteilen*. Als „campherartig“ riechende Öle bezeichnet Vf. *Campheröl*, Öl von *Ocimum canum*, *Spiköl*, *Rosmarinöl*, *Lavendöl*, *sibir. Fichtennadelöl*, *Myrtenöl*, *Eucalyptusöl*, *Cajeput*- u. *Niaouliöl*, Öl von *Lavandula stoechas* u. *Ysopöl*. — Verbreitung der Stammpflanzen, physikal. u. geruchliche Eigg., die charakterist. Bestandteile u. die Verwendung der Öle in der Parfümerie werden beschrieben. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 11. 148—50. 181—82. 213—15. Juli 1933.) ELLMER.

R. Michelet, *Die Frage der α -Alkylzimaldehyde und die praktische Verwendung dieser Derivate in der Kunst des Parfumeurs*. Geruchscharakteristik höherer u. niederer Homologer des α -Amylzimaldehyds, von α -Methyl- u. α -Isopropylfurfuracrolein, α -Methyl-, α -Äthyl- u. α -Amyl-*p*-isopropylzimaldehyd u. ihrer durch katalyt. Red. mit Nickel erhaltenen Umwandlungsprodd. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 11. 155—56. Mai 1933.) ELLMER.

H. Schönberner, *Kosmetische Behandlung von Hautschäden*. Besprechung des heutigen Standes der Behandlung von Hauptpigmentierungen, Mutter- u. Feuermalen, Linsenflecken, abnormen Rötungen, Sonnenbrand u. Sommersprossen. (Seifensieder-Ztg. 60. 513—14. 531—32. 19/7. 1933.) GROSZFELD.

Th. Ruemele, *Borax in der Kosmetik*. Verwendung in Cremes. Vorschriften. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 187—88. 25/6. 1933.) ELLMER.

R. Sornet, *Darstellung und Anwendung der verschiedenen Schwefelarten*. Darst. von Schwefelblumen u. gefällttem Schwefel, ihre physiolog. Wrkg. u. Verwendung in Haut- u. Haarpflegemitteln (Vorschriften). — Anwendung von Schwefelsgg. in der Medizin. — Darst.-Methoden für kolloidalen Schwefel, seine Stabilisierung, physikal. Eigg. u. Wrkg. auf Elektrolyte, Best.-Methoden u. Verwendung in der Medizin. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 11. 23—25. 87—90. 151—53. Mai 1933.) ELLMER.

Ignaz Herold, *Paraphenylendiamin und andere Amine als Haarfärbemittel. Giftverordnung, Entgiftung, Nachweis*. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 155—66. 189—91. 25/5. 1933.) ELLMER.

Jessie H. Tennant, übert. von: **William L. Tennant**, Kalifornien, *Weißrauchmittel*. Das Mittel besteht aus 50,05 Gewichtsteilen *Rotholzrinde*, 9,90 Gewichtsteilen gepulvertem *Benzocharz*, 16,50 Gewichtsteilen gepulvertem *Akaziengummi*, 22,34 Gewichtsteilen aromatisierten Stoffen, wie *Rosenblätter*, *Cumarin* usw., ferner 0,55 Gewichtsteilen *Bergamottöl* u. 0,66 Gewichtsteilen *Salpeter*. (A. P. 1909381 vom 31/8. 1931, ausg. 16/5. 1933.) SCHÜTZ.

Catharina Weidner, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Aminosäuren aus keratinhaltigen Stoffen*, 1. dad. gek., daß man diese Stoffe mit SrO bzw. Sr(OH)₂ längere Zeit auf Temp. über 100°, gegebenenfalls unter Druck, erhitzt. — 2. dad. gek., daß man das bei der Ausfällung des Sr mit Alkali- oder Ammoniumcarbonat in der Lsg. entstehende Alkali- oder Ammoniumhydroxyd durch H₃BO₃ oder H₂PO₄ neutralisiert. — Z. B. werden 20 Teile *Haarsubstanz* mit 150 Teilen W. u. 8,8 Teilen SrO 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man beseitigt den entstandenen H₂S mit H₂O₂, fällt das Sr mit K₂CO₃ aus u. neutralisiert das Filtrat mit H₃BO₃ oder H₂PO₄. Die Lsg. enthält neben anderen *Aminosäuren* *Cystin*, *Tyrosin* u. vor allem *Tryptophan*. Die Gemische der Aminosäuren werden zu *kosmet.* Zwecken verwendet. (D. R. P. 580 285 Kl. 12 q vom 7/5. 1932, ausg. 8/7. 1933.) NOUVEL.

Luigi Pagliani, *Le piante aromatiche e da profumo*. Torino: Utet 1933. (225 S.) 8°. L. 25.—.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

E. V. Bobko und M. A. Belyousov, *Einwirkung von Bor auf Zuckerrüben*. Bei Verss. mit den anerkannten Nährlsgg. erfährt man oftmals nicht erklärbare Fehlschläge, hervorgerufen durch Auftreten der Herzfäule. Als Gegenmittel bewährte sich ein Zusatz von 5 mg B(OH)₃ je Liter Nährlsg. Bereits 0,5 mg wirkten stark erntesteigernd. (Ann. agronom. 3. 493—504. Juli/Aug. 1933. Moskau.) GRIMME.

Josef Hernych, *Eine genaue und bequeme Methode zur Eichung von Diffusionsmeßgefäßen*. (Z. Zuckerind. tschechoslov. Republ. 57 (14). 330—31. 2/6. 1933.) TAEG.

Hugo Kühn, *Die Stärkegewinnung im Sauerverfahren*. (Vgl. D. R. P. 577540; C. 1933. II. 1445.) (Chemiker-Ztg. 57. 633—34. 12/8. 1933. Soltau.) GROSZFELD.

W. Husmann, *Ein Beitrag zur Reinigung von Abwässern aus Stärkefabriken*. Das Abwasser einer Weizenstärkefabrik wurde im Vers.-Betrieb in einem Tropfkörper bei 0,4 cbm Belastung je cbm Füllmaterial u. Tag zu einem fast entsäuerten, bei 0,3 cbm Belastung zu einem vollkommen entsäuerten u. fäulnisunfähigen Ablauf verarbeitet. Zur Verminderung der Baukosten wird die Anwendung belüfteter Tropfkörper u. elektrolyt. Vorbehandlung mit Zwischenklärung erörtert. (Gesundheitsg. 56. 332—34. 15/7. 1933. Zürich.) MANZ.

E. Wiegel, *Verkleisterungsverlauf von Kartoffelstärke und thermische Vorgeschichte*. (Vgl. hierzu C. 1933. I. 4062. II. 946.) (Z. Spiritusind. 56. 160. 3/8. 1933. Berlin, Forschungsanst. f. Stärkefabrikation.) GROSZFELD.

Ippolito Sorgato, *Konduktometrische Bestimmungen in der Analyse von Rohzucker und Raffinade*. Die Leitfähigkeitsbest. eignet sich nach Verss. des Vf. sehr gut zur Feststellung des Aschegeh. in Rohzuckern u. Raffinaden. Näheres im Original. (Ind. saccarif. ital. 26. 116—23. 299—303. Mai 1933. Padua.) GRIMME.

C. Pertusi und E. Di Nola, *Über die Klärung komplexer Stoffe mit basischem Bleiacetat in Gegenwart von Alkalihydroxyden*. (Vgl. C. 1929. I. 157.) Die Klärung mit bas. Pb-Acetat in Ggw. von Alkali läßt sich mit Vorteil auch bei der Zuckerbest. in Speiseeis, Wein, Bier usw. anwenden. (Ann. Chim. applicata 23. 311—14. Juni 1933. Livorno.) R. K. MÜLLER.

Mario Catenacci, *Über den Stickstoff der Melassen*. Zur Best. wird die Methode KJELDAHL-JODLBAUER empfohlen. Die Methode DUMAS gibt etwas zu hohe Werte u. ist umständlicher. (Ind. saccarif. ital. 26. 294—98. Mai 1933. Genua.) GRIMME.

Auguste Eugène Vasseux, Frankreich, *Extrahieren von Zuckerrübenschnitzeln* mittels W., dem W.-Dampf durch eine Düse in einem Siphonrohr zugeführt wird, wodurch gleichzeitig erreicht wird, daß das W. bzw. der Extraktionssaft vom Boden des Diffuseurs abfließt u. in angewärmtem Zustande oben wieder zufließt. (Zeichnung). (F. P. 745 207 vom 18/1. 1932, ausg. 8/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

J. D. & A. B. Spreckels Investment Co., V. St. A., *Herstellung von Hutzucker und Zuckerbroten* aus Krystallzucker, dem gesätt. Zuckersirup als Bindemittel zu-

gesetzt wird. Durch Zuführung von h. trockner Luft wird der Sirup mit dem Zucker in innige Berührung gebracht u. vermischt, außerdem wird der überschüssige Sirup dadurch entfernt u. die M. getrocknet. Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 744 923 vom 14/10. 1932, ausg. 28/4. 1933.) M. F. MÜLLER.

International Sugar & Alcohol Co., Ltd., London, *Trennen von Kohlenhydraten und Säuren*, dad. gek., daß die Säure-Kohlenhydrat-Mischung mit einem in W. nicht oder schwer l., fl. Lösungsm. behandelt wird, welches jedoch Säuren gegenüber eine beträchtliche Lösungsfähigkeit besitzt, wie z. B. höhere aliphatische Alkohole bzw. deren Deriv., so daß man einerseits eine wäss. Lsg. von Kohlenhydraten u. andererseits eine Mischung von Säure u. Lösungsm. erhält, aus denen sowohl Säure, als auch Kohlenhydrat in reiner Form gewonnen werden können. — Als geeignete Lösungsm. sind *Butyl-* u. *Amylalkohol* genannt. (N. P. 49 363 vom 19/10. 1929, ausg. 5/10. 1931.) DREWS.

Liquid Dehydration Corp., Chicago, übert. von: **Robert M. Washburn**, Evanston, Ill., *Herstellung von trockenem nicht hygroskopischem Milchezucker aus fettfreier Milch*. Zunächst wird durch Ansäuern das Casein u. durch Erhitzen das Eiweiß entfernt. Der größte Teil der Säure wird dann neutralisiert, worauf die M. zur Trockne gebracht wird. (Can. P. 301 469 vom 18/2. 1929, ausg. 24/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **W. D. Dobrynin**, Die Zuckerrübenzüchtung. Woronesh: Isdat. „Kommuna“ 1933. (79 S.) 1 Rbl. 55 Kop.

XV. Gärungsgewerbe.

Haehn, *Das Phänomen der „Tränenbildung“ stark alkoholischer Flüssigkeiten*. Die Tränenbildung erfolgt durch Oberflächenkräfte von Glas u. Fl., wobei sich infolge von Benetzung ein aufsteigendes Häutchen aus W. + A. u. daran ein Meniscus bildet, aus dem der A. schneller verdunstet, als der Nachschub durch Diffusion vor sich geht. Schließlich zerreißt der Wulst infolge seiner Schwere u. liefert Tropfen, die durch das Häutchen in Tränenform herabfließen. (Z. Spiritusind. 56. 168. 10/8. 1933.) G.D.

Curt Luckow, *Der Typ des Kornbranntweins im Wandel der Zeit*. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 54. 397—98. 19/8. 1933. — C. 1933. II. 1102.) GROSZFELD.

Herm. Manz, *Zu der Frage der Brauwasseraufbereitung, insbesondere der Beseitigung der Magnesiumsalze aus dem Brauwasser*. Hinweis auf die weitergehende Abscheidung der MgO bei der Entcarbonisierung des Brauwassers mit Kalk durch zweistufige Behandlung. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 44. 152—53. 20/7. 1933. Berlin-Charlottenburg.) MANZ.

E. Ehrlich, *Eiweiß- und Extraktbilanz einiger Mälzungsversuche*. Um einen Überblick darüber zu gewinnen, wie sich die Eiweiß- u. Extraktzahlen der Gersten zu denen der daraus gewonnenen Malze verhalten, wurde eine große Anzahl von Vers. im Laboratorium durchgeführt. Die Differenz der Eiweißgehh. von Gerste u. Malz kann 0,1—0,7% betragen, je nach der angewendeten Keimtemp. u. den verschiedenen Eiweißmengen, die durch die Keime dem Malz entzogen wurden. Jedoch ist die Menge l. Eiweißstoffe in der Gerste geringer als im Malz. Dagegen findet beim Vermälzen ein Extraktzuwachs statt, der im Mittel 2,3% beträgt. Es sind also beim Mälzungsprozeß Stoffe l. geworden, die sich bei der Extraktbest. der Gerste der Auflsg. entzogen haben. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 73. 571—73. 11/8. 1933. Worms, Brauer-Akad. u. Veruchsstat. f. Brauerei u. Mälzerei.) SCHINDLER.

Vladislav Jirotko, *Die Bierqualität und die modernen Ansichten der Braupraxis*. Vf. bespricht die heutigen Anschauungen in der theoret. Auslegung der Erzeugung der Qualitätsbieren. Man kommt heute wieder unter Ausnutzung der fortgeschrittenen Technik zu den alten Braumethoden zurück. (Böhm. Bierbrauer 60. 273—78. 2/8. 1933.) SCHINDLER.

Georges Feys, *Einfluß der Superclastase auf die Verflüssigung von unbearbeitetem Korn, insbesondere von Mais*. Bei Verwendung von Mais als Zusatzrohstoff bei der Bierbereitung gelingt eine gute Verzuckerung bzw. Verflüssigung der Stärke nur bei Zugabe von Superclastase, 40 g auf 100 kg Mais. Das Optimum während des Maischprozesses liegt bei 84° während 30 Min. (Bull. Ass. anciens Étudiants Ecole supér. Brasserie Univ. Louvain 33. 133—34. Juni 1933.) SCHINDLER.

Ernst Vogt, *Neue Formen des Fußbrandes*. Vers. mit Schwefelkerzen u. -ringen von Dr. R. STHAMER in Hamburg-Billbrook, die sich als gut verwendbar erwiesen.

Erstere bieten bei großen Fässern Vorteile, tropfen nicht u. geben SO₂ in gleichbleibender Menge ab, letztere werden für kleinere Fässer verwandt. (Weinbau u. Kellerwirtsch. 12. 133—34. 3/8. 1933. Bad. Weinbauinst.) GROSZFELD.

—, *Die Erhöhung des Säuregehaltes in Obstsäften und Obstweinen.* Erörterung der Zulässigkeit von Zusätzen von Fruchtsäuren u. der Erzielung richtiger Säuregehh. bei der Saft- u. Weinbereitung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 54. 381. 10/8. 1933.) GROSZFELD.

Heinrich Kreipe, *Weitere Versuche zur Entkeimung von Spritessig und Weinessig nach dem Katadynerverfahren.* (Vgl. C. 1933. I. 3254.) Mit 250 γ Ag je l u. höher aktivierte Spritessige sind auch nach 1/3 Jahr noch keimfrei u. lassen keine Neuinfektion aufkommen. Essigbakterien in Doppelweinessig werden bei 850 γ in 7, bei 500 γ in 18 Tagen, Essigälchen erst bei 850 γ in 14 Tagen getötet. Geruch u. Geschmack werden nicht beeinflusst. Von 850 γ an tritt Opaleszenz auf. (Dtsch. Essigind. 37. 257—59. 11/8. 1933. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

S. L. Crawford und J. M. Ward, *Wirkung von Essig auf Blutzellen im Blutkreislauf.* Auch bei Fütterung von übernormalen Mengen Essig an Albinoratten wurden bei Blutkörperchenzählungen oder mkr. Unterss. keinerlei Abweichungen gefunden. Auch Autopsien u. histolog. Prüfungen der wichtigsten Organe ergaben kein patholog. Veränderungen. Das Wachstum war n., Anämie nicht nachweisbar. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 12. 266—69. Mai 1933. Rochester, N. Y. National Testing Labs.) GROSZFELD.

Paul-André Dreyfus, *Anwendung des Stufenphotometers von Pulfrich zur Bestimmung der Würzefarben.* (Vgl. C. 1932. I. 2780 u. 1931. II. 1776.) Vf. gibt auf Grund zahlreicher Verss. die beste Arbeitsmethode an, um zu einheitlichen u. reproduzierbaren Werten zu kommen. Am besten wird in einer Dunkelkammer gearbeitet, u. nach dem erforderlichen Einarbeiten erhält man übereinstimmende Werte auch verschiedener Beobachter. Die Vorteile des Verf. gegenüber dem nach BRAND u. HELLIGE werden besonders hervorgehoben, da der subjektive Irrtum sehr eingeschränkt ist. (Brasserie et Malterie 23. 154—59. 5/8. 1933.) SCHINDLER.

M.-J. Dubaquié, *Ferrometrie der Rotweine.* Krit. Bemerkungen zu RIBÉREAU-GAYON (C. 1933. II. 1612 u. früher). Die Fe^{III}-Best. durch Ausschütteln des Fe(CNS)₃ u. colorimet. Messung wird durch Ggw. von A. gestört. Auch kann peroxydhaltiger Ä. das Fe^{II} oxydieren. (Rev. Viticulture 78 (40). 277. 280. 4/5. 1933.) GROSZFELD.

M.-J. Dubaquié, *Ferrometrie der Rotweine.* (Vgl. vorst. Ref.) Als Vergleichsfl. eignet sich nur ein synthet. Wein mit gleichem Geh. an Fe u. A. Der Ä. ist frisch über Na zu dest. oder über Na aufzubewahren. (Rev. Viticulture 78 (40). 301. 11/5. 1933.) Gd.

J. Ribéreau-Gayon, *Ferrometrie der Rotweine.* (Vgl. C. 1933. II. 628.) Entgegnung an DUBAQUIÉ (vgl. vorst. Ref.). Richtigstellungen. (Rev. Viticulture 78 (40). 341—44. 1/6. 1933.) GROSZFELD.

Akt.-Ges. Ignaz Kuffner & Jacob Kuffner für Brauerei, Spiritus- und Preßhefefabrikation, Ottakring, Akt.-Ges. für Spiritus- und Preßhefeindustrie Wolfrum, M. Fischl's Söhne und Vereinigte Mautner Markhof'sche Preßhefe-Fabriken, Wien, *Verfahren zum Vergären zuckerhaltiger Flüssigkeiten* in mehreren Einzelbottichen auf kontinuierlichem Wege. Die Nährstoffzuführung ist derart geregelt, daß der Bottichinhalt nach dem Grade der Hefevermehrung abgestuft ist. Überführung des Gärgutes u. Einführung der Gärluft erfolgt mittels Vakuum. Zeichnung der erforderlichen App. erläutert das Verf. (Oe. P. 134 100 vom 5/8. 1929, ausg. 10/7. 1933.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

H. D. Kay, *Wie die Wissenschaft zur Verbesserung der Nahrungsmittelversorgung der Nation beitragen kann. Milch und Milchprodukte.* Vorrat u. Bedarf, spezif. Nährwert von Milchprodd. usw. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 624—30. 4/8. 1933.) GROSZFELD.

E. A. Fisher, *Wie die Wissenschaft zur Verbesserung der Nahrungsmittelversorgung der Nation beitragen kann. Weizen.* Ausbildg. u. Verbesserung von Weizentrockenanlagen, Züchtung neuer, für alle Anbaugebiete geeigneter Sorten mit höherem Proteingeh. u. verbesserter Kleberbeschaffenheit u. a. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 630—36. 4/8. 1933.) GROSZFELD.

J. Hammond, *Wie die Wissenschaft zur Verbesserung der Nahrungsmittelversorgung der Nation beitragen kann. Fleisch.* Fütterungs- u. Züchtungsmaßnahmen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 637—40. 4/8. 1933.) GROSZFELD.

H. J. Page, *Wie die Wissenschaft zur Verbesserung der Nahrungsmittelversorgung der Nation beitragen kann. Düngemittel. Bedeutung der Düngemittel, Bodenanalyse, ihre Möglichkeiten u. Grenzen. Konz. Düngemittel, seltene Elemente im Boden, Ersatz von Naturdünger durch Kunstdünger usw.* (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 640—45. 4/8. 1933.) GROSZFELD.

Ellis C. Pattee, *Reis: ein Rohmaterial für Verarbeitungsindustrien. Die Verwendung der verschiedenen bei der Reisverarbeitung anfallenden Prodd. wird besprochen.* (Chem. metallurg. Engng. 40. 365. Juli 1933. Ann Arbor, Mich.) R. K. MÜ.

Georg von Bezze, *Beiträge zu den während des Transportes und während der Reifung auftretenden Fäulniskrankheiten der Bananen.* (Vgl. C. 1933. I. 521.) Aufzählung u. Beschreibung von in Hamburg an Bananensendungen aus Kamerun, Fernando Po, Kanar. Inseln, Französ. Guinea, Brasilien u. Westind. Inseln beobachteten Krankheiten u. Krankheitsserregern. Über Einzelheiten, Abbildungen, Sporentafel u. Häufigkeitstabelle vgl. Original. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 86. 381—99. Hamburg, Univ.) GROSZFELD.

Z. I. Kertesz, *Über Kohlenhydratveränderungen in enthülsten grünen Erbsen.* Bericht über Verss. über den Einfluß von Lagerungsart u. Lagerzeit auf das Verhältnis von Zucker: Stärke in rohen u. blanchierten grünen Erbsen. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 622. 12 Seiten. März 1933.) GRIMME.

—, *Pflaumenkonservierung.* Prakt. Angaben für Herst. der Dosenkonserven. (Allg. dtsh. Konserven-Ztg. 20. 477—78. 10/8. 1933.) GROSZFELD.

Hans Kirchhof, *Zur Bohnenkonservierung.* Erntebericht u. prakt. Angaben zu einer zweckmäßigen Behandlung der Bohnen. (Allg. dtsh. Konserven-Ztg. 20. 467—69. 3/8. 1933.) GROSZFELD.

E. F. Kohman und **N. H. Sanborn**, *Erhöhung der Acidität verhindert Korrosion (Anwendung auf Pflaumenkonserven).* Die zur Entw. des höchsten Wohlgeschmacks von französ. oder Santa Clara-Pflaumen nach üppigstem Wachstum nötige Trocknung erhöht ihre Neigung, in Zuckerlsg. die Dosenwandung anzugreifen. Durch Zusatz von Citronensäure oder auch Citronensaft wird der Mißstand behoben u. der Geschmack der Früchte verbessert. (Canner 77. Nr. 3. 10—12. 24. 1/7. 1933. Washington D. C., National Cannery Association.) GROSZFELD.

H. Serger, *Verwertung der Neben- und Abfallprodukte in der Gemüse- und Obstverwertungsindustrie.* Besprechung der Verarbeitung der Abfälle zu Nahrungsmitteln, Genußmitteln u. techn. Zwecken. (Allg. dtsh. Konserven-Ztg. 20. 446—48. 469—71. 3/8. 1933. Braunschweig.) GROSZFELD.

Marcel Labbé, *Bericht über die Verwendung von nicht vergorenem Traubensaft in der Ernährung.* Besprechung der Vorteile des unvergorenen Traubensaftes, seiner Zus. u. Haltbarmachung, u. anderer Obstsaftes, besonders des Apfelsaftes. — Bemerkungen dazu von **Hayem** u. **Achard**. (Bull. Acad. Méd. 109 ([3] 97). 299—309. 14/3. 1933.) GROSZFELD.

Marcel Labbé, *Bericht über die Verwendung von nicht vergorenem Traubensaft in der Ernährung.* Fortsetzung der Diskussion. (Bull. Acad. Méd. 109 ([3] 97). 443—47. 28/3. 1933.) GROSZFELD.

W. A. Empey, *Untersuchungen über das Gefrieren von Fleisch. Bedingungen, die die Tropfsaftmenge aus gefrorenem und wieder aufgetautem Muskel bestimmen.* Der Tropfsaft (drip) glich in chem. u. physikal. Zus. der relativ freien Muskelfl., die aus demselben ungefrorenen Muskel aus der Schnittfläche ausgepreßt werden konnte, u. die Neigung des Muskels zu tropfen, hängt von dem Geh. u. der leichten Auspreßbarkeit der lose gebundenen Muskelfl. ab. Die Mengen beider waren am geringsten in Muskeln mit relativ niedriger [H⁺], am geringsten bei pH = 6,3 oder höher. Die Tropffl. nach Gefrieren u. Auftauen wird überwiegend von der freien oder mechan. festgehaltenen Muskelfl. gebildet. Auf die Tropfneigung eines Muskels sind Alter, Geschlecht, Rasse, Zustand des Tieres, Zeit zwischen Schlachten u. Einfrieren, Aufbewahrungsdauer im Gefrierzustand, sowie Variationen im Grade des Gefrierens u. Auftauens ohne bestimmten Einfluß. Nach weiteren Verss. in kleinem Maßstab wurde das Tropfen bedeutend vermindert oder ganz aufgehoben durch Erhöhung des osmot. Druckes oder pH-Wertes oder beider zusammen, erreicht durch Zusatz von Salzen, wie NaCl, KCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂HPO₄, oder NH₃-Dampf. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 230—36. 28/7. 1933. Australien, Commonwealth Council for Scientific and Ind. Research.) GROSZFELD.

H. Büniger, **E. Helms**, **F. Honcamp** und **Ph. Malkomesius**, *Fütterungsversuche mit Fischmehl an Kälber und Milchkühe.* (Vgl. C. 1933. I. 861.) Bei Kälbern hat die

Beifütterung von Heringsmehl, ebenso wie der Ersatz von Leinkuchen durch Heringsmehl die Gewichtszunahme eher ungünstig als günstig beeinflußt. Heringsmehl wurde von den Tieren gern aufgenommen u. gut vertragen. Eine Rentabilität ergab die Heringsmehlbeifütterung im allgemeinen nicht. — Bei Milchkuhen war eine ausgesprochen günstige Wrkg. der Heringsmehlbeifütterung auf Menge u. Fettgeh. der Milch nicht feststellbar. Bis 1 kg Heringsmehl je Tag u. Tier beeinträchtigten Geruch u. Geschmack der Milch nicht. Höhere Gaben dürften eine Butter von weicher Beschaffenheit bewirken. Lebendgewicht u. Aussehen u. Haarkleid werden günstig beeinflußt. Eine Rentabilität ist nur bei billigerem Einstand gegenüber Ölkuchen zu errechnen. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 125—40. 1933. Kiel u. Rostock.) GRIMME.

H. Bünger und **H. Lamprecht**, *Kälberfütterungsversuche mit Fischmehl*. 1. *Versuche der Preussischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel*. (Vgl. vorst. Ref.) Heringsmehl jeder Zus. wirkte auf die Gewichtszunahme der Kälber etwas ungünstiger als Hafer-Leinkuchennischung. Die Futtermittelverwertung lag im Durchschnitt ungefähr auf gleicher Höhe. Aufnahme u. Verträglichkeit waren gut. Im Vergleich mit Dorschmehl u. Lupinenfrischmehl „Holsatia“ schnitten diese besser ab. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 141—64. 1933. Kiel.) GRIMME.

W. Helms, *Kälberfütterungsversuche mit Fischmehl*. 2. *Versuche ausgeführt auf dem Versuchsgut Klein-Wokern der Landwirtschaftskammer für Mecklenburg-Schwerin*. (Vgl. vorst. Ref.) Heringsmehl wirkte bei Milchkalbren nicht wachstumsfördernd, sondern verursachte ein gewichtsmäßiges Zurückbleiben hinter anderen Gruppen, welche ohne Fischmehl mit Leinkuchen aufgezogen wurden. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 164—78. 1933. Rostock.) GRIMME.

H. Bünger, **H. Lamprecht**, **Eichstädt** und **Mrozek**, *Über den Einfluß von Heringsmehl auf Beschaffenheit, Menge und Zusammensetzung der Milch und auf das Lebendgewicht der Kühe*. 1. *Versuche der Preussischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ersatz eines Teiles des Kraftfutters durch 550 g salz- u. fettarmes Heringsmehl bei gleichbleibendem Eiweißgeh. ging die Milchmenge zurück, der $\frac{1}{10}$ g. Fettgeh. blieb ungefähr derselbe; die Gesamtfettmenge ging somit zurück. Heraufgehen auf 1100 g Heringsmehl läßt die Milchmenge wieder ansteigen, aber nicht bis zur Normalleistung. Der $\frac{1}{10}$ g. Fettgeh. wurde gedrückt, somit die Gesamtmenge erniedrigt. Das Lebendgewicht wird anscheinend verbessert. Eine Rentabilität ließ sich nicht erzielen. — Durch die Heringsmehlbeifütterung wurden die Milchfettkennzahlen wie folgt beeinflußt: n_D steigt an, F. bleibt prakt. konstant, E., Fließ- u. Tropfpunkt fallen um 1—2°, R.-M.-Z. fällt etwas, VZ. u. Pol.-Z. desgleichen, während die JZ. ansteigt. Hieraus folgt ein allgemeines Weicherwerden des Fettes. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 179—212. 1933. Kiel.) GRIMME.

W. Helms und **Ph. Malkomesius**, *Über den Einfluß von Heringsmehl auf Beschaffenheit, Menge und Zusammensetzung der Milch und auf das Lebendgewicht der Kühe*. 2. *Versuche der landwirtschaftlichen Versuchsstation Rostock und des Versuchsgutes Klein-Wokern der Landwirtschaftskammer für Mecklenburg-Schwerin*. (Vgl. vorst. Ref.) Einwandfreies, fettarmes, salzreiches Heringsmehl kann als recht brauchbares Eiweißfuttermittel für Kühe gelten, dessen Einfluß auf Lebendgewicht u. Gesundheitszustand der Tiere günstig ist. Die Milchmenge u. der Fettgeh. der Milch wurden etwas erhöht. Wirtschaftliche Vorteile hat die Fütterung jedoch nicht erbracht. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 212—26. 1933. Rostock.) GRIMME.

A. Kern, *Über das Verhalten von Suspensionen in der Rohmilch und in erhitzter Milch, mit Berücksichtigung der Reaktion von Schern-Gorli*. (Vgl. C. 1932. I. 2109.) Zusatz von n. KOH oder NaCl schwächte die Ringrk. Milch mit Alkaliüberschuß zeigte starke Aufrahmung, keine Ringrk. nach 2 Stdn. u. 30 Min. Rohmilch einer mastitis-kranken Kuh ergab sehr abgeschwächte Ringrk. Erhitzen auf 60—61° veränderte die Milch so, daß nach 2 Stdn. schwache Rk. zu sehen war. Kühlung der Milch auf 5° kürzt die Reaktionszeiten. Auf 63—64° erhitzte Milch lieferte nach 2 Stdn. eine sehr schwache Rk., auf 65—66° erhitzte keine mehr. In Frauenmilch mit 0,8% Fett war die Rk. nach 2 Stdn. noch negativ. (Prager Arch. Tiermed. u. vergleichende Pathol. 11. 253—59. 1931. Karlsbad, Städt. Marktamt. Sep.) GROSZFEILD.

A. Kern, *Über die Labgerinnung der Milch und die Beeinflussung der Molkenmenge durch einige physikalische und chemische Faktoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusatz von 0,05 g CaCl₂ zu 50 cem Rohmilch hatte keinen eindeutigen Einfluß auf die Molkenmenge daraus. Einleiten von CO₂ in Rohmilchproben bewirkte keine besondere Änderung in der Molkenmenge. Die Molkenmenge aus Milchproben, in die nach Erhitzen auf 65° CO₂ ein-

geleitet war, war im allgemeinen erhöht. Der Unterschied ist vielleicht zur *Erkennung dauerpasteurisierter Milch* geeignet. (Prager Arch. Tiermed. u. vergleichende Pathol. 12. 255—60. 1932. Karlsbad, Städt. Marktamt. Sep.) GROSZFELD.

A. Kern, *Ein Beitrag zur Theorie der Reaktion von Schern-Gorli in dauerpasteurisierter Milch*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusatz von Gelatine zu auf 65° erhitzter Milch bewirkte bei der Rk. Rahmschicht mit Kohleteilchen darin. Die Aufrahmung war im Gegensatz zum Aufsteigen der Kohleteilchen sehr ausgeprägt. (Prager Arch. Tiermed. u. vergleichende Pathol. 12. 273—74. 1932. Karlsbad, Städt. Marktamt. Sep.) Gd.

A. Kern, *Über die Reaktion von Schern-Gorli in pasteurisierter Milch*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. blieb in Milchproben, die bei 74°, 70°, 65° u. 64° molkereimäßig 30 Min. pasteurisiert waren, auch nach 2 Stdn. noch negativ. Die Ringrk. war in einigen Fällen nach 1—1½ Stdn. positiv, wenn die auf 63—64° erhitzte Milch 48 Stdn. bei 3° gekühlt war. (Prager Arch. Tiermed. u. vergleichende Pathol. 12. 315—17. 1932. Karlsbad, Städt. Marktamt. Sep.) GROSZFELD.

W. S. Sutton, *Chemische und bakteriologische Kontrolle in der Milchindustrie*. Kurze Beschreibung der Kontrolle beim Verkehr mit Milch u. bei der Herst. von Butter u. Käse. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. 300—03. Juni 1933.) GROSZFELD.

Norabelle D. Weathers, *Die Bestimmung des Bitterstoffes in „Bitterkrautmilch“*. Die Ggw. des nach Verzehr von *Helenium tenuifolium* auftretenden Bitterstoffes ist an der charakterist. orangefarbenen Farbe bei Zusatz von Pikrinsäurelsg. + NaOH zur Milch zu erkennen. Die Best. erfolgt in A.-Ä.-Auszügen der zentrifugierten Milch colorimetr. gegen gereinigte Krystalle des Bitterstoffes, oder auch gegen Kreatinin oder Pikraminsäurevergleichslsgg. (J. Dairy Sci. 16. 401—03. Juli 1933. Knoxville, Tennessee, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

G. J. Hucker, *Der Nachweis der Rindermastitis im Laboratorium*. Beim Nachweis sind 3 Typen der Krankheit, die klin. oder akute, die subchron. (latente, chron.) u. die sept. Halsentzündungsmastitis zu unterscheiden. Beschreibung der Prüfungsmethoden im Stall u. Laboratorium im Zusammenhang. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. No. 626. 22 Seiten. April 1933.) GROSZFELD.

Hermann Tautz, Fulda, *Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmittelattrappen*, z. B. Fleisch- u. Wurstwaren, Sülzen, Fischwaren, Kaviar, Gemüsen oder Käse, welche naturgetreu wirken, unter Verwendung einer Gelatinelsg., dad. gek., daß der Gelatine-lsg., in welche die Nahrungsmittelproben eingebettet werden, außer einem Zusatz von etwa 10% Glycerin u. 2—3% CH₃COOK eine CH₂O-Lsg. zugesetzt wird, um eine auch in der Wärme beständige Härtung des Attrappeninhaltes ohne Veränderung der natürlichen Farben zu erreichen. Zweckmäßig beträgt der Zusatz von CH₂O-Lsg. 1—2% der zu behandelnden Gelatinelsg. bei einer CH₂O-Konz. von 15—25%. Zwecks Vertiefung der natürlichen Farben kann die Nahrungsmittelprobe vor der Behandlung mit CH₂O-Lsg. in ein Glycerinbad eingelegt werden. (D. R. P. 579 952 Kl. 45 I vom 6/8. 1932, ausg. 3/7. 1933.) GRÄGER.

James Colm Fitzsimons, Irland, *Nährmittel für Kinder*. Man vermischt *Trockenmilch*, Zucker u. ein beliebiges Fett mit W., entfernt die größte Menge des W. durch Eindampfen im Vakuum oder unter vermindertem Druck, kühlt die M. im Vakuum ab u. leitet CO₂ oder ein anderes in W. l. inertes Gas in den Vakuumapp. (E. P. 394 182 vom 19/9. 1932, ausg. 13/7. 1933.) SCHÜTZ.

Bayard S. Scotland, U. S. A., *Herstellung von Makkaroni* mit einem Zusatz von 5% fl. Eiweiß zum Teig, um dünnere Wände u. damit leichteres Kochen zu gewährleisten. (A. P. 1 916 812 vom 20/3. 1931, ausg. 4/7. 1933.) SCHINDLER.

Franz Plagemann und **Gertrud Plagemann**, Berlin, *Verfahren zur Konservierung von Kartoffeln* in luftdicht verschlossenen Gefäßen, gek. durch die Verwendung einer Abkochung von Kartoffelschalen als Aufgußfl. Für die Aufgußfl. wird die Menge Schalen verwendet, die jedesmal anfällt. Nach dem Verschließen der Dosen wird ca. 5 Min. sterilisiert. (D. R. P. 567 497 Kl. 53c vom 11/12. 1931, ausg. 3/7. 1933.) JÜLICHER.

Carl Andreas Berg Nilsen Holand, Vardö, *Konservierung von animalischen Futtermitteln*, Ködern o. dgl. durch Verwendung einer Mischung von Essigsäure, Spiritus, Zucker, Alaun u. W. Gegebenenfalls setzt man noch eine geringe Menge von Gelatine hinzu. (N. P. 49 491 vom 18/10. 1930, ausg. 19/10. 1931.) DREWS.

[russ.] Georgi Sergejewitsch Inichow, Analyse von Milch, Milchprodukten und Materialien der Milchwirtschaft. 4. neubearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Sbnabtechisdat 1933. (VII, 363 S.) Rbl. 7.—.

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

N. F. Dubljanskaja, *Ölkonstanten und Zusammensetzung von Samen und Schrot einiger nordkaukasischer Ölkulturen*. Ölgeh. von: Rapssaat 36% (Colza 38,12%, Rüben 30,02%), schwarzer Senf 35,66%, Leindotter 41,52%, chinesis. Rettich 35,5%, Saflor (Kern) 43,6%, Sonnenblumen (Kerne) 55,5%, Mohn 42,53%, Perilla 45,05, Ricinus (Kern) 68,65%, Erdnüsse (Kern) 51,2%. Weitere Zahlen siehe im Original. (Öl- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo 1932. Nr. 12. 52—54.) SCHÖNFELD.

J. van Loon, *Die Zusammensetzung des Holzöles und die Änderung seiner Eigenschaften bei der Polymerisation*. Die Zus. des Holzöles wurde erst nach Einführung der Best. der gesätt. Fettsäuren nach BERTRAM u. der Best. der Doppelbindungen durch Hydrierung aufgeklärt. Als Zus. wurde gefunden: Elacostearinsäuren 72,8, Ölsäure 13,6, gesätt. Fettsäuren 4,9, Glycerinrest 4,7, Unverseifbares 0,5, flüchtige u. oxydierte Fettsäuren 3,7%. Die Polymerisationsvorgänge sind noch ungenügend aufgeklärt. (Verkroniek 6. 184—87. 15/7. 1933.) GROSFELD.

—, *Erdmandelöl*. Die Wurzelknöllchen (Erdmandeln) von *Cyperus esculentus* aus Algier u. Marokko enthalten neben 12—14% Zucker u. 25—30% Stärke ca. 20% fettes Öl, von dem 12—15% durch Pressung gewonnen werden können. CRISMER-Zahl 85%, $n_D^{25} = 1,465$, VZ. 191,30, SZ. 1,70, AZ. 4,55, R.-M.-Z. 0,20, JZ. 76,89. Die Fettsäuren bestehen zu 80% aus Ölsäure, 12% Palmitinsäure u. 8% Myristinsäure. Ein ausgezeichnetes Speiseöl. (G. Chimici 27. 297—98. Aug. 1933.) GRIMME.

H. W. Avis, *Raffination von Speiseölen*. Anlageskizze einer Ölraffinerie, Beschreibung der Neutralisierung, Bleichung u. Desodorierung. (Food Manuf. 8. 272—74. Aug. 1933.) GROSFELD.

J. Davidsohn und E. J. Better, *Die Verseifung der Öle und Fette auf kaltem Wege*. Bericht über die bisherigen Kenntnisse des Wesens des Kaltverseifens u. die Herst. von kaltgerührter Seife. Auf Grund eigener Verss. konnten Vf. feststellen, daß bei der k. Verseifung die Fettsäuren sofort mit der Lauge reagieren. Dann tritt zunächst keine weitere Alkalibindung ein, sondern das Dickwerden der Emulsion („Auflegen“) ist nur durch die weitgehende mechan. Verteilung durch das Rühren bedingt. Der eigentliche Seifenbildungsprozeß geht erst nach dem Formen, also im Ruhezustand bei höherer Temp. vor sich. Bei einer typ. kaltgerührten Seife nach altem Rezept bleiben ca. 15% des Ansatzes unverseift. Die Seife enthält somit ca. 10% unverseiftes Fett. Von letzterem liegt ein Teil als freie Fettsäure vor (vor allem Capron- u. Caprylsäure), das restliche Neutralfett war ein Gemisch von Mono- u. Diglycerid der Laurin- u. Ölsäure. Dem unverseiften Fette kommen die Eigg. eines Überfettungsmittels nicht zu, es bildet vielmehr einen Ballast im Hinblick auf Schaumvermögen u. Waschwrkg., ist verantwortlich für die Aggressivität der Seife u. setzt die Haltbarkeit der Ware herab. Zusatz der gleichen Menge Cocosfett (also Triglycerid) zu einer vollständig verseiften Seife führte zu einer nicht klar l. Mischung. Mono- u. Diglyceride beeinträchtigen jedoch nicht so sehr die Schaumkraft wie unverseiftes Triglycerid, da sie stark hydrophil sind u. nicht erst die Emulsionskraft der Seife zu beanspruchen brauchen. Eine mit ungenügenden Alkalimengen kaltgerührte Seife braucht somit nicht unbedingt schlechtere Schaumeigg. zu haben als ein vollverseiftes Prod. Hervorgehoben sei noch, daß a l l e Seifen nach ihrer Fertigstellung noch geringe Mengen freien Alkalis enthalten. Stellt man den Alkalizusatz auf eine Alkalität des fertigen festen Seifenleims von ca. 0,05% NaOH ein, lassen sich auch vollständig verseifte Seifen auf „k.“ Wege herstellen. Näheres, auch über die Herst. kalt gerührter Seifen u. über die Seifenaubeute, im Original. (Fettechem. Umschau 40. 26—30. 52—55. März 1933. Berlin-Schöneberg.) GRI.

O. M. Morgan, *Vergleich der Waschkraft der alkalischen Seifenbildner*. In dem Vers. wurden ausprobiert NaOH, Sodaasche, Na₂CO₃, Na-Metasilicat u. Na₂PO₄. Die festgestellte Waschkraft folgt absteigend vorst. Reihenfolge. Das Waschkraftoptimum folgt nicht der p_H u. auch nicht der absol. Seifenmenge. Bei den Verss. wurden außerdem berücksichtigt die nötige Seifen- bzw. Alkalimenge u. die Einw. des Waschprozesses auf die Gewebefaser. Näheres im Original. (Canad. J. Res. 8. 583—91. Juni 1933. Ottawa [Can.]) GRIMME.

Oskar Uhl, *Was der Seifensieder von Sauerstoffverbindungen wissen muß*. Angaben

für H₂O₂, Na-Perborat u. K-Persulfat, über Gehaltsbest., Lagerung u. Anwendung. (Seifensieder-Ztg. 60. 508—09. 19/7. 1933. Nürnberg.) GROSZSFELD.

P. L. Mann, *Mechanismus der Reinigung*. Allgemeines über die Wirkungsweise von Reinigungsmitteln, ihre Netz- u. Emulgierfähigkeit u. ihre Waschkraft. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 297—98. 8/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Louise Kalusky, *Bestimmung der Säure in Bleicherden*. Die Erde (12,5 g) wird mit 70 cem W. 30 Min. gekocht, auf 250 cem aufgefüllt u. in aliquoten Teilen des Filtrats die Gesamtsäure gegen Phenolphthalein, die freie Säure gegen Methylorange mit 1/100-n. NaOH titriert. (Seifensieder-Ztg. 60. 383—84. 31/5. 1933.) SCHÖNFELD.

G. Norkina und G. Guschtschin, *Thermische Methode zur Bestimmung der Aktivität von Bleicherden*. Es wurde festgestellt, daß Erden, welche Entfärbungsvermögen besitzen, bei Vermischen mit Ölen eine Temp.-Erhöhung verursachen. Die Größe der Temp.-Steigerung ist der Entfärbungskraft proportional. Getrocknete Bleicherden ergeben stärkeren Temp.-Anstieg als feuchte, einen noch größeren die aufgeschlossenen Erden. Vermutlich handelt es sich hierbei um reine Adsorptionserscheinungen. Je 10 g Sonnenblumenöl u. Bleichmittel (gleicher Kornfeinheit) ergaben nach 3 Min. Vermischung folgende Erwärmung: Graphit 0°, akt. Holzkohle 9,4°, Gumbrin (nicht aktiviert) 1,4°, Gumbrin (aktiviert) 2,5°, Askanit 5,0°, Silicagel 4,2°, Ton 0,2°. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 1932. Nr. 12. 41—45.) SCHÖNFELD.

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

F. Singer, *Korrosionsbeständige Werkstoffe für die Textilveredlung*. Ausführliche Übersicht unter besonderer Berücksichtigung des Steinzeugs („Pyroton“). (Mschr. Text.-Ind. 48. II. Fachheft. 33—43. Juli 1933.) FRIEDEMANN.

A. A. Cook, *Chemische Stabilität der Textilöle*. Übersicht. Erfahrungen über die Beständigkeit der Textilöle beim Lagern, über ihre Oxydationsfähigkeit usw. (Amer. Silk Rayon J. 52. Nr. 6. 33—34. 42. Nr. 7. 28—30. 44. Juli 1933.) SCHÖNFELD.

A. G. Bruinier, „Gardinol“ und „Brillant Aviro!“-Produkte. (Text. Colorist 55. 456—57. Juli 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Ein neues Textilhilfsmittel für alle Zwecke*. Lissapol A und seine Anwendungen. Empfehlung von Lissapol A als stabiles, wirksames Reinigungs-, Netz-, Dispergier- u. Emulgiermittel für die Wollwäsche, das Bäuchen, Färben u. Appretieren von Baumwolle u. das Reinigen von Kunstseide. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 70. 127—28. 4/8. 1933.) FRIEDEMANN.

Chas E. Mullin, *pH-Kontrolle bei der Bleiche und Appretur von Baumwolle*. (Text. Recorder 50. No. 601. 51—53. 51. Nr. 604. 51—53. 15/7. 1933. — C. 1933. I. 2889.) FRIEDEMANN.

Luigi Rinoldi, *Bleichen der Wolle mit Kaliumpermanganat*. Für das gegenüber H₂O₂ u. SO₂ wirtschaftlicher arbeitende Bleichverf. von Wolle mit KMnO₄ wird zur Erzielung eines schönen Weiß folgende Methode vorgeschlagen: Zuerst wird in einem Bad, das auf 1000 cem W. 3 g KMnO₄ u. 3,5 g MgSO₄ enthält (Verhältnis Badvol. : Bleichgut = 20 : 1), ca. 1/2 Stde. behandelt, dann zentrifugiert, dem Licht ausgesetzt, in einem Bad, das auf 1 l 40 cem Bisulfit (35° Bé) u. 4 cem H₂SO₄ (66° Bé) enthält, zur Entfernung von Braunstein, schließlich mit W. zur Entfernung von Säureresten (evtl. Zusatz von NH₃ u. Blauen) behandelt. — Für Seide sind folgende Bäder anzuwenden: 1 l W., 1,5 g KMnO₄ u. 2 cem H₂SO₄ (66° Bé) bzw. 1 l W., 20 cem Bisulfit (35° Bé) u. 2 cem H₂SO₄ (66° Bé). (Boll. Ass. ital. Chim. tessile colorist. 9. 93—97. März 1933.) HELLRIGEL.

H. Wontter-Smith, *Die Wiedergewinnung des Wollfettes aus dem Abwasser*. Der je zur Hälfte aus häuslichem u. gewerblichem Abwasser bestehende Zulauf wurde zur Spaltung der Seifen, Ausscheidung des Wollwachses u. Verminderung des Kolloidgeh. gesäuert, erst durch ständigen Zusatz im Verhältnis 1 : 10000, jetzt nur bei Beimischung von Wollseifenwasser bis zu einem pH-Wert 6,0 bei geringerem Verbrauch an der zum Teil in eigenem Betriebe hergestellten H₂SO₄, dann in Becken bis auf einen Rest von ca. 70 mg/l fast fettfreie Schwebestoffe geklärt u. schließlich durch Tropfkörper gereinigt. Der 80—83% W. enthaltende Fettschlamm wird mit sandigem Schlamm 1 : 6 vermischt, auf 76,7° vorgedämpft, in abwechselnd mit h. Schlamm u. überhitztem Dampf beschickten Filterpressen behandelt, wobei der Fettgeh. der Kuchen von 40 auf 16% der Trockensubstanz vermindert wird. Die Kuchen bleiben ein Jahr im

Freien liegen, werden dann zerkleinert; die aus den Pressen ablaufende h. Fl. wird durch Abstehen in Fett, das auf 2% Verunreinigung umgeschmolzen wird, u. in W. geklärt, das dem Mischbecken der nochmaligen Reinigung zugeführt wird. Die Anlage ist mit Entlüftung der Fettbehälter, Rieselturm u. Ozonanlage zur Geruchsbesichtigung ausgestattet. (Chem. Age 29. 125—27. 5/8. 1933. Bradford Corp. Esholt Works.) MANZ.

Welwart, *Neuere Verfahren in der Herstellung von Wollschmälen und Wollspinnölen*. Kurze Angaben über die auf Verwendung von Emulgatoren aufgebauten Prodd., wie Nekal u. Emulsionsoleine. (Seifensieder-Ztg. 60. 465—66. 28/6. 1933.) SCHÖNF.

Guido Colombo, *Vergleich zwischen den gelben Kokons von eingeschnittener und denen von kugelförmiger Form hinsichtlich der Verarbeitung*. Die gelben Kokons von leicht eingeschnittener Form erwiesen sich den kugelförmigen gegenüber als überlegen. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 7—8. Febr. 1933.) HELLRIEGEL.

Guido Colombo, *Über einige Veränderungen, die im physikalischen und chemischen Charakter der Seide durch die Schwächung der Larve hervorgerufen werden*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 2017.) Die Ergebnisse der 1. Mitt. werden durch neuere Verss. bestätigt. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 6—7. Febr. 1933.) HELLRIEGEL.

Guido Colombo, *Beziehung zwischen dem Titer des Seidenfadens und seinem Gehalt an Sericin*. (Vgl. C. 1933. I. 2017.) Aus Beobachtungen über die Beziehungen zwischen dem Querschnitt des Seidenfadens u. seinem Sericingeh. wird folgende Regel abgeleitet: Während die Raupe aus Nahrungsmangel den Faden titer dünner werden läßt, beobachtet man gleichzeitig eine Steigerung des Sericingeh. im Seidensekret; dieselbe Übereinstimmung tritt auch zutage, wenn eine bestimmte Rasse auf natürlichem Wege zu einer Titerverminderung neigt. Die umgekehrte Erscheinung tritt auf, wenn der Faden stärker wird. Die Verfeinerung oder Verstärkung des Fadens hängt mit der Stärke der inneren Fibroinachse zusammen. Die Verfeinerung ist fast immer von einer Verminderung der Länge des spinnbaren Fadens begleitet. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 5—6. Febr. 1933.) HELLRIEGEL.

Ralph Hart, *Der Einfluß des Salzes auf das Abgekochte beim Einweichen der Seide*. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 301—02. 8/5. 1933. — C. 1933. II. 471.) FRIEDEMANN.

M. Jarach, *Beobachtungen über das Verhalten der Naturseide in ihren Lösungsmitteln*. Beim Dest. einer Lsg. von Fibroin in bas. Zinkchlorid mit Magnesiummilch erhält man kein NH₃, wird aber die Dest. unter Zusatz von 40%ig. Natron ausgeführt, so lassen sich 1,25% NH₃ ermitteln. Die Kette der Aminosäuren wird hierbei unter Bldg. von NH₃-Spuren angegriffen. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 14. Febr. 1933.) HELLRIEGEL.

H. Sommer, *Über die Hitzebeständigkeit von Asbest*. Übersicht über die Beziehungen zwischen Hitzebeständigkeit u. Zus. von Hornblende- u. Serpentin-asbest. (Gummi-Ztg. 47. 940. 9/6. 1933.) FROMANDI.

H. Mark, *Neuere Arbeiten über die Struktur von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht und ihre Bedeutung in der Papierindustrie*. (Wld. Paper Trade Rev. 1933. Sond.-Nr. 12—16. 66—74. März. Wien, Univ. — C. 1933. II. 154.) KRÜGER.

—, *Die Verwendung der Stärke*. Verwendung der Stärke zum Leimen des Papiers (Zahlenbeispiele). (Gac. Artes grafic. Libro Ind. Papel 11. Nr. 7. 19—21. Juli 1933.) HELLRIEGEL.

Michel Fourneron, *Einige Betrachtungen über die Fabrikation des echten Pergamentpapiers*. Schilderung der Fabrikation u. ihrer Nebenbetriebe. (Papeterie 55. 781—86. 10/8. 1933.) FRIEDEMANN.

H. Sommer und J. Becker, *Über die Veränderung der Ultraviolettabsorption von Pergamentpapieren im Sonnenlicht*. (Wbl. Papierfabrikat. 64. 494—96. 15/7. 1933. — C. 1933. II. 1114.) FRIEDEMANN.

S. Hilpert, A. Wolter und H. Hofmeister, *Über den Aufschluß von Gräsern*. 1. Mitt. *Über das neutrale und alkalische Sulfiterfahren*. (Vgl. C. 1933. I. 2484.) Ca. 15% Na₂SO₃ (300 ccm Fl. auf 100 g Fasern) geben bei Weizenstroh u. Alfa genügenden Aufschluß. Die Rk. (160°) schreitet in den ersten 30 Min. rasch vorwärts, u. die weitere Kochzeit wird nur zur Beseitigung geringer Mengen sehr widerstandsfähiger Inkrusten gebraucht. Mit steigender Na₂SO₃-Menge (8—40%) nimmt auch der als Sulfosäure gebundene Anteil zu. Ausbeute, Aufschlußgrad u. Bleichbarkeit sind von 15—40% Na₂SO₃ konstant; mehrmalige Verwendung der gleichen Lauge zu mehreren Kochungen ist unzweckmäßig. Die Bleichbarkeit hängt nicht allein von der Herauslösung der Inkrusten ab. Beim Aufschluß mit neutralem Sulfit wird die Asche vollständig erhalten, die Pentosane namentlich bei kurzer Kochung zum größten Teil. — Durch Zusatz ge-

ringer Mengen NaOH geht der Angriff viel rascher als in neutralen bzw. schwach sauren Lsgg., wahrscheinlich infolge rascherer Lsg. des Zusammenhanges der Fasern. Zusatz von NaOH, auch in großem Überschuß, verlangsamt die Bindung der SO₂ nicht. Bei Kochung mit NaOH + Na₂SO₃ zeigt sich die für reine NaOH-Kochung charakterist. Erscheinung, daß der Stoff im Verlauf der Kochung dunkler u. schwerer bleichbar wird. Die Ablaugen des Aufschlusses mit neutralem Na₂SO₃ zeigen gegenüber den Bisulfitlaugen aus Holzkochungen folgende Unterschiede: sofortige Trübung beim Ansäuern, anderer Verlauf der Leitfähigkeitstitrationskurve, rasche Zers. beim Eindampfen, Verschiedenheit der vorhandenen Sulfoisäuren, andere Eigg. des Nd. mit β -Naphthylamin. (Cellulosechem. 14. 33—40. 5/3. 1933. Braunschweig, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

H. Saunderson, H. W. Johnston und O. Maass, Durchdringung beim Sulfitkochen. Bei niederen Temp. ist die Durchdringung des Holzes mit Lauge konstant, bei erhöhten nimmt die Durchdringung entsprechend dem Aufschluß des Holzes ständig zu; dieser Aufschluß wird für Kernholz bei 90°, für Splintholz bei 70° merklich. Auch die fördernde Wrkg. eines hohen SO₂-Geh. beruht auf dem Aufschluß des Holzes. Ablagerung von CaSO₃ auf dem Holz hemmt die Durchdringung mit Lauge. (Canad. J. Res. 8. 415—28. Mai 1933.) FRIEDEMANN.

Ichiro Sakurada, Theoretische Betrachtung der Kinetik der Cellulosereaktion. Unter der Annahme, daß für die Kinetik heterogener Cellulose rkk. nicht die Geschwindigkeit der chem. Rk., sondern die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend ist, werden die Geschwindigkeitsgleichungen für eine micellare Oberflächenrk. u. für ein Durchreagieren der Micelle abgeleitet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 299 B—303 B. Juni 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: dtsh.]) KRÜGER.

I. Sakurada und Y. Shinoda, Über die Verkupferungsgeschwindigkeit von Cellulosefasern. (Vgl. SAKURADA, vorst. Ref.) Die Gleichung:

$$k \cdot z^m = \arctan [a/(b-a)]^{1/2} - \arctan [(a-x)/(b-x)]^{1/2}$$

(a = verkupferbare Fasermenge in mg-Mol./100 cem; b = Cu-Ausgangskonz. in mg-Mol. 100 cem, x = nach der Zeit z von der Faser aufgenommene Cu-Menge) gibt den Verkupferungsverlauf befriedigend wieder. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 304 B bis 306 B. Juni 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: dtsh.]) KRÜGER.

Ichiro Sakurada und Masao Shojino, Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei der Nitrierung von Cellulosefasern. (Vgl. C. 1933. I. 1542.) Die Annahmen von SAKURADA (vgl. vorst. Ref.) über die Kinetik der Cellulose rkk. stimmen mit den Ergebnissen chem.-analyt. u. röntgenograph. Unters. über den Verlauf der Nitrierung gut überein. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 306 B. Juni 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: dtsh.]) KRÜGER.

Heinrich Lotze, Über die Herstellung und chemische Zusammensetzung des Natrium-cellulosexanthogenats. Vf. diskutiert die vielfachen u. häufig erörterten Fragen über die Bldg. von Alkalicellulose u. von Cellulosexanthogenat einschließlich der Rk. zwischen NaOH u. CS₂ an Hand der zahlreichen Literaturangaben über diesen Gegenstand ohne eigene Verss. (Kunstseide 15. 194—97. 230—34. Juni/Juli 1933.) FAUST.

Hiroshi Sobue, Über die Hydromechanik von Viscose und den Mechanismus der Koagulation der Viscose im Spinnprozeß. III. Theoretische Untersuchung von Viscose-Spinnviscosimetern. (I. u. II. vgl. C. 1933. II. 1807.) Best. von Capillarviscosimetern mit analoger Druckverteilung wie beim Spinnen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 351 B—54 B. Juni 1933. Tokyo, Univ. of Engineering [Orig.: engl.]) KRÜGER.

R. Hünlich, Stickstoffhaltige Kunstseide. Zusammenstellung in der Patentliteratur niedergelegter Vorschläge. (Kunstseide 15. 272—73. Aug. 1933.) SÜVERN.

Katsumoto Atsuki und Ikumi Kagawa, Untersuchungen über das Naßspinnen von Celluloseacetatseide. CaCl₂-u. Glucosefällbäder wirken ähnlich. Die Festigkeit nimmt mit steigender Konz. erheblich zu u. erreicht bei 4-n. CaCl₂-u. 1,5-mol. Glucose-lsg. ein Maximum; die Dehnung geht erst durch ein Minimum u. dann durch ein Maximum, wobei das Festigkeitsmaximum zwischen beiden Punkten zu liegen scheint. Mit steigender Konz. werden Glanz u. Durchsichtigkeit besser, der Querschnitt wird flacher. Effekt des Streckspinnens unerheblich. — Verd. HCl hat dieselbe koagulierende Wrkg. — Wesentlich anders wirken wss. Lsgg. von Quellmitteln für Celluloseacetat (A., ZnCl₂). Die erhaltenen Fäden sind milchig, glanzlos u. unabhängig von der Konz. von rundem Querschnitt. Mit zunehmender Konz. ändert sich die Festigkeit sehr wenig, die Dehnung steigt stark. Effekt des Streckspinnens bedeutend. — CaCl₂, MgCl₂ u. Glucose haben anscheinend dieselbe Koagulationswrkg. — Der Einfluß des Fällbades auf die beim Austritt der Spinnlsg. aus der Düse gebildete feste Außenschicht um den entstehenden

Faden u. deren Bedeutung für die Eigg. des fertigen Fadens werden diskutiert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 342 B—48 B. Juni 1933. Tokyo, Imp. Univ. [Orig.: engl.].) KRÜGER.

F. Seehof, *Tantal als hochwertiger Werkstoff zur Herstellung von Kunstseidenspindüsen*. Ta ist zur Verwendung als Spindüsenmaterial besonders geeignet infolge seiner chem. Beständigkeit gegenüber Säuren u. Basen u. seiner hohen durch geeignete Herstellungsverf. zu erzielenden Festigkeit u. Härte. Ta-Düsen sind den bisher bekannten, aus Edelmetalllegierungen hergestellten Düsen überlegen. (Metallbörse 23. 926—27. 22/7. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

Fritz Hoyer, *Die Eigenschaften und die Prüfung der Cellulosefolien*. (Kunststoffe 23. 154—56. Juli 1933.) HANNS SCHMIDT.

R. Röhm, *Cellon, seine Eigenschaften und seine Verarbeitung*. (Vgl. C. 1933. I. 869.) (Plast. Massen Wiss. Techn. 3. 28—30. 41—45. März 1933.) HANNS SCHMIDT.

E. Richter, *Aufschlußgrad und Qualitätsbestimmung von Sulfittstoffen*. Definition der Qualität von Papier u. von Zellstoff, Aufschlußgrad u. Zellstoffbewertung, Kritik der Methoden zur Best. des Aufschlußgrades. Beziehungen zwischen Chlorverbrauch, Reißfestigkeit u. Falzzahl. Vf. stellt fest: die Festigkeit von ungebleichtem Sulfittstoff hat über 16% mit dem Aufschlußgrad keinerlei Beziehung, unter 16% ist die Festigkeit dem Aufschlußgrad oft umgekehrt proportional. Zwischen den Aufschlußgraden entsprechend 14 u. 16% Chlorkalk steigt das mögliche Festigkeitsmaximum steil an. Daraus erhellt die Notwendigkeit, zwecks Herst. eines möglichst guten Papiers die Eigg. des Zellstoffes genau zu ermitteln. (Wbl. Papierfabrikat. 64. 561—62. 12/8. 1933.) FRIEDEMANN.

K. G. Jonas, H. Kroß und H. Hilz, *Beiträge zur Trocknung von Zellstoffmusterblättern und zur Trockengehaltsbestimmung von Zellstoffen*. Trocknung von Blattmustern auf dem Trockenzyylinder. Trockengehaltsbest. von Zellstoff durch Trocknen der grob zerrissenen Muster in einem mit Siebboden versehenen metallenen Wäge- u. Trockengefäß, das in ein Trocknungsrohr eingesetzt wird. Mit Temp.-Regler wird die Endtemp. auf maximal $103^{\circ} \pm 2^{\circ}$ eingestellt; die Trocknung ist dann bei lufttrocknem Stoff in 20, bei feuchtem in 60 Min. vollendet. (Wbl. Papierfabrikat. 64. 580. 19/8. 1933.) FRIEDEMANN.

K. Dittrich und W. Boos, *Die Siebanalyse von gemahlenem Zellstoff*. Zellstoff wurde auf verschiedene Arten — mit Laboratoriumsholländer u. mit Kugelmühle — auf gleiche Mahlgrade gebracht. Durch *Siebtrennung* wurde der Stoff dann in verschiedene Anteile getrennt. Diese einzelnen Fraktionen wurden auf Papierblätter verarbeitet u. hinsichtlich ihrer Festigkeitseigg. geprüft. Es ergaben sich dabei Unterschiede, die durch die Art des Mahlwerkzeugs bedingt waren. Durch Best. der Nullreißlänge wurde das Wesen dieser Eigg. näher aufgeklärt. Vff. betonen, daß die herkömmliche Einteilung: lang u. rösch, kurz u. rösch, lang u. schmierig, kurz u. schmierig irreführend ist, da nur ein kurzer Stoff — der auch einzelne lange Fasern enthalten kann — schmierig sein kann, während ein langer, schmieriger Stoff nicht denkbar ist, da ja auch kein Mahlwerkzeug die Fasern nur in der Breite ohne Längenverkürzung zermahlen kann. (Papierfabrikant 31. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 425—31. 439—45. 13/8. 1933.) FRIEDEMANN.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zum Avivieren von Textilfasern und -stoffen*, dad. gek., daß die Netz- u. Avivierbäder mit einem Zusatz von *Lecithin* versehen werden. (D. R. P. 579 218 Kl. 8k vom 12/1. 1930, ausg. 22/6. 1933.) BEIERSDORF.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ludwig Y. Christmann**, Jersey City, und **David W. Jayne jr.**, Elizabeth, New Jersey, *Mottenschutzmittel*, welches ein Fettsäuresalz eines Stoffes mit der nebenst. allgemeinen Formel, worin R u. R' Arylgruppen bedeuten, enthält. Z. B. wird verwendet das fett- beispielsweise oleinsäure Salz von Dixylylguanidin, gegebenenfalls in einem organ. Lösungsm. (A. P. 1 915 922 vom 2/3. 1931, ausg. 27/6. 1933.) GRÄGER.

Levis Miller Booth, Plainfield, N. J., *Herstellung von Papierstoff* aus ungewaschenem oder teilweise gewaschenem Stoff, der durch alkal. Kochung erhalten wurde, durch Zusatz von Chlor. (Can. P. 300 663 vom 15/6. 1929, ausg. 3/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: Linn Bradley, Montclair, und Edward P. Mc Keefe, Plattsburgh, N. Y., *Herstellung von Papierstoff und Aufarbeitung der Ablaugen*. Das Faserrohmaterial wird mit einer Kochfl. behandelt, die in der Hauptsache Na_2SO_3 u. daneben eine geringere Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthält. Nach dem Kochen wird die Ablauge zur Trockne gebracht u. in einem Gasstrom abgebrannt, so daß ein großer Teil des Schwefels weggeht. Der Abbrand besteht im wesentlichen aus Na_2CO_3 u. daneben aus Na_2S . Er wird in W. gel. u. mit gebranntem Kalk behandelt. Die Lsg. enthält NaOH u. daneben Na_2S . Nach dem Abtrennen des Schlammes wird die Lsg. zum Kochen von Cellulosematerial benutzt. Die dabei anfallende Ablauge wird wieder eingetrocknet u. abgebrannt, u. zwar wieder in Ggw. eines h. Gasstromes, wobei ein Teil des Schwefels entfernt wird. Der Rückstand besteht aus Na_2CO_3 u. etwas Na_2S . Er wird mit W. aufgenommen, u. die Lsg. wird mit SO_2 behandelt. Die erhaltene Fl. enthält Na_2SO_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. wird wieder zum Zellstoffkochen benutzt. Vgl. A. P. 1896038; C. 1933. I. 3385. (Can. P. 301 642 vom 15/6. 1927, ausg. 1/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Raffold Process Corp., Massach., übert. von: Harold Robert Rafton und Arthur Minard Brooks, Andover, Massach., *Herstellung von Papier*, das mit alkal. Mitteln, z. B. mit CaCO_3 u. Mg(OH)_2 , gefüllt ist. Der Füllstoff wird zusammen mit Leim u. einem Leimfällmittel dem Stoff vor der Herst. der Papierbahn zugesetzt. Event. wird das Füllmittel, z. B. CaCO_3 , dem Stoff auf dem Sieb nach dem Herstellen der Papierbahn zugesetzt. Gleichzeitig mit dem Füllstoff kann auch noch eine Kautschukdispersion zugegeben werden. (A. P. 1 914 526 vom 1/5. 1931, ausg. 20/6. 1933. A. P. 1 914 527 vom 4/5. 1931, ausg. 20/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

Riegel Paper Corp., Riegelsville, N. J., übert. von: George L. Bidwell, *Herstellung von Pergamypapier* aus stark gelatiniertem Fasermaterial, das auf der Fourdriniermaschine zu einer Bahn verarbeitet wird. Vor dem Trocknen wird die Bahn imprägniert mit einer Lsg. von 20—40% Glucose, 20—35% eines Plastizierungsmittels, wie Glycerin, Glykol, MgCl_2 oder ZnCl_2 , 2—5% Na_2SiO_3 u. der Rest ist W. Event. wird das Papier auf einem Superkalender mit einer 2—5%ig. Na_2SiO_3 -Lsg. behandelt u. anschließend mit hochschmelzendem Wachs überzogen. (A. P. 1 914 798 vom 10/5. 1932, ausg. 20/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

Canada Power & Paper Corp., Montreal, übert. von: Herbert O. Keay und Lambert David Tatley, Quebec, *Herstellung von Pappe* aus mehreren Faserstoffschichten, deren Oberflächen mit einem Bindemittel aus Cascin, Kalkhydrat u. einem Füllmittel überzogen sind. Die Schichten werden zusammengepreßt. (Can. P. 301 645 vom 15/12. 1928, ausg. 1/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Mineralite Corp., Philadelphia, Pennsylv., übert. von: Isidor Kitsee und R. W. Brown, Philadelphia, *Herstellung von feuerfester Pappe*. Papierstoff, z. B. Holzschliff, wird mit einer 10%ig. NaOH bei 120—150° F getränkt u. von der überschüssigen Lauge befreit. Die M. wird in einem Holländer mit W. angerührt, worauf 50—90% Asbestfaser, auf den Trockenstoff berechnet, zugesetzt werden. Die M. wird zu einer gleichmäßigen Suspension verrührt, wobei diese alkal. gehalten wird. Nach dem Verteilen auf einem Sieb, wobei die überschüssige Fl. von dem Fasermaterial entfernt wird, wird das erhaltene Prod. zu Pappe gepreßt. (A. P. 1 910 489 vom 27/1. 1932, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

Gösta Paul Genberg, Edmundston, Canada, *Bleichen von Zellstoff*. Der ungebleichte Stoff wird mit der Bleichlsg. verrührt, u. gegen Ende der Bleiche wird ein Alkali zugesetzt u. gekocht. Vgl. Can. P. 297 196; C. 1933. I. 1871. (Can. P. 301 097 vom 20/7. 1929, ausg. 17/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Omar S. Egan, Port Edwards, Wisconsin, *Bleichen von Sulfatzellstoff mit einer zum vollständigen Bleichen nicht ausreichenden Menge (etwa 50 bis 80%) Hypochlorit*, worauf mit W. gewaschen u. alkal. nachgebleicht wird. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 u. SO_2 wird der Stoff gewaschen. (Can. P. 300 674 vom 15/2. 1929, ausg. 3/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Viscosespinnlösungen*, dad. gek., daß eine Viscose mit einem Cellulosegeh. von höchstens 6%, die einen Überschuß an Schwefelkohlenstoff enthält, benutzt wird, wobei als n. CS_2 -Geh. eine Menge von ungefähr 45% CS_2 , auf die vorhandene α -Cellulose berechnet, betrachtet wird. (Schwz. P. 160 726 vom 11/7. 1931, ausg. 1/6. 1933. Holl. Prior. 14/7. 1930.) ENGEROFF.

staub im Nebengenerator nach Vorbehandlung der Vergasungsmittel (regenerativ oder rekuperative Überhitzung des Dampfes, Vortrocknung des Brennstaubes durch partielle Eigenverbrennung mit Luft oder mit O₂ u. Wasserdampf). Vorteile der zweistufigen Staubvergasung. Kombination der restlosen Braunkohlenbrikettvergasung mit Staubvergasung des Flugkokes. Analoge Kombination bei Brikettentgasung mit dem gemahlenden Überschußkoks. (Feuerungstechn. 21. 87—89. 100—02. 15/7. 1933. Oslo, Norwegen.)

SCHUSTER.

Camillo Giordani, *Intensivkühlung von Gas*. Vergleichende Betriebsdaten verschiedener Gasanstalten über die Reinigung des Gases durch Intensivkühlung. (Acqua e Gas 22. 113—22. April 1933.)

CONSOLATI.

C. O. Schobel, *Verwendung von Roherzen zur Trockenreinigung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 641 ref. Arbeit. (Amer. Gas J. 138. No. 6. 31—32. Juni 1933. Baltimore.)

SCHUSTER.

Albert Rossberg, *Fortschrittliche Aufbereitung der Gasreinigungsmasse*. Stellungnahme zu der C. 1932. II. 3036 ref. Arbeit von BAUMANN mit besonderem Hinweis auf die Verwendung des „Vau-Es-Ka-Aufbereitters“. (Gas- u. Wasserfach 76. 584. 29/7. 1933.)

SCHUSTER.

R. K. Fischer, *Destillations- und Fraktionieranlagen*. Fortschrittsbericht an Hand von Abbildungen u. zahlreicher Literatur. (J. Instn. Petrol. Technologists 19. 529—38. Juni 1933.)

K. O. MÜLLER.

T. B. Leech, *Ein Gesamtvergleich verschiedener Fraktioniermethoden*. An Hand von schemat. Zeichnungen von Fraktioniertürmen (Schnittbereich 125° F) verschiedener Bauarten bespricht Vf. die Vor- u. Nachteile einer jeden Apparatur unter besonderer Berücksichtigung der Wärmebilanz, des Rücklaufes u. der sauberen Fraktionierung. (Petrol. Engr. 4. Nr. 10. 13—16. Juni 1933.)

K. O. MÜLLER.

I. B. Dick, *Laboratoriums-crackoffen für schwere Öle und Gasöle*. (Amer. Gas J. 138. No. 6. 32—34. Juni 1933. New York.)

SCHUSTER.

K. P. Lichuschin und A. N. Day-Karchanowa, *Gewinnung von Sulfonsäuren (Kontakspaltern) durch Sulfonieren von Leichtöledestillaten*. Verss. zur Gewinnung von Fettpaltern (Kontakspaltern), ausgehend von Kerosindestillaten. Es wurden Spalter gleicher Wrkg. erhalten, wie Vaselinkontakte. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 12. Nr. 11. 67—74. 1932.)

SCHÖNFELD.

C. M. Walter, *Stadtgas für schnellaufende Verbrennungsmotoren*. Vergleich der Brenneigg. von Stadtgas u. fl. Brennstoffen. Ergebnisse prakt. Verss. mit Motoren für fl. Brennstoffe bei Verwendung von Stadtgas ohne u. mit Anpassung der Maschinen an dieses. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 147. 53—55. 14/7. 1933.)

SCHUSTER.

—, *Die Überwachung der Heiz- und Treiböle auf ihren Zündwert*. Es wird die Best. des Zündwertes in dem von JENTSCH entwickelten Gerät besprochen. Einzelheiten im Original. Tabellarisch ist das Verh. von Stein- und Braunkohlenteerölen bzw. der aus diesen aufbereiteten Heiz- und Treiböle angegeben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 30. 173—75. März 1933.)

K. O. MÜLLER.

G. Meyerheim und C. Walther, *Isolieröle*. Richtigstellung von Prüfvorschriften, die in der Neuauflage von BERL-LUNGE, 8. Aufl., Bd. 4, S. 790, der Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden angegeben sind. (Chemiker-Ztg. 57. 545. 12/7. 1933.)

K. O. M.

S. Kyropoulos, *Schmierung und Schmiermittel*. Zusammenfassende Angaben über die verschiedenen Arten der Schmierung u. die chem. Natur der Schmiermittel. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Tekniki] 1932. Nr. 11. 57—59.)

SCHÖNFELD.

L. S. Leibenson, *Über die hydrodynamische Theorie der Schmierung*. Nach STANTON (C. 1926. II. 606) füllt das Schmieröl unter gewissen Bedingungen nur einen Teil des Raumes zwischen Zapfen u. Lager. Die Ursache dürfte darin liegen, daß die Bewegung des Öles im engen Kanal zwischen Zapfen u. Lager sehr ähnlich ist der Laminarbewegung im auseinandergelagerten Kanal (Diffusor) u. zusammengehenden Kanal (Kollektor). Bei der Bewegung des Öles im Diffusor findet unter bestimmten Bedingungen ein Abreißen des Öles von den Wänden u. die Möglichkeit der umgekehrten Strömung statt. Ebenso besteht Analogie zur Strömung in der Laminargrenzschicht von L. PRANTL. Für das Zustandekommen des Abrisses werden Formeln angeführt. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 1932. 250—51.)

SCHÖNFELD.

—, *Oxydationsfestigkeit von Schmierölen*. Es wird eine neue Methode zur schnellen künstlichen Alterung von Mineralölen beschrieben, die darin besteht, daß statt O₂ u. langer Erhitzungsdauer auf 100—120° Perhydrol (30%ig. H₂O₂) zugesetzt u. so lange

erhitzt wird, bis keine Schaumbldg. mehr auftritt. Zu schnelles Erhitzen, sowie Zugabe von H₂O kann Explosion hervorrufen. Bei dieser Methode sollen alle Bestandteile des Öles erfaßt werden, die zur Oxydation neigen. Die dann durch Titration des gealterten Öles gefundene S.Z. gibt gegenüber der S.Z. des Neuöles das Maß für die Oxydationsfestigkeit des Öles an. Vegetabile Öle werden nach dieser Behandlung zu einer teigigen, knetbaren M., bei besonders oxydationsfesten Mineralölen (Turbinölen) soll die S.Z. höchstens auf 0,3 steigen. Autoöle können eine S.Z. von 1—2 erreichen, ohne unbrauchbar zu sein. (Automobiltechn. Z. 36. 367. 25/7. 1933.) K. O. MÜLLER.

L. G. Sherdewa, *Schmieröle, erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Crackdestillate*. Vorl. Mitt. Verss. zur Herst. von Schmierölen aus den Crackdestillaten (Fraktion 150—260°) von Paraffinen, durch Behandeln mit AlCl₃. Es gelang, hochwertige Motoröle herzustellen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoo Chosjaistwo] 1932. 236—42.) SCHÖNFELD.

B. Rybak, *Zur Verminderung des Ätznatronverbrauches bei der Reinigung von Schmierölen*. Verss. zur Einsparung des NaOH-Verbrauchs zur Neutralisation der H₂SO₄-raffinierten Öle durch vorangehendes Auswaschen mit Salzwasser oder h. W. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoo Chosjaistwo] 11. Nr. 8/9. 55—59. 1932.) SCHÖNFELD.

Y. Ōshima, Y. Fukuda und K. Miyana, *Studien über freien Kohlenstoff im Pech*. I. *Darstellung von freiem Kohlenstoff*. Der freie Kohlenstoff wurde durch Extraktion des Peches mit Pyridin u. anschließend mit Bzl. gewonnen. Die Ausbeuten an freiem C waren bei Hochtemperaturteerpech 31,34, 21,83%, bei Tieftemperaturteerpech 15,97%, bei Petroleumpech 29,75%. Das Tieftemperaturteerpech enthielt im Gegensatz zu den übrigen nur 0,98% in Pyridin Unlösliches. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 249 B. April 1933. Japan, Department of Applied Chemistry Faculty of Engencering Imp. Univ. [Orig.: engl.]) J. SCHMIDT.

H. Suida und G. Uiberreiter, *Über den Zerfall von Straßenbauemulsionen in Berührung mit österreichischen Straßenbaugesteinen*. Vff. stellten den Zerfallswert verschiedener Emulsionen österreich. Herkunft mit einer großen Anzahl österreich. Gesteinsarten fest. Die Emulsionen untereinander bei ein u. demselben Gestein u. jede einzelne Emulsion bei verschiedenen Gesteinen verhalten sich völlig verschieden. Auf diese Weise kann festgestellt werden, ob eine Emulsion für einen ganz bestimmten Fall sich für Oberflächenbehandlung oder für Mischverf. eignet, je nach der Höhe des Zerfallswertes. Teeremulsionen sind meistens sehr gesteinsstabil, wohl infolge des hohen Emulgatorgehalt. — Aus dem Verh. einer Emulsion zu einem Gestein kann niemals auf das Verh. dieses Gesteins zu anderen Emulsionen geschlossen werden. Auch sind die Emulsionen ein- u. derselben Fabrikationsmarke oft untereinander verschieden; das Alter der Emulsion spielt hierbei eine große Rolle. Bei w. u. trockenem Wetter wird das Verh. einer Emulsion weitgehend durch die Oberflächenverdunstung des W. beherrscht, während bei feuchter u. kühler Witterung durch den Zerfallswert eine eindeutige Charakteristik für die Emulsion gegeben ist. (Petroleum 29. No. 29. 1—6. 22/7. 1933. Wien, Techn. Hochsch.) CONSOLATI.

Albrecht von Skopnik, *Straßenbauten mit deutschem Asphaltbitumen in Form einer Dispersion*. Verss. im Laboratorium u. in der Praxis haben bewiesen, daß bei n. Arbeitsweise der höhere Paraffingeh. des deutschen Bitumens keine ungünstigen Auswirkungen nach Überwinterung auf die Beschaffenheit der Straße hatte. Der Bau der Versuchsstrecke hat bewiesen, daß man mit deutschem Bitumen mit n. physikal. Eigg., selbst wenn sie einen etwas höheren Paraffingeh. aufweisen, einwandfreie Straßen auf k. Wege bauen kann. Voraussetzung ist natürlich eine gute Präparierung, wie es die Dispersion darstellt, die Verwendung eines gesunden Steinmaterials u. geeignete Baukonstruktion. Unterschiede zwischen mexikan. u. paraffinhaltigem (5%) deutschem Bitumen waren nicht zu beobachten. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 33. 557—60. 9/8. 1933.) CONSOLATI.

H. A. J. Pieters und H. Koopmans, *Das Interferometer als Hilfsmittel bei der Betriebskontrolle*. Die Adsorption des Bzl. mit Norit oder Silicagel aus Leuchtgas zwecks quantitativer Best. mittels des Interferometers liefert besonders bei geringen Konz. unrichtige Ergebnisse, weil die beiden Stoffe auch andere Gasbestandteile adsorbieren. In Luft kann jedoch der Bzl.-Geh. auf diese Weise rasch u. genau bestimmt werden. Paraffinöl ist als Absorptionsmittel ungeeignet, weil es nicht quantitativ absorbiert. H₂S läßt sich mit Cadmiumchloridlsg. als Absorptionsmittel interferometr. bestimmen. (Chem. Weekbl. 30. 516—18. 15/7. 1933. Treebeek.) SCHUSTER.

H. A. J. Pieters, *Bestimmung des Ölgehaltes von Rohnaphthalin*. Ermittlung des Ölgeh. aus dem F. des Naphthalin-Ölgemisches. (Chem. Weekbl. **30**. 520. 15/7. 1933. Treebeck.)

SCHUSTER.

D. M. Wilson, *Schnelle und genaue Analyse von bituminösem Material*. (Vgl. C. 1938. I. 551.) Vf. schlägt die Verwendung von h. *Perchloräthylen* als Lösungsm. vor. Die bituminöse Lsg. wird dann mit Hilfe von Vakuum durch einen Kieselgurfilter nach der BERKEFELD-Bauart gesaugt. Genaue Arbeitsweise u. Vers.-Resultate sind angegeben. Zur Rückgewinnung des Lösungsm. u. zur Verhinderung der Ölverdünnung in der Vakuumpumpe werden zwischen diese u. der Vers.-Apparatur a-Kohle-Absorptionstürme eingebaut. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 579—81. 14/7. 1933.)

K. O. MÜLLER.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Durchführung von Gasreaktionen*. Zur Durchführung von Gasrkk., insbesondere bei erhöhtem oder vermindertem Druck, gegebenenfalls unter Anwendung von Katalysatoren, wird ein Rk.-Raum mit regenerativer Heizung benutzt, der in mehrere gasundurchlässige, z. B. röhrenförmige Elemente aufgeteilt ist, die in einem Abstand von der Temp.-Zone, z. B. durch elast. Verbindungselemente an einem Sammelraum gasdicht angeschlossen sind. Die Röhren bestehen z. B. aus hochfeuerfestem, keram. Material. Sie können auch an der Gaseintrittsseite elast. mit den Gaszuführungen u. an der Gasaustrittsseite durch Stopfbüchsen u. dgl. mit dem Abführungsrohr verbunden sein. Es soll z. B. Methan in höhere KW-stoffe, z. B. *Acetylen*, umgewandelt werden. (F. P. **745 421** vom 9/11. 1932, ausg. 10/5. 1933. D. Priorr. 11/11. 1931, 13/2. u. 23/8. 1932.)

HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Zorn**, Ludwigshafen a. Rh., und **Friedrich Vogel**, Mannheim), *Verfahren zur Umwandlung hochsiedender Kohlenwasserstoffe* in niedriger sd., durch Druckhydrierung unter Verwendung fein verteilter, die Metalle der 6. Gruppe des period. Systems enthaltender Katalysatoren, dad. gek., daß man den umzuwandelnden Stoffen die Carbonylverb. der Metalle der 6. Gruppe des period. Systems für sich allein oder in Mischung miteinander oder mit den Carbonylverb. der Metalle der 8. Gruppe des period. Systems zusetzt. — Man löst z. B. *Molybdän-carbonyl* oder *Wolfram-carbonyl* in dem zu hydrierenden Öl u. unterwirft es der Druckhydrierung bei etwa 450° u. unter 200 at Druck. (D. R. P. **579 565** Kl. 12o vom 26/4. 1930, ausg. 29/6. 1933.)

DERSEN.

Standard-I. G. Co., übert. von **Anderson W. Ralston** und **James R. Wright**, Baton Rouge, V. St. A., *Reaktivierung von Hydrierungskatalysatoren*. Zur Entfernung von aufgenommenen Halogenverb. aus Katalysatoren, die die Elemente der 6. Gruppe, besonders *Mo*, enthalten, läßt man gasförmige Stoffe, die mit Halogen flüchtige Verb. bilden, z. B. W.-Dampf + H₂, oder CO + H₂, oder SO₂ + H₂, gegebenenfalls unter Zusatz von H₂S, bei Temp. zwischen 500 u. 1000° F einwirken. (A. P. **1 915 618** vom 2/6. 1931, ausg. 27/6. 1933.)

DERSEN.

Standard Oil Co., V. St. A., *Polymerisation von Olefinen zu flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Man behandelt Olefine, CH₄ u. H₂ enthaltende Gasgemische, z. B. *Crack-abgase* oder therm. gespaltene Natur- oder Erdgas, mit bei der nachfolgenden Erhitzungstemp. stabilen Lösungsm., wie *Diphenyl*, Waschölen oder zum Klopfen neigenden *Benzinfraktionen* unter Drucken von 7—70 at, so daß die Olefine gel. werden, CH₄ u. H₂ aber ungel. bleiben. Man erhitzt die Lsg. dann unter Drucken von 35 bis 210 at auf Temp. von 370—650°, wodurch die Olefine in fl. Prodd. übergeführt werden. Darauf trennt man das abgekühlte Prod. durch Dest. in Leichtöle, Rückstandsöl u. nicht kondensierbare Gase, die in das Rk.-System zurückgeführt werden. Bei der Verwendung von klopfendem Bzn. als fl. Medium gewinnt man direkt ein klopfestes Bzn. Bei der Benutzung von im wesentlichen aus CH₄ bestehenden Ausgangsgasen erhitzt man letztere vor der Rk. auf Temp. von 760—870° u. Drucken bis zu 14 at, um den größten Teil des CH₄ in H₂ u. Olefine umzuwandeln. (F. P. **746 265** vom 23/11. 1932, ausg. 26/5. 1933. A. Prior. 25/11. 1931.)

DERSEN.

Universal Oil Products Co., V. St. A., *Verhinderung der Harzbildung in Motortreibmitteln*. Man setzt dem *Benzin*, besonders *Crackdest.*, eine geringe Menge eines *Holzteeöles*, das von 240—280° sd., zu. Man verwendet besonders solche Öle, die durch trockene Dest. von Hartholz gewonnen wurden. (F. P. **746 562** vom 29/11. 1932, ausg. 1/6. 1933. A. Priorr. 18/12. 1931 u. 11/3. 1932.)

DERSEN.

Willis A. Boughton, Cambridge, Massachusetts, *Anorganisches Schmiermittel*, bestehend aus Phosphor- bzw. Metaphosphor- u. Borsäure oder aus einer wss. Lsg.

von Alkaliphosphaten bzw. Metaphosphorsäure u. Boraten. (A. P. 1 917 089 vom 28/6. 1930, ausg. 4/7. 1933.) RICHTER.

Standard Oil Development Co., Linden, New Jersey, *Schmieröl*, gek. durch einen Geh. an zugesetzten harzartigen Prodd., die aus Crackrückständen durch Extraktion unter Abtrennung der Asphaltene erhalten wurden. (D. R. P. 582 173 Kl. 23c vom 16/11. 1932, ausg. 10/8. 1933. A. Prior. 16/11. 1931.) RICHTER.

Primo Perucca, Italien, *Herstellung von Schmierölen*. Man erhitzt von *Oxyfellsäuren* abgeleitete Öle in Ggw. von polymerisierend wirkenden Katalysatoren, wie Verb. der Elemente der 3., 4. u. 8. Gruppe, z. B. *Hydrosilicaten*, anderen *Aluminiumsalzen* oder *akt. Kohle* gegebenenfalls unter Druck auf Temp. unter 270° etwa 1 Stde. Das so behandelte Öl wird darauf mit veresternd wirkenden Katalysatoren, z. B. organ. Äthersalzen, u. *mehrwertigen Alkoholen* im Vakuum von etwa 20 mm Hg auf Temp. bis 270° erhitzt. Man geht z. B. von *Ricinusöl* aus. Man erhält ein in Mineralölen l. Prod., das mit Mineralölen zur Herst. von Schmierölen vermischt werden soll. (F. P. 747 016 vom 7/12. 1932, ausg. 9/6. 1933. D. Prior. 28/12. 1931.) DERSIN.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schmierölen* durch Extraktion von rohen Schmierölen mit fl. *Schwefeldioxyd* in Ggw. von in dem fl. *Schwefeldioxyd* l. organ. Stoffen, dad. gek., daß die Extraktion der rohen Schmieröle erfolgt, nachdem dem zu verwendenden fl. *Schwefeldioxyd* geringe Mengen eines mit fl. *Schwefeldioxyd* bei der Verarbeitung von leichten Dest. des Erdöles erhaltenen Extraktes zugesetzt werden. — Durch den Zusatz wird die Ausbeute an Raffinat kaum verringert, sein Viscositätsindex aber in erheblichem Maße erhöht. (D. R. P. 580 875 Kl. 23b vom 6/11. 1931, ausg. 17/7. 1933.) DERSIN.

Baldwin Vale, San Francisco, übert. von: **Frederick A. Kormann**, Glendale, und **John A. Milliff**, Compton, California, *Herstellung fester Schmiermittel*. Schmieröle werden mit Nitronaphthalin vermischt, bis zur Auflösung des letzteren erhitzt u. dann unter Kühlung mit einer Lsg. von Kautschuk in Toluol versetzt. (A. P. 1 918 403 vom 15/12. 1928, ausg. 18/7. 1933.) RICHTER.

Dow Chemical Co., übert. von: **John J. Grebe** und **Sylvia M. Stoesser**, Midland, V. St. A., *Herstellung von synthetischen Schmiermitteln*. *Diphenyloxyd* wird in Ggw. von Katalysatoren, zweckmäßig einem Gemisch von Al₂O₃ u. CuO, auf 400 bis 800°, am besten auf 700°, unter Druck erhitzt. Man erhält neben 5% gasförmiger bzw. niedrigsd. Stoffe u. 20% teerer Bestandteile 75% eines Öls vom Kp.₆₋₁₀ 200 bis 350° u. der D.₂₅ 1,12—1,21, das den hochsd. KW-stoffen des Erdöls ähnelt u. als *Schmiermittel* verwendbar ist. (A. P. 1 905 850 vom 25/4. 1930, ausg. 25/4. 1933.) NOUVEL.

Standard Oil Development Co., übert. von: **George M. Maverick** und **George L. Matheson**, Elizabeth, New Jersey, *Reinigung gebrauchter Schmieröle*. Die Schmieröle werden durch geschmolzene mineral. Prodd. mit faseriger Struktur filtriert, die, wie z. B. Kuppelofenschlacke alkal. Bestandteile enthalten, so daß gleichzeitig die Neutralisation der Öle erfolgt. (A. P. 1 914 999 vom 10/3. 1932, ausg. 20/6. 1933.) RI.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **Frederick W. Sullivan** jr. und **Chester E. Adams**, Hammond, Indiana, *Entparaffinieren von Schmierölen*. Die Schmieröle werden mit einem Lösungsm., z. B. Bzl., u. einem mit den Ölen nicht mischbaren Monocarbonsäureester, wie Methyl- u. Äthylformiat oder Methyl- u. Äthylcarbonat, versetzt, gekühlt u. gegebenenfalls nach Zusatz von Absorptionsmitteln filtriert. (A. P. 1 917 910 vom 24/6. 1930, ausg. 11/7. 1933.) RICHTER.

Soc. Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, Frankreich, *Regenerierung gebrauchter Schmier- und Transformatorenöle*. Die Öle werden bei erhöhtem Druck u. etwa 300—500° mit H₂ in Ggw. von Katalysatoren behandelt. (F. P. 746 041 vom 10/2. 1932, ausg. 20/5. 1933.) RICHTER.

[russ.] **G. S. Petrow**, Oxydation von Naphthaölen zur Gewinnung von Fettsäuren. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (26 S.)

Karl Scheuermann, Aus der Praxis der Kaltasphaltierungen. Berlin: Allg. Industrie-Verl. 1933. (78 S.) 8°. nn M. 4.80.

[russ.] **Georgi Leontjewitsch Stadnikow**, Der Ursprung der Kohlen und des Erdöles. Chemie der Umwandlung organ. Verb. im Laufe der geolog. Periode. 2. erg. u. umgearb. Aufl. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (223 S.) Rbl. 5.—

Richard Wilhelm, Neue Wege für den Aufbau von Asphalt- und Teerdecken. Berlin: Allg. Industrie-Verl. 1933. (45 S.) gr. 8°. = Mitteilungen d. Versuchsanstalt f. Straßenbau, Techn. Hochschule Stuttgart. H. 7. nn M. 3.60.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

A. Schmidt, *Über die Detonation der Sprengstoffe. Kritische Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von W. Friederich.* (Vgl. C. 1933. I. 3853.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 209—13. Juli 1933.) F. BECKER.

W. Friederich, *Über die Detonation der Sprengstoffe. Zu den kritischen Bemerkungen von A. Schmidt zu meiner gleichnamigen Arbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 213—15. Juli 1933.) F. BECKER.

Heinrich Lares, *Zur Frage der genaueren Berechnung bergmännischer Sprengladungen.* Eisenerz. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 105—09. 181—84. 206—09. 250—53. Aug. 1933.) F. BECKER.

E. T. Lawrence, *Oxyliquitsprengstoffe. Ihre Entwicklung und Benutzung im Bergbau.* Angaben über die fabrikmäßige Herst. von fl. O₂, seine Verarbeitung zu Oxyliquitsprengstoffen, deren Eigg. u. Verwendungsweise unter besonderer Berücksichtigung der cellulosehaltigen „Weberlox“-Patrone. (Iron Coal Trades Rev. 127. 202—04. 11/8. 1933.) F. BECKER.

Soc. An. des Anciens Établissements Skoda à Pilsen, Tschechoslowakei, *Herstellung von Sprengladungen.* Zum Referat über F. P. 718843; C. 1932. II. 1402 wird noch nachgetragen, daß das dort beschriebene Verf. mit Vorteil auch für andere Explosivstoffe von großer Schlagempfindlichkeit u. einem F. oberhalb 100° als Pentaerythrittrinitrat, wie *Trimethyletrinitramin* Anwendung finden kann. Die Prodd. sollen als Sprengladungen in *Haubitzengranaten* verwendet werden. (F. P. 41 831 vom 29/4. 1932, ausg. 21/4. 1933. Tschech. Prior. 17/12. 1931. Zus. zu F. P. 718 843; C. 1932. II. 1402.) EBEN.

Les Petits-Fils de François de Wendel & Cie., Frankreich, *Kohlensäure-sprengpatrone.* Es wird eine mit fester CO₂ geladene Sicherheitspatrone, die in schlagwetter- u. staubreichen Kohlenzechen, sowie in Kalibergwerken verwendet werden kann, beschrieben. Infolge der Verwendung fester CO₂ herrscht kein Druck in der Patrone, so daß die Hülse aus Papier oder Asbestpappe bestehen kann. Die Explosion wird durch einen elektr. Widerstand oder durch eine Detonationszündschnur ausgelöst, wobei mit oder ohne Zündsatz gearbeitet werden kann. Der Transport der Patronen geschieht in wärmeisolierenden Gefäßen üblicher Bauart. Dazu 6 Abbildungen. (F. P. 745 435 vom 9/11. 1932, ausg. 10/5. 1933.) EBEN.

Johannes Fritzsche, Wiener Neustadt, *Sicherheitszündschnur.* Als Ladung von Sicherheitszündschnüren wird Schwarzpulver verwendet, welches entweder durch Zusatz schlackenbildender Stoffe oder durch Weglassung des S oder durch beides weniger explosiv gemacht worden ist. Die Holzkohle- u. Salpeterleichen der Pulvermischung liegen zweckmäßig lose nebeneinander. Auch ist die Ladung der Zündschnur zweckmäßig noch mit einer Papierhülle innerhalb der Garnumwicklung versehen u. hat zweckmäßig ein Schüttgewicht unter 1. — Z. B. besteht ein solcher Zündsatz aus ca. 37 Teilen *Meilerholzkohle*, 69 Teilen KNO₃, 5 Teilen S u. 10 Teilen KCl oder aus 59% KNO₃, 30% Holzkohle u. 11% BaSO₄. Dazu noch eine Abbildung der Konstruktion einer solchen Zündschnur. (Oe. P. 134 271 vom 18/1. 1928, ausg. 25/7. 1933.) EBEN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Stanley Hector Lucas**, Birmingham, *Leuchtmasse für Leuchtspurpatronen.* Bei Leuchtmassen, die aus feingepulverten pyrophoren Metallen, wie Mg, Al oder Zr u. einem Oxydationsmittel bestehen, wird als letzteres an Stelle des bisher gebräuchlichen KClO₃, Ba(NO₃)₂, KNO₃ oder BaO₂, Bi₂O₃ oder Na-Bismutat oder ein Gemisch beider verwendet. Eine solche Leuchtmasse ist luftbeständig u. kann auch als *Blitzlichtpulver* verwendet werden. Zur Herst. von beim Schuß leuchtenden Körpern in *Schrotpatronen* wird z. B. eine Mischung von 2 Teilen Mg-Pulver u. 3 Teilen Bi₂O₃ in eine wasserdichte Kapsel gepreßt, deren offenes Ende mit einer Metallfolie wasserdicht verschlossen ist. (E. P. 391 195 vom 21/10. 1931, ausg. 18/5. 1933.) EBEN.

Hanseatische Apparatebau-Ges. vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., Kiel, *Verfahren zum Versprühen von flüssigen Nebelmitteln aus Nebelsprüheräten* durch äußere Zufuhr von Wärme, dad. gek., daß als Heizmasse eine unter Nebelentw. abbrennende M. (z. B. Zn, ZnO, chlorierte KW-stoffe usw.) verwendet wird. Zweckmäßig werden für die Heizmasse u. für die Nebelfl. Chemikalien verwendet, welche sich beim Abbrennen u. Versprühen gegenseitig physikal., z. B. zur Erzielung einer Mischfarbe, oder chem., z. B. durch Neutralisation, beeinflussen. Zur Durchführung des Verf.

wird eine Vorr. verwendet, die aus einem Behälter zur Aufnahme der Nebelfl. mit einer Ausbuchtung für die das Strahlrohr umschließende Heizmasse, die durch einen Deckel mit darin vorgesehenen Öffnungen abgeschlossen werden kann, besteht. — Z. B. kann die ClSO_3H als Nebelfl., die einen weißen Rauch erzeugt, mit dem infolge Naphthalinzusatz schwarzen Rauch der Heizmasse eine graue Mischfarbe erzeugen. Oder der saure ClSO_3H -Nebel wird durch den alkal. Nebel der Heizmasse, der zu diesem Zweck $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugegeben wird, neutralisiert. Dazu 1 Abb. der Vorr. (D. R. P. 581 295 Kl. 78d vom 20/3. 1932, ausg. 25/7. 1933.) EBEN.

[russ.] Wassili Andrejewitsch Assonow, Die Anwendung von Sprengmaterialien im Bergbau und die Schutztechnik der Sprengarbeiten. Moskau-Leningrad-Nowossibirsk: Gornoje Isd. 1933. (304 S.) Rbl. 5.50.

[russ.] Nikolai Alexandrowitsch Soschestwenski, Toxikologie der giftigen Kampfgase. Moskau-Leningrad: Sselchosgis 1933. (355 S.) Rbl. 4.50.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Aug. C. Orthmann, *Wasserversorgung für Gerbereien*. (Vgl. C. 1933. II. 1630.) Zum Weichen u. Enthaaren der Häute kann hartes (bis zu 28,7° Gesamthärte, unter 1,7 mg/l Fe), aber k. W. (unter 15,5°), für alle anderen Stufen der Fabrikation, einschließlich Herst. von Gerbextrakten muß kalkarmes W. (unter 7,6° Gesamthärte, unter 7,1° Carbonathärte, unter 1,7 mg/l Fe) verwendet werden. Die Versorgung aus 2 Quellen, Grund- u. Oberflächenwasser, ist oft vorteilhaft. Für die Aufbereitung des W. ist das Kalk-Soda verf. (OH-Überschuß unter 8,5 mg/l CaCO_3) oder das Zeolithverf. geeignet, letztes ausschließlich der Verwendung des W. für das Färben. Bedeutung des W. für das richtige Auswaschen vor dem Färben, Wichtigkeit der pH-Kontrolle; der Gesamtwasserverbrauch beträgt ca. 127 l je kg Leder. (Water Works Sewerage 80. 163—65. Mai 1933. Milwaukee, Wis.) MANZ.

M. P. Balfe und H. Phillips, *Die Korrosion der Metalle durch Gerbbrühen*. IV. Die Korrosion von teilweise untergetauchten Metallen bei Bewegung derselben. (III. vgl. C. 1932. II. 3044.) Um den Angriff der Atmosphäre auf die untersuchten Metalle zu begünstigen, wurden sie in die Gerbbrühen nur teilweise eingetaucht. Algorbillabrühen verursachten überhaupt keine Korrosion, gegen Kastanien- u. Mimosableichextrakt waren Fe u. Stahl völlig u. Si-Fe etwas weniger widerstandsfähig. Die Korrosion von Al-Bronze war geringer als die der Cu-Legierungen Messing, „Batterium“ u. P-Bronze, u. von Ni u. Monelmetall. Während sich alle diese Stoffe gegen die beiden genannten Extrakte meist gleichartig verhalten, ist Cu ihnen in Berührung mit Kastanienextrakt überlegen, aber in Berührung mit Bleichextrakt unterlegen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 448—59. Aug. 1933.) SELIGSBERGER.

Leopold Pollak, *Die häufigsten Fehler im Extraktionsbetrieb der Gerbereien*. Vf. gibt folgende Hinweise: 1. Störung des Gegenstromprinzips. Das Gegenstromprinzip ist die Grundlage jeder systemat. Extraktion. In vielen Betrieben wird die stärkste Brühe mehrere Male hintereinander vom besten Extraktionsgefäß abgezogen. Durch diese Arbeitsweise werden die aufeinander eingestellten Konz. des Extraktionsganges vollständig verschoben. 2. Gemischtes Extraktionsgut. Das Wirtschaftlichste ist, die Gerbstoffe getrennt auszulagen u. die so gewonnenen verd. Lsgg. im Vakuumverdampfer zu konz., da die höher konz. Lsgg. viel haltbarer sind. Bei Nichtvorhandensein von Vakuumapp. gibt man zuerst das Gerbmateriel mit dem niedrigsten Gerbstoffgeh. in den Bottich, pumpt die beste Brühe hinein u. nach Einw. derselben gibt man das Gerbmateriel mit höherem Gerbstoffgeh. hinzu u. extrahiert dann wie üblich. 3. Zusatz von Gerbstoffschlamm zum Extraktionsgut ist vollkommen verfehlt, da nur der im Schlamm enthaltene l. Gerbstoff ausgelaugt wird. Die wl. Gerbstoffe bleiben im Extraktionsgut zurück u. verursachen nur Komplikationen bei der Extraktion. Dagegen kann man den Schlamm durch Behandlung mit synthet. Gerbstoffen oder Celluloseextrakten für die Gerbung ausnutzen. 4. Verwendung von Stinkfarben ist ganz unangebracht, da diese durch ihren hohen Geh. an Verunreinigungen die Extraktion nur schädigend beeinflussen. 5. Die chem. Kontrolle ist unbedingt erforderlich für die Aufstellung der Gerbstoffbilanz, denn fast 50% aller Gerbstoffverluste in Gerbereien sind auf fehlerhafte Extraktion zurückzuführen. (Gerber 59. 28—29. 39—41. 55. 73. 10/8. 1933.) MECKE.

Fritz Stather und Reinhold Lauffmann, *Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Fettlicker beim Lickern von chromgegerbtem Hautpulver und Chrom-*

leder aus intakter Haut. 6. Mitt. über Untersuchungen zum Fettungsprozeß. (5. vgl. C. 1933. II. 3399.) Zunächst wurde der Einfluß des Neutralisierens auf die Fettaufnahme von Cr-Hauptpulver im Licker untersucht (Tabellen). Die Gesamtfettaufnahme aus einem Eigelblicher ist am geringsten, aus einem Seifenlicker ist sie beträchtlich größer, u. aus einem Ölsulfonat noch etwas größer, wobei dessen Sulfonierungsgrad ohne Einfluß ist. Die Menge des gebundenen Fettes ist bei Eigelb verschwindend gering, sie steigt mit dem Sulfonierungsgrad u. geht — zugunsten des PAc.- u. Alkohollöslichen — in Ggw. unsulfonierten Öls entsprechend dem Anteil desselben wieder zurück. Die Übereinstimmung mit den früher unter ähnlichen Versuchsbedingungen erhaltenen Werten ist also befriedigend. — Um zu zeigen, daß sich neutralisiertes gelickertes Cr-Leder aus intakter Haut nicht prinzipiell anders verhält wie ebenso behandeltes Cr-Hauptpulver, wurden Probestücke solchen Leders in 3 Schichten gespalten, u. jede Schicht auf Gesamtfett, PAc., A.- u. W.-Extrakt, sowie auf gebundenes Fett wie früher untersucht. Sulfonierungsgrad u. Ggw. unsulfonierter Anteile im Licker äußerten sich in der gleichen Richtung wie bei den Verss. mit Cr-Hauptpulver. Die Minderaufnahme an gebundenem Fett durch Cr-Leder im Vergleich zu Cr-Hauptpulver ist auf Grund früherer Verss. hauptsächlich mit dem höheren Cr-Geh. des ersteren zu erklären. Bei Lickerung mit Eigelb ließ sich auch aus Leder alles extrahieren. Das Lickerfett lagerte sich fast nur in den Außenschichten ab, wobei nach Vff. — entgegen den Befunden MERRILLS — die Fettaufnahme auf der Fleischseite sehr stark überwog. Diese Erscheinung, die MERRILL lediglich beim Eigelblicher beobachtete, soll noch weiter untersucht werden. (Collegium 1933. 394—401. Juli Freiberg, Sa., Dtsch. Versuchsanst. f. Lederind.) SELIGSBERGER.

Carl Felzmann, Beitrag zur Aufklärung einiger Vorgänge bei der Lederherstellung. Nach Würdigung der einschlägigen Literatur beschreibt Vf. Verss. zur potentiometr. Best. der maximalen Säureaufnahme von Wolle u. Hautsubstanz. Das Maximum lag übereinstimmend bei ca. 0,83 Äquivalent pro kg Trockensubstanz. In weiteren potentiometr. Messungen mit isoelekt. gemachtem Hautmaterial ergab sich, daß eine Verschiebung des Maximums bei Ggw. von Neutralsalz (Na_2SO_4) u. bei Acetonbehandlung zwecks Entfernern der imbibierten Säurelg. nicht eintritt. Auch gegenüber organ. Sulfosäuren (α -Naphthalinsulfosäure, Schäffer-, Methylenschäffer- u. 2 Gerbsulfosäuren) wies die Haut das obige Säurebindungsvermögen auf. Im Gegensatz zu den mit W. restlos entfernbaren Mineralsäuren sind die Gerbsulfosäuren zu 85—90% irreversibel gebunden. Die auswaschbare Menge (10—15%) wird bei erneuter Säureeinw. wieder aufgenommen, u. ist dann, sofern es sich um eine Gerbsulfosäure handelt, ebenfalls zu 85—93% auswaschbar gebunden. Durch mehrmalige Behandlung wird also eine irreversible Absättigung der Haut mit Gerbsulfosäuren erzielt. Das Säureäquivalent der Haut ist auch bestimmend für die Aufnahme von Farbsäuren (Krystallorange GG, Farbstoff aus Acetessigsäureanilid + Sulfanilsäure, Pikrinsäure) oder ihrer Na-Salze in Ggw. von H_2SO_4 unter den für die maximale Säurebindung erforderlichen Bedingungen (pH unter 1,3); letztere wurden von HSIAO u. WILSON (C. 1933. I. 1557) nicht genügend beachtet, weshalb ihre Best. des Bindungsmaximums von Haut gegenüber Metanilgelb zu niedrig ausfiel. Mit Gerbsulfosäuren behandelte Haut vermochte Farbsäuren, wie auch die Praxis lehrt, nur noch in geringen Mengen entsprechend dem durch Hydrolyse entfernten Anteil der Sulfosäuren zu binden. Weitere Verss. ergaben, daß sich das für Mineralsäuren, gerbende u. färbende Sulfosäuren festgestellte Bindungsmaximum auch bei vegetabil. gegerbter Haut unabhängig von Art u. Menge des aufgenommenen Gerbstoffs, u. bei der Einw. von Ricinusölsulfonat auf Haut einstellt. In letzterem Fall wird es durch die Titration bis $\text{pH} = 4$ angezeigt. Die dem Säureäquivalent der Haut entsprechenden Fettanteile sind durch Fettlösungsmin. nicht mehr extrahierbar, worüber auch Beobachtungen von STATHER u. LAUFFMANN (C. 1932. II. 3819) vorliegen. Mit W. ist ca. $\frac{1}{3}$ auswaschbar u. kann somit durch Farbsäuren ersetzt werden, während der Hauptteil eine gegen Hydrolyse beständige Verb. mit der Haut bildet. (Collegium 1933. 373—89. Juli.) SELIGSBERGER.

L. T. Forden, *Mimosa als Gerbstoff*. Bei Anwendung von Mimosa in Mischung mit anderen Gerbstoffen (Quebracho, Kastanie, Myrobalanen) konnte Vf. eine beträchtliche Rendementserhöhung, sowie eine erhebliche Aufhellung erzielen unter Aufrechterhaltung der guten Eigg. von Leder derselben Art, welches ohne Zusatz von Mimosa hergestellt war. (Cuir techn. 22 (26). 200—02. 15/7. 1933.) MECKE.

Leopold Pollak, Bestimmung der „freien Schwefelsäure“ in mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder nach fast zehnjähriger Lagerung. 3 der 1930 untersuchten, unter Mitverwendung von synthet. Gerbstoffen gegerbten Leder (C. 1932. I. 981),

deren Acidität nach ATKIN-THOMPSON u. nach INNES-KUBELKA erneut bestimmt wurde, hatten trotz 10-jähriger Lagerung keine Säureschädigung erlitten. (Gerber 59. 63. 10/7. 1933.) SEIGSBERGER.

Jean-François-Désiré Morin, Frankreich, *Imprägnieren von Riemenleder*. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit wird Riemenleder zunächst in ein Bad aus CCl_4 getaucht u. dann mit einer Mischung, bestehend aus 70 Teilen Kolophonium, 10 Teilen Glycerin u. 20 Teilen CCl_4 , durch Tauchen imprägniert. (F. P. 747 215 vom 8/12. 1932, ausg. 13/6. 1933. Belg. Prior. 1/9. 1932.) SEIZ.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, V. St. A., *Herstellung von Gerbstoffen*. Aromat. Sulfonsäuren werden mit Aldehyden in Ggw. von Thioharnstoff kondensiert. Z. B. gibt man 153 Teile konz. H_2SO_4 bei 40° zu 94 Teilen Phenol, erhitzt 2 Stdn. auf 95 bis 100° , kühlt ab, fügt 15 Teile Thioharnstoff bei 35° zu, versetzt mit 63 Teilen 38% ig. CH_2O u. erwärmt 1 Stde. auf 80 — 85° . Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit NaOH , verd. auf 470 Teile u. verwendet die Lsg. unmittelbar zum Gerben. Statt Phenol können *o*-, *m*- oder *p*-Kresol, *p*-tert.-Butylphenol, 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan oder Naphthalin, statt CH_2O können Paraformaldehyd oder Acetaldehyd, statt Thioharnstoff kann NH_4CNS verwendet werden. Als Sulfonierungsmittel ist auch SO_2HCl geeignet. (E. P. 388 989 vom 7/7. 1932, ausg. 30/3. 1933. A. Prior. 14/7. 1931.) NOUVEL.

[russ.] **P. S. Konowalenko**, Gerbmateriale und Extrakte. Moskau: Gislegprom. 1933. (II, 76 S.) 1 Rbl. 75 Kop.

XXIV. Photographie.

R. W. Pohl, *Das latente photographische Bild*. Vf. bespricht zunächst den Nachweis des latenten Bildes ohne das Hilfsmittel der chem. Entw. Er zeigt, daß die Latenz auf einer für opt. Beobachtungen unzulänglichen Schichtdicke beruht. An dicken KBr-Krystallen kann das photochem. Rk.-Prod. im Konz.-Bereich des latenten Bildes an einer Verfärbung des Krystalls erkannt werden. Der photochem. Elementarprozeß wird als Verlagerung von Elektronen in eine neue Bindung erklärt, die durch ein neues Absorptionsspektrum gekennzeichnet ist, welches nur von der Gitterkonstante abhängt. Die lose im Gitter gebundenen Elektronen lassen sich durch Wärme aspalten. Die so entstehende Elektronenwolke kann man in elektr. Feldern wandern lassen. (Naturwiss. 21. 261—64. 7/4. 1933.) FRIESER.

Adolph J. Rabinowitsch und Ch. S. Bagdassarjan, *Über den Schwarzschildeffekt an bindemittelfreiem Bromsilber*. Vf. konnten an bindemittelfreiem AgBr durch Best. des ausgeschiedenen Silbers einen Schwarzschildeffekt nachweisen. Es ergab sich für die Schwarzschildkonstante p im Mittel der Wert $p = 0,84$. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 32. 110—12. Juli 1933. Moskau, Photochem. Lab. d. KARPOW-Inst. f. physikal. Chem.) FRIESER.

Adolph J. Rabinowitsch und Ch. S. Bagdassarjan, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Lichtempfindlichkeit bindemittelfreien Silberbromids*. Die Lichtempfindlichkeit von bindemittelfreiem AgBr-Ndd. steigt mit steigendem p_{H} an, u. zwar wächst sie rasch von einem $p_{\text{H}} = 7,5$. Durch einen Überschuß von Br-Ionen wird dieser Effekt, wie auch die Empfindlichkeit von AgBr verringert. Die Wrkg. der OH-Ionen ist besonders stark bei rotem Licht. Disperses AgBr adsorbiert aus sauren Lsgg. schwach H-Ionen, aus alkal. Lsgg. stark OH-Ionen. Durch Br-Ionen wird die Adsorption von OH-Ionen verringert, die von H-Ionen begünstigt. Daraus wird geschlossen, daß die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von dispersem AgBr bei steigender Alkalität auf Adsorption von OH-Ionen zurückzuführen ist. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 32. 97—109. Juli 1933. Moskau, Photochem. Lab. d. KARPOW-Inst. f. physikal. Chem.) FRIESER.

K. Hickman und W. Weyerts, *Die photographische Empfindlichkeit von Silber-sulfid*. Ag_2S zers. sich in einer Lsg. von $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ oder AgNaSO_3 bei Belichtung:

$$\text{Ag}_2\text{S} + \text{Licht} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{S},$$

$$\text{S} + 2 \text{AgNa}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{NaNO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \quad \text{bzw.}$$

$$\text{S} + 2 \text{AgNaSO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2.$$

Die spektrale Empfindlichkeit dieser Rk. reicht vom Ultraviolett bis zum Ultrarot mit einem Maximum bei $1,1 \mu$ u. einem Grenzwert bei $1,4 \mu$. Die Rk. ist unabhängig von dem p_{H} zwischen $p_{\text{H}} = 11$ u. $p_{\text{H}} = 5$. Mit Nitrit ist der Temp.-Koeff. negativ,

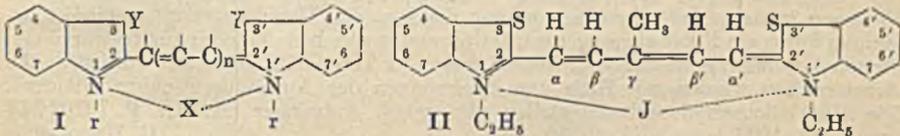
mit Sulfit positiv. Die Rk. kann zu einer sehr kräftigen Verstärkung photograph. Silberbilder verwendet werden. Es können für 1 Mol. Ag₂S 16 Moll. Ag₂ entstehen. (Nature, London 132. 134—35. 22/7. 1933. Rochester, Kodak Lab.)

FRIESER.

Lüppo-Cramer und Hans Steps, *Zur Topographie des latenten Röntgenstrahlenbildes*. Die Empfindlichkeit einer Bromsilberemulsion ist auch gegenüber Röntgenstrahlen zum Teil auf Reifungskeime zurückzuführen. da, wie Vers. der Vff. zeigten, eine ausschließliche keimbildende Nachreifung ohne Kornvergrößerung die Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen steigert, während sie durch desensibilisierende Farbstoffe u. durch Chromsäure herabgesetzt wird. Da das latente Röntgenbild durch Chromsäure weitgehend zerstört wird, können die Keime nicht sehr tief im Korn liegen. Reine AgBr-Emulsionen sind gegen Röntgenstrahlen empfindlicher als AgJ-haltige. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 32. 113—28. Juli 1933. Jena, Inst. f. angew. Optik.)

FRIESER.

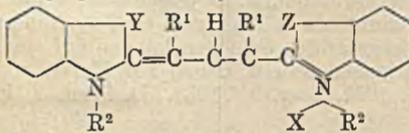
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Rotsensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen*. Der Emulsion wird ein Pentacarbocyanin- oder Heptacarbocyaninfarbstoff der nebenst. allgemeinen Formel (I) einverleibt, worin Y S, Se, CH=CH, O oder C(CH₃)₂, n 2 oder 3, r ein Alkyl u. X ein Säureanion, wie Halogen, p-Toluol, Sulfonat oder Nitrat bezeichnet u. worin ein C-Atom der die beiden heterocycl. Kerne verbindenden Polymethenylkette an eine Alkylgruppe u. die übrigen C-Atome der Kette an H gekettet sind. — Beispiel: Zur Herst. des Farbstoffes 1: 11-



Diäthylbenzthio- γ -methylpentacarbocyaninjodid mit nachst. Formel (II) werden 2 g 2-Methylbenzthiazoläthyljodid u. 1 g β -Äthoxy- α -methylacroleinacetat in 5 cm trockenen Pyridins 30 Min. auf 130° erhitzt. Bei Zusatz von W. scheidet sich der Farbstoff in Form von grünen Flocken aus. Eine Rekrystallisation aus A. ergibt grüne Stäbchen. Das Absorptionsmaximum dieses Farbstoffes liegt bei 650 μ . (E. P. 394 537 vom 10/10. 1932, ausg. 20/7. 1933. D. Prior. 10/10. 1931.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Optisches Sensibilisieren photographischer Halogensilberemulsionen*. Als Sensibilisierungsfarbstoffe werden Carbo-



cyanine mit verschiedenartigen, in der Polymethinkette substituierten Ringen verwendet, von der allgemeinen nebenst. Formel, worin Y u. Z zweiwertige Atome oder Atomgruppen, wie O, S, Se oder —CH=CH—, R¹ ein H-Atom oder Alkyl-

radikal, R² Alkylradikale u. X Säurereste bedeuten. (F. P. 747 599 vom 15/12. 1932, ausg. 20/6. 1933. D. Prior. 15/12. 1931.)

GROTE.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Cyril Jerome Staud**, Amerika, *Photographische Schicht*. Das Material besteht aus einer Ag-Halogenemulsion u. einer substituierten NH₃-Verb., die mindestens eine Alkylgruppe u. eine Hydroxylgruppe enthält. Beispiel: 5 g acetonlösliches Celluloseacetat wird in einer Mischung von 215 ccm Aceton u. 10 ccm Triäthanolamin gel., so daß ein elast. Film entsteht, der mit der Emulsion beschichtet wird. Das Material ist hochempfindlich. (E. P. 392 324 vom 11/3. 1932, ausg. 8/6. 1933.)

GROTE.

Kalle & Co. A. G., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Rudolf Zahn**, Wiesbaden), *Herstellung von lichtempfindlichen Kolloidschichten mittels Diazverbindungen*, dad. gek., daß Diazoverbb., dem Lichtzers.-Prodd. direkt gerbende Eigg. besitzen, mit Kolloiden, gegebenenfalls zusammen mit Farbstoffen, auf eine Unterlage aufgetragen werden. — Beispiel: 10 g Gelatine, 1,5 g Eisenoxydrot, 0,8 g Chlorzinkdoppelsalz der Diazoverb. von 4-Amino-1-(N-nethyl-6-naphthalintetrahydrid-1,2,3,4)-aminobenzol, 2 g 50%ig. Essigsäure, 80 g W. werden zu einer Emulsion verarbeitet u. auf Papier gestrichen. Nach dem Trocknenerhält man ein Pigmentpapier, welches nach der Belichtung mit k. W. auf eine andere Unterlage übertragen u. auf dieser mit W. von etwa 40° entwickelt werden kann. (D. I. P. 581 697 Kl. 57b vom 10/12. 1931, ausg. 1/8. 1933. F. P. 747 246 vom 9/12. 1932, ausg. 13/6. 1933. D. Prior. 9/12. 1931.)

GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von Diazotypien*, dad. gek., daß man lichtempfindliches Material, das eine oder mehrere lichtempfindliche Diazoverbb. enthält, nach der Belichtung mit Dämpfen von aromat. Aminen behandelt. — Man kann auch poröse Unterlagen mit dem aromat. Amin tränken u. mit dem belichteten Material in Kontakt bringen. (D. R. P. 581 394 Kl. 57 b vom 29/10. 1932, ausg. 26/7. 1933. F. Prior. 9/11. 1931(?).) GROTE.

Universal Pictures Corp., Kalifornien, *Entwickeln und anderweitiges Behandeln von Filmstreifen*, bei welchem der Filmstreifen nacheinander durch mehrere Behandlungsbäder u. eine Trockenkammer hindurchgezogen wird, wobei die Zugkraft lediglich am getrockneten Ende des Filmstreifens angreift, dad. gek., daß Behandlungsbäder von einer genügend großen Konz. benutzt werden, um den Filmstreifen horizontal schwimmend u. im untergetauchten Zustand durch die Bäder zu bewegen. (D. R. P. 580 048 Kl. 57 b vom 10/8. 1930, ausg. 5/7. 1933. A. Prior. 27/1. 1930.) GROTE.

Eastman Kodak Co., Rochester, New York, übert. von: **Harold von Bramer** und **John W. Zabriskie**, Kingsport, Tennessee, V. St. A., *Halogenieren von Hydrochinon*. Dasselbe wird in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert u. mit Cl₂ oder Br₂ bzw. einer Lsg. dieser Halogene in Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Nach dem Verf. können *Monochlorhydrochinon* u. *Monobromhydrochinon* ohne gleichzeitige Bldg. wesentlicher Mengen von höherhalogenierten Prodd. hergestellt werden; ebenso werden Oxydationsrkk. hintangehalten. Da Monohalogenhydrochinon in Tetrachlorkohlenstoff l. ist, kann die Halogenierung in der Weise kontinuierlich gestaltet werden, daß während des Prozesses in dem Maße ihrer Entstehung die Lsg. des Monohalogenhydrochinons beständig durch ein Filter abgezogen wird, während in gleichem Maße bis zur vollständigen Monohalogenierung frische Lsg. von Halogen in Tetrachlorkohlenstoff zufließt. Die Arbeitsweisen werden mit Hilfe von Zeichnungen der Apparaturen näher erläutert. Die Monohalogenhydrochinone stellen *photograph. Entwickler* lar. (A. P. 1 912 744 vom 13/7. 1932, ausg. 6/6. 1933.) R. HERBST.

Koh-I-Noor (Fabrique de Crayons L. & C. Hardtmuth) und **Robert Kaufhold**, Deutschland, *Kolorieren von photographischen Silberbildern*. Das Bild wird mit Fettfarbe (Farbstift, Farbpulver oder Farbbsg.) eingefärbt, worauf das Ag ausgebleicht u. das Bild ausgewaschen u. fixiert wird. (F. P. 745 365 vom 1/9. 1932, ausg. 10/5. 1933.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Lichtempfindliche gefärbte Schichten*. Die lichtempfindlichen Schichten enthalten Farbstoffe, die sich gegen Lösungsmm. oder Reagentien, wie Oxydations- u. Reduktionsmittel, verschieden verhalten, z. J. verschieden schnell ausbleichen. Z. B. wird die eine Schicht mit Azofuchsin u. Beizengelb GG, die andere mit Benzoereinblau u. Metanilgelb gefärbt. Die gefärbten Schichten können auf einer oder beiden Seiten eines Schichtträgers aufgegossen sein u. denen zur Herst. von Mehrfarbenbildern. (F. P. 746 644 vom 1/12. 1932, ausg. 2/6. 1933. D. Prior. 2/12. 1931.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Lichtempfindliche gefärbte Schichten*. Die lichtempfindliche Halogensilberschicht enthält das Salz eines sauren, gegebenenfalls substantiven Farbstoffs mit organ. Base. Solche Salze werden hergestellt, indemz. B. Metanilgelb mit einem sauren Salz des 2-Phenyl-4-aminochinolinolins behandelt wird. Es können verschieden gefärbte Schichten übereinander angeordnet sein. (F. P. 746 645 vom 1/12. 1932, ausg. 2/6. 1933. D. Prior. 2/12. 1931.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Herstellung von photographischen Ausbruchfarbschichten*. Auf einen Träger werden saure oder substantive Farbstoffe in Mischung mit Säuren, sauren Salzen oder reduzierenden Stoffen, sowie mit Sensibilisatoren, wie Thioharnstoff oder äth. Ölen, aufgebracht. Beispielsweise wird Papier mit Chloaminlichtrot 7 BL in Mischung mit Anethol als Sensibilisator u. mit K₂S₂O₈ beschichtet. (F. P. 748 339 vom 30/12. 1932, ausg. 1/7. 1933. D. Prior. 4/1. 1932.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Mittelbare Herstellung von Mehrfarbenbildern*. Auf die mit Leukokörpern versetzten Halogensilberschichten werden Linsenasterfilme unter Anwendung eines Mehrfarbenfilters kopiert. Die Farbstoffbilder werden nach dem Verf. des Hauptpatents hervorgerufen. (F. P. 42 162 vom 29/7. 192, ausg. 31/5. 1933. D. Prior. 29/7. 1931. Zus. zu F. P. 712 472; C. 1931. II. 4113.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Mittelbare Herstellung photographischer Farbstoffbilder*, 1. dad. gek., daß die Einbringung von Leukokörpern vor oder nach der Entw. der Schicht mehrfarbenrasterartig, gegebenenfalls im Gemisch mit Filterfarbstoffen u. Sensibili-

satoren, erfolgt. — Es kann der lichtempfindlichen Schicht außerdem auch ein eine dunkle oder schwarze Farbe ergebender Leukokörper einverleibt werden. (D. R. P. 576 820 Kl. 57 b vom 13/2. 1931, ausg. 4/7. 1933. Zus. zu D. R. P. 528 318; C. 1931. II. 1240.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Farbentontfilm*. Die Tonaufzeichnung wird auf eine diffus angefarbte Halogensilberschicht kopiert, worauf der Farbstoff an den Stellen des Ag oder an den bildfreien Stellen durch oxyd. oder reduzierende Mittel (vgl. Ref. F. P. 727 168; C. 1932. II. 1580) zerstört wird. Der Film kann doppelseitig emulsioniert sein. Die Farbe der Tonaufzeichnung ist der Empfindlichkeit der Photozelle anzupassen. (F. P. 745 934 vom 18/11. 1932, ausg. 18/5. 1933. D. Prior. 19/11. 1931.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbentontfilm*. Die Tonaufzeichnung wird durch den Filmträger auf denjenigen Film eines Zweipacks aufgenommen, der dem Objektiv zugekehrt ist u. eine zur Farbenempfindlichkeit der Emulsion komplementäre Farbfilterschicht trägt. Der Zweipack besteht z. B. aus einem vorderen orthochromat. Film mit Rotfilter u. einem hinteren panchromat. Film. (E. P. 393 844 vom 31/10. 1932, ausg. 6/7. 1933. D. Prior. 28/11. 1931.) GROTE.

Charles Arnaud, Frankreich, Seine, *Photographisches Zweifarbenverfahren*. Die auf einen aus zwei verschieden farbenempfindlichen Filmen bestehenden Zweipack aufgenommenen Negative werden auf einen zweischichtigen, mit Bichromat sensibilisierten Positivfilm kopiert, worauf dieser entwickelt u. in verschiedenen Farben angefarbt wird. (F. P. 745 276 vom 8/11. 1932, ausg. 8/5. 1933.) GROTE.

Juliet Evangeline Williams, England, *Photographische Mehrfarbenbilder*. Zunächst werden die drei Teilfarbennegative hergestellt. Der Orangeauszug wird auf Eisenblaupapier kopiert u. entwickelt. Auf das Blaubild wird eine mit Bichromat sensibilisierte gelbe Pigmentschicht durch Abziehen von einer Unterlage mit Leinenstruktur aufgebracht u. auf diese der Violettauszug kopiert u. mit w. W. ausgewaschen. Ebenso wird über dem Gelbbild das Rotbild hergestellt. Man erhält so ein Mehrfarbenbild von gekörnter Struktur. (E. P. 391 493 vom 30/10. 1931, ausg. 25/5. 1933.) GROTE.

Ernest David Cooper, England, *Filter für Mehrfarbenphotographie*. Der Film mit den komplementär angefarbten Teilbildern wird mit einer Lsg. von Aesculin oder β -Naphtholdisulfonsäure, der Toluidinblau oder Rose bengale zugesetzt ist, behandelt. Hierdurch werden bei der Projektion des Rotbildes alle Strahlen von ca. 625μ bis zum äußersten Ultraviolett ausgeschaltet (?). (F. P. 745 060 vom 3/11. 1932, ausg. 2/5. 1933. E. Prior. 10/2. 1932.) GROTE.

Dürkoppwerke A.-G., Deutschland, *Erzielung reiner Weißen und gelber Farbe in Farbstoffrasterbildern*. Der Farbraster wird mit teilweise ausbleichenden Farbstoffen hergestellt. So werden beispielsweise zur Herst. der blauen Rasterelemente Pyrazolgelb u. Säuregrün verwendet, von denen das letztere nach der Entw. des Bildes in einem Bad, bestehend aus $K_2S_2O_8$, A., NH_3 u. $NaHSO_3$, zerstört wird. (F. P. 747 337 vom 9/12. 1932, ausg. 14/6. 1933. D. Prior. 10/12. 1931.) GROTE.

Paul Rehländer, Berlin, *Material für Farbenphotographie*. Um einen Schwarz-Weißraster auf Filmen, die durch ein am Objektiv angebrachtes Mehrfarbenfilter belichtet u. wiedergegeben werden, herzustellen, wird der Film mit einer feinkörnigen, inaktiv. gefärbten Emulsion überzogen u. ein Raster durch den Träger aufkopiert, so daß die Kopie auf der dem Träger zugekehrten Seite der Emulsion entsteht. Dann wird entwickelt u. fixiert, worauf die andere Seite der feinkörnigen Emulsion mit einer panchromat. Emulsion beschichtet wird. (A. P. 1 918 560 vom 2/4. 1932, ausg. 18/7. 1933. D. Prior. 7/4. 1931.) GROTE.

Harold Wade, London, *Herstellung von Mosaikgittern für Farbenphotographie*. Es wird ein App. beschrieben, der zur Behandlung von langen Bändern aus Plattenmaterial, z. B. Cellulose, Acetatfilm, bestimmt ist, welches zwecks Erzeugung von Mosaikfarbgittern ein aufgedrucktes Schutzmuster enthält. Der App. besitzt eine Rinne, sowie eine Zuführungsvorr. für das Färbemittel, eine Wasch- u. Trockenvorr., eine oder mehrere Rinnen für Lsgg. des Schutzmaterials, ferner Vorr. zur kontinuierlichen Durchführung des Filmbandes durch den App. (Hierzu vgl. F. P. 667 253; C. 1930. I. 160.) (N. P. 48 865 vom 11/7. 1929, ausg. 12/1. 1931. E. Prior. 4/8. 1928.) DREWS.

Harold Wade, London, *Reproduktion von Transparenten in natürlichen Farben von Hauptbildern*, wie z. B. kinematograph. Filmen vom Gittertyp, wobei die Emulsion verhältnismäßig grobkörnig ist, dad. gek., daß die Farbverdünnung durch weißes

Licht bei dem Kopietransparent durch die Verwendung einer solchen Emulsion vermindert wird, deren Körnung wesentlich feiner ist, als die der für das Haupttransparent benutzten Emulsion. — Der Hauptfilm ist mit einem Gitternetz versehen, dessen Elemente ca. $\frac{1}{15}$ mm voneinander entfernt sind. Die Korngröße der Emulsion ist ca. 1,2—1,6, während die Schicht ca. $6\ \mu$ dick ist. Nach dem Exponieren wird das Hauptbild durch Umkehrung in ein Positiv übergeführt. Die für den Kopiefilm benutzte Emulsion hat eine Korngröße von 0,3—0,4 bei einer Schichtdicke von $6\ \mu$. Nach der Reproduktion wird der Kopiefilm gleichfalls in ein Positiv übergeführt. (Hierzu vgl. E. P. 324 043; C. 1931. II. 1527.) (N. P. 49 244 vom 5/8. 1929, ausg. 13/4. 1931. E. Prior. 8/8. 1928.) DREWS.

Victor Hudeley und Jean Lagrave, Frankreich, Seine, *Kopieren auf Linsenrasterfilme*. Man entwirft von dem mehrfarbigen Gegenstande ein virtuelles Bild, das durch drei gleiche, mit drei Farbfiltern ausgerüstete Objektive auf einen panchromat. Film aufgenommen wird. Dieser Film wird dann entwickelt, umgekehrt u. durch dieselbe opt. Einrichtung auf einen Linsenrasterfilm kopiert. (F. P. 744 993 vom 12/1. 1932, ausg. 29/4. 1933.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **John G. Capstaff**, Rochester, New York, *Kopieren von Kinofilmen*. Zunächst wird der Negativfilm mit aktin. Licht auf den Positivfilm kopiert, worauf dieser durch ein Desensibilisierungsbad geleitet u. dann durch den Negativfilm mit solchem inaktin. (roten) Licht belichtet wird, welches die Wrkg. der ersten Belichtung abschwächt. Schließlich wird der Positivfilm entwickelt u. fixiert. Die Bearbeitung findet automat. in einer besonders beschriebenen Einrichtung statt. (A. P. 1 917 360 vom 22/4. 1931, ausg. 11/7. 1933.) GROTE.

Eastman Kodak Co., Rochester, New York, übert. von: **Robert N. Titus**, *Kennzeichnung von Kinofilmen*. Zu dem Ref. E. P. 327 365; C. 1930. II. 3692 ist nachzutragen, daß sich die Kennzeichen auf einem schmalen Streifen neben den Bildfeldern befinden. (A. P. 1 917 406 vom 1/3. 1929, ausg. 11/7. 1933.) GROTE.

Klangfilm G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Tonfilmen nach dem Intensitätsverfahren*. Um die Schwärzung für die richtige Tonwiedergabe auszugleichen, wird während des Kopierens die Intensität der Lichtquelle entsprechend geändert oder zwischen Lichtquelle u. Positivfilm ein entsprechend geschwärzter Film eingeschaltet. (F. P. 744 241 vom 17/10. 1932, ausg. 15/4. 1933. D. Prior. 17/10. 1931.) GROTE.

„**Selenophon**“ **Licht- und Tonbildges. m. b. H.**, Wien, *Verfahren zur Verfüllung von photographischen Schallaufzeichnungen*. Auf einem Film aus Cellulose (Cellophan) wird zunächst eine Lackschicht aufgetragen, die die Unterlage vor der Einw. der Feuchtigkeit schützen soll. Der so vorbereitete Film wird dann mit der Tonaufzeichnung in einer fetten Farbe oder einem anderen eine Farbstofflg. abstoßenden Stoff bedruckt u. hierauf eine Farbstofflg. z. B. durch Aufspritzen aufgebracht. Das Lösungsm. des Farbstoffes muß das gleiche sein, wie das des Lackes, damit die Farbe in die nicht bedeckten Teile der Lackschicht hineindiffundieren kann. Nach Abwaschen der zuerst aufgedruckten fetten Farbe, z. B. mit Terpentinöl, tritt die Schallaufzeichnung ungefärbt auf gefärbtem Hintergrund hervor. (Oe. P. 132 816 vom 28/4. 1931, ausg. 10/4. 1933.) GEISLER.

Electrotypie, Brüssel, *Herstellung einer photomechanischen Druckplatte*. Eine Metallplatte wird mit reiner Gelatine überzogen. Nach dem Trocknen wird eine zweite Schicht aus Bichromatalbumin oder Bichromatgummi aufgebracht. (E. P. 393 439 vom 18/8. 1932, ausg. 29/6. 1933. Belg. Prior. 30/7. 1932.) GROTE.

Edmond Uher jr., Budapest, und **Uhertype A.-G.**, Glarus, Schweiz, *Lichtsetzverfahren*. Die maschinell gesteuerten Einzelpositionen der Druckzeichen werden in geschlossener Folge mit der vom Setzer bewirkten Betätigung der Druckzeilentasten fortlaufend verrichtet. Die Registrierung der Druckzeichen u. die Fixierung der Ausschlußweiten findet von Setzerhand, die Umwandlung der Druckzeichen in Steuerimpulse selbsttätig statt. Die der jeweiligen Exposition nachfolgende druckzeichengemäße Verstellung der lichtempfindlichen Setzunterlage in Zeilenrichtung für das nächstfolgende Druckzeichen wird durch den die Exposition des nächst vorangegangenen Druckzeichens auslösenden maschinellen Steuerimpuls mit ausgelöst. Eine entsprechende Lichtsetzeinrichtung wird beschrieben. Vgl. Ref. D. R. P. 566 640; C. 1933. II. 168. (D. R. P. 580 480 Kl. 57 d vom 23/2. 1930, ausg. 12/7. 1933.) GROTE.



BIBLIOTEKA GEOWNA
Politechniki Śląskiej

P 52/33/IIa