Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II. Nr. 15. 11. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Oddo, *Über das Verbindungsvermögen des Kryptons und Xenons: zwei unveröffentlichte Briefe von Prof. W. Ramsay.* Im Anschluß an die neueren Verss. über die Bldg. von Verbb. des Kr veröffentlicht Vf. einen Briefwechsel mit RAMSAY aus dem Jahre 1902. Während Vf. in Verbb., wie CsJ_3, das Cs als 3-wertig annimmt u. aus dem Auftreten höherer Wertigkeitsstufen bei den Alkalien u. Halogenen von K u. J an auf die Möglichkeit von Verbb. des Kr u. X schließt, bezweifelt RAMSAY die Höherwertigkeit der Alkalien u. nimmt vielmehr Verb. der Halogene untereinander an, ohne damit jedoch die Verb.-Möglichkeit der höheren Edelgase völlig bezweifeln zu wollen, Unterss. hierüber scheitern damals an den geringen zur Verfügung stehenden Mengen. (Gazz. chim. ital. **63**. 380—95. Juni 1933. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜ.

Roberto F. Recoder, *Theorie der Komplexe.* I. Überblick über die Grundlagen der Komplextheorie. (Chemia [Rev. Centro Estud. Doctorado Quim.] **9**. 37—45. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

G. Spacu und **P. Spacu**, *Über die Existenz von Ammoniakaten der Doppelsalze.* (*Tensimetrische Untersuchungen.*) Auf Grund zahlreicher Verss. kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß entgegen der Annahme EPHRAIMS (C. **1919**. I. 703) Ammoniakate von Doppelsalzen sehr wohl existieren. Als Ausgangssubstanzen verwandten sie wasserfreies $ZnCl_2$, $CdCl_2$ u. $CuCl_2$. Die Doppelsalze wurden durch Verbinden mit KCl, RbCl oder CsCl nach bekannten Vorschriften hergestellt. Darauf wurden diese Doppelsalze bei etwa —79° (CO_2-Schnee, A. u. Ä.) 1 Stde. lang fl. NH_3 ausgesetzt (vgl. BILTZ u. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **114** [1920]. 161). Die erhaltenen Ammoniakate wurden nun stufenweise auf höhere Tempp. (+34,8, 56, 78, 120°) gebracht, die NH_3-Tension bestimmt, daraus die Zahl der gebundenen NH_3-Moll. berechnet. Auf diese Weise erhielten Vff. z. B. 6 verschiedene wohl definierte Verbb. von $[CuCl_4]Rb_2$ mit 10, 5, 4, 3, 2 u. 1 Mol. NH_3. Im ganzen wurden 14 verschiedene Doppelsalze untersucht. Die Ammoniakate sind an Aussehen, Zus. u. Tensionswerten von denen der einfachen Salze sehr verschieden. Auch die Bildungswärmen, berechnet nach der NERNSTschen Formel, sind im allgemeinen höher als die der Ammoniakate der einfachen Salze, u. zwar um so höher, je niedriger die Valenzzahl ist. Das berechtigt zu der Annahme, daß die ersten NH_3-Moleküle mit größerer Affinität gebunden werden, als die später eintretenden. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**. 296—363. Juli 1933. Cluj, Univ.) ECKSTEIN.

G. Spacu und **C. Ch. Macarovici**, *Beitrag zum Studium der Sulfocyanammine des Benzidins und Tolidins.* IV. Mitt. (III. vgl. C. **1933**. II. 685.) Die Vff. beschreiben eine große Anzahl neuer Ammine des Benzidins u. des Tolidins, in Komplexverb. mit den Rhodaniden des Co, Ni, Cd, Mn, Zn u. Mg. Beim Vergleich mit den in derselben Weise hergestellten Selenocyanamminen (C. **1931**. II. 2711) zeigen sich z. T. wesentliche Unterschiede. So sind z. B. die Selenocyanammine des Co u. Ni wasserfrei u. enthalten 3 Moll. Bzd., während die entsprechenden Rhodanammine 1—2 Moll. Bzd. u. bis 4 Moll. W. enthalten. Die Arbeit bespricht Herst., Aussehen u. Verh. gegen Lösungsmm., sowie Analyse von folgenden Verbb.: $[NiBzd_2(H_2O)_2](SCN)_2 \cdot 4\,H_2O$ (bzw. H_2O u. wasserfrei), $[CdBzd](SCN)_2$, $[ZnBzd_2(H_2O)_2](SCN)_2 \cdot 1{,}5\,H_2O$, $[ZnBzd_2](SCN)_2$, $[MnBzd_3](SCN)_2 \cdot H_2O$, $[MgBzd_4(H_2O)_2](SCN)_2 \cdot 4\,H_2O$ (bzw. wasserfrei), $[MgBzd_4](SCN)_2$, $[MgBzd_4Py_2](SCN)_2$, $[CoTlid](SCN)_2$, $[NiTlidH_2O](SCN)_2 \cdot H_2O$ (bzw. wasserfrei), $[CdTlid](SCN)_2$, $[Mn \cdot Tlid_2 \cdot (H_2O)_4](SCN)_2 \cdot H_2O$, $[MnTlid_2](SCN)_2$, $[Zn \cdot Tlid \cdot H_2O] \cdot (SCN)_2 \cdot H_2O$. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**. 227—47. Juli 1933. Cluj, Univ.) ECKSTEIN.

Walter Qvist, *Hydratstudien.* I. *Natriumsulfat.* Es wird bestätigt, daß die Entwässerung des $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ vollkommen gleichmäßig ohne Zwischenstufen bis zum wasserfreien Salz verläuft; dies gilt sowohl für die Entwässerung über H_2SO_4, als auch für die Entwässerung mit organ. Lösungsmm. (A., Aceton, Methylalkohol) u. ist auch aus tensieudiometr. Messungen zu entnehmen. — $Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$ krystallisiert hexagonal

u. wird ebenfalls direkt zum Anhydrid entwässert. Vf. untersucht a) die Bedingungen, unter denen Na_2SO_4 entsteht, welches übersätt. Lsgg. von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ nicht mehr zum Erstarren bringt u. b) die Bedingungen, unter denen es diese Eig. wieder verliert. Es sind dies a) Trocknen bei 100°, b) Abkühlung auf —20° oder (wesentlich längere Zeit erfordernd) Stehenlassen bei Zimmertemp.; in letzterem Falle erfolgt die W.-Aufnahme zu Dekahydrat rascher als die zu Heptahydrat. Vf. diskutiert die von de Coppet (Bull. Soc. chim. France [3] **25** [1901]. 388) angenommene Existenz zweier verschiedener Anhydride, die (auch bei anderen Salzen) noch zu prüfen ist. (Acta Acad. Aboensis math. physic. **7**. 43 Seiten. 1933.) R. K. Müller.

N. H. J. M. Voogd, *Die Hydrate des Cersulfats und die inversen Schmelzpunkte.* Vf. unterzieht die Angaben von Koppel (Z. anorg. Chem. **41** [1904]. 377) über die inversen FF. der $Ce_2(SO_4)_3$-Hydrate einer Nachprüfung durch neue Best. der Löslichkeiten des Octo- u. Enneahydrats zwischen 0 u. 45°. Die Ergebnisse von Koppel werden bestätigt auch bei Kontrollverss. unter Verwendung absol. reiner Ce-Präparate. Die im letzteren Falle gefundenen Löslichkeiten in g $Ce_2(SO_4)_3$ pro 100 g W. sind: bei 45° Octohydrat 5,153, Enneahydrat 5,036; bei 20° Octohydrat 9,431, Enneahydrat 9,845. — Die Annahme von Brönsted (Z. physik. Chem. **64** [1908]. 374), daß inverse FF. nur bei absteigenden Löslichkeitskurven auftreten können, wird widerlegt. In konz. Lsgg. ist auch bei steigenden Löslichkeitskurven ein inverser F. möglich, wenn sich das Vorzeichen der Hydratationswärme umkehrt. Im Falle der Ce-Sulfate liegt eine verd. fl. Phase vor, bei der das Auftreten des inversen F. einem sehr hohen Entropiewert des Enneahydrats zugeschrieben werden kann. Die Hydratationswärme muß hier negativ sein. Vf. bestimmt den Quadrupelpunkttyp, dem das System Octo-Enneahydrat—fl. Phase—Gasphase entspricht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 768—93. 15/7. 1933. Delft, T. H., Lab. f. anorg. Chem.) R. K. Müller.

Takejirô Murakami und **Atsuyoshi Hatta**, *Über das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Antimon-Mangan.* Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Sb-Mn wird durch therm. Analyse, durch elektr. Widerstandsmessungen u. durch mkr. Prüfung erforscht. Es existieren in diesem System 3 intermetall. Phasen, η (MnSb), ε (Mn_3Sb_2) u. δ (Mn_2Sb). Die η-Phase hat prakt. keinen Löslichkeitsbereich, u. bildet mit Sb ein Eutektikum bei 570° u. 9,5% Mn. Die ε-Phase wird durch eine peritekt. Rk., Schmelze $+ \delta \rightleftharpoons \varepsilon$ bei 872° gebildet. Sie existiert zwischen 32 u. 41% Mn. Die δ-Phase tritt bei 45—50% Mn bei hohen Tempp. auf, bei Zimmertemp. bei 47—48%. Die δ-Phase bildet mit der β-Phase (Mn) bei 922° u. 55% Mn ein Eutektikum. Die β-Phase entsteht durch eine peritekt. Rk., Schmelze $+ \gamma \rightleftharpoons \beta$, bei 1202°. Bei weiterem Kühlen zerfällt die β-Phase in α (Mn)- u. δ-Phasen bei 677° u. 94,5% Mn durch eine eutektoide Umwandlung, nämlich β (Mn) $\rightleftharpoons \alpha$ (Mn) $+ \delta$. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 88 bis 103. März 1933. Research Inst. for iron, steel and other metals [Orig.: engl.].) Düsing.

Karl Sautner, *Beitrag zur Kenntnis des Systems Kupfer-Silicium.* Das System Cu—Si wird im Bereich von 0 bis 13% Si ergänzend untersucht, das Zustandsschaubild an Hand thermoanalyt. u. röntgenograph. Prüfungen vervollständigt. Die mkr. Unters. der Legierungen wurde erstmalig mit polarisiertem Licht durchgeführt. Diese Methode ergab Hinweise auf die Einordnung der einzelnen Phasen in die Krystallgruppen, die für die Auswertung der Röntgendiagramme wertvolle Anhaltspunkte boten. Auf Grund der Röntgenanalyse wurden 6 intermediäre Phasen einwandfrei festgestellt. Die α-Phase mit einem Si-Geh. von 5,2%, einer Gitterkonstanten $a = 3{,}60$ Å bei einem Achsenverhältnis $c/a = 1$, zeigt ein kub.-flächenzentriertes Gitter. — Die β-Phase, die bei 5,99% Si homogen ist, entsteht bei 830° durch peritekt. Rk. zwischen den ausgeschiedenen Mischkrystallen u. der umgebenden Schmelze. Die β-Krystallart stellt wegen hoher Festigkeit u. Dehnung einen bei techn. Legierungen recht brauchbaren Bestandteil dar. Sie besitzt ein hexagonales Gitter mit dichtester Kugelpackung mit folgenden Dimensionen des Elementarkörpers: $a = 2{,}40$ Å, $c = 3{,}91$ Å, $c/a = 1{,}63$. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle ergibt sich zu $N = 2{,}08$, was etwa 16 Atomen pro Zelle entspricht. — Wie die β-Phase entsteht auch die ζ-Phase durch peritekt. Rk. bei 830°, was durch die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Phasen, die sich nur in der Basislänge (ζ: $a = 2{,}58$ Å) des hexagonal dichtesten Elementarkörpers unterscheiden, erklärlich wird. Die ζ-Phase ist bei 7,6% Si u. über 760° stabil, sie ist offenbar mit Westgrens β-Phase ident. — Die γ-Phase entsteht unmittelbar aus der Schmelze. Si-Geh. 8,12%, F. 815°. Die γ-Phase ist hart u. spröde u. dürfte, eingebettet in eine weiche Grundmasse, als tragender Bestandteil in Lagermetallen günstige Eigg. zeigen. Das Röntgendiagramm ergab folgende Werte: $a = 6{,}21$ Å, D. 7,95 g/ccm, N. =

20 Atome/Zelle, β-Manganstruktur, Zus. Cu_6Si. — Die δ-Phase, die ebenfalls sehr hart u. spröde ist, entsteht bei 810° durch peritekt. Rk. von γ mit der umgebenden Schmelze. Gitterstörungen, hervorgerufen durch das lebhafte Bestreben der δ-Phase in γ u. η zu zerfallen, verursachten Verschleierung der Röntgendiagramme, die eine Auswertung nicht zuließen. Eine Ähnlichkeit mit der ε-Phase ist jedoch wahrscheinlich. — Die η-Phase, mit einem Si-Geh. von 12,8% entsprechend 25 Atom-% Si, der also die Formel Cu_3Si zukommt, ist nur bei hohen Tempp. beständig. Sie hat ein kub.-raumzentriertes Gitter. Unter Zugrundelegung des D. 7,70 g/ccm u. der Konstanten $a = 9{,}69$ Å ergaben sich 76 Atome, aber, im Gegensatz zu Westgrens Feststellungen, in 19 Molekülen zu je 4 Atomen von der Formel Cu_3Si vereinigt. Die ε-Phase, welche 12,26% Si enthält, entsteht je nach der Konz. durch peritekt. Rk. zwischen γ u. η bei 620° oder durch eutektoiden Zerfall der η-Phase in ε u. Si bei 570°. Sie besitzt ein tetragonal-raumzentriertes Gitter mit $a = 9{,}21$ Å u. $a/c = 0{,}87$. Ihr kommt die Formel $Cu_{20}Si_9$ zu mit 76 Atomen in der Elementarzelle. (Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetallogr. Folge **9**. 30 Seiten. München, Metallograph. Lab. d. Techn. Hochsch.) Goldbach.

G. Canneri, *Die Legierungen zwischen Praseodym und Magnesium.* (Vgl. C. **1933**. II. 25.) Durch therm. u. mikrograph. Analyse weist Vf. die Existenz zweier definierter Verbb. in den Pr-Mg-Legierungen nach: PrMg (F. 767°) u. $PrMg_3$ (F. 798°). Aus dem Verh. der Legierungen mit 0—40% Mg läßt sich auf das Auftreten einer dritten, nur zwischen 528 u. 752° beständigen Verb. schließen, der die Formel Pr_4Mg zukommt. In den physikal. u. chem. Eigg. entsprechen die Pr-Mg-Legierungen den La-Mg-Legierungen. (Metallurgia ital. **25**. 250—52. April 1933. Florenz, Univ., Inst. f. anorg. Chemie.) R. K. Müller.

J. Verö, *Über das Zustandsschaubild der Cu-Sn-P-Legierungen.* Es wurde das System Cu-Sn-P therm. u. mkr. untersucht, u. zwar der von den Zweistoffsystemen Cu-Sn u. Cu-P begrenzte Teil des Systems. Zur Unters. gelangten Legierungen, die aus Elektrolytkupfer, Bancazinn u. einem 10,1% P enthaltenden Phosphorkupfer erschmolzen wurden. Die Krystallisation erfolgt nur bei zinnarmen Legierungen eutekt.; in zinnreicheren Legierungen tritt als sekundäre Rk. die peritekt. Umsetzung $\alpha + S \rightarrow \beta$ auf, sowie eine Vierphasenrk. nach der Gleichung $\alpha + S \rightarrow \beta + Cu_3P$. Diese Vierphasenrk. vollzieht sich bei prakt. gleichbleibender Temp. von 637° u. gleichzeitiger Vollendung der peritekt. Umsetzung in einem größeren Konz.-Gebiet. Daß sich die Rk. nach obiger Gleichung vollzieht, kann mit ziemlicher Sicherheit aus der Wärmetönung u. der Gefügeunters. geschlossen werden. Von der Bldg. eines ternären Eutektikums oder einem eutekt. Punkt kann nicht gesprochen werden. Wohl weist die Abkühlungskurve einen Haltepunkt auf, die Legierung erstarrt äußerlich wie ein ternäres Eutektikum, ist es aber nicht, da die sich abspielende Vierphasenrk. peritekt. Charakter trägt. Die im Laufe der Krystallisationsvorgänge gebildeten Bronzekrystallarten machen bei der weiteren Abkühlung bei gleicher Temp. dieselben Umwandlungen durch wie in den reinen Zinnbronzen. Im Gefüge der untersuchten Legierungen war außer den Bronzekrystallarten nur Cu_3P enthalten. Die Sättigungsgrenzen der einzelnen Bronzekrystallarten werden in Ggw. von P derartig verschoben, daß die Projektion der Raumkurven sich auf Geraden bewegt, die den entsprechenden Punkt der Cu-Sn-Dreieckseite mit dem Cu_3P-Punkt verbinden. — Werden Legierungen mit 1—3% P einige Stunden bei Temp. in der Nähe der Bildungstemp. des Cu_3P-haltigen Eutektikums geglüht, so ballen sich die ursprünglich feinen Cu_3P-Krystalle zu relativ großen, meist rundlichen Krystallen zusammen, die in der Grundmasse regelmäßig verteilt sind. Hierdurch verlieren die Legierungen ihr eutekt. Gefüge vollkommen. (Z. anorg. allg. Chem. **213**. 257—72. 21/7. 1933. Sopron, Ungarn.) Hoppe.

Nobuyuki Nasu, *Gefrierpunktskurven von binären Gemischen: $TiCl_4$-$SiCl_4$, $TiCl_4$-CCl_4, $TiCl_4$-$SnCl_4$ und $TiCl_4$-$SbCl_5$.* Vf. nimmt Abkühlungs- u. Erhitzungskurven von Gemischen mit $TiCl_4$ auf. Eine Zers. der Chloride wird durch besondere Vorsichtsmaßnahmen vermieden. Im System $TiCl_4$-$SiCl_4$ liegt der eutekt. F. in unmittelbarer Nähe des F. von $SiCl_4$. Im Gemisch von $TiCl_4$ u. CCl_4 wird ein Eutektikum mit ca. 60 Mol-% CCl_4 (F. etwa —66°) gefunden. Mit $SnCl_4$ bildet $TiCl_4$ feste Lsgg. Im System $TiCl_4$-$SbCl_5$ liegt nach der Abkühlungskurve ein Eutektikum mit 37,6 Mol-% $SbCl_5$ (F. —49,2°) vor; die Erhitzungskurve gibt kein klares Bild. (Bull. chem. Soc. Japan **8**. 195—207. 28/7. 1933. Sendai, Univ., Forsch.-Inst. f. Eisen, Stahl u. a. Metalle [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

F. J. Toole und **F. M. G. Johnson**, *Die Löslichkeit von Sauerstoff in Gold und in einigen Silber-Goldlegierungen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1930.) Vff. untersuchen bei Tempp.

von 320—900° u. Drucken von 13—70 cm Hg die Löslichkeit von O in Au. Sie ist bei 900° u. 70 cm Druck 0,01 Vol. O pro 1 Mol. Au. Die Effekte sind so klein, daß der Einfluß von Druck u. Temp. nicht systemat. untersucht werden konnte. Es wurden ferner drei Au-Ag-Legierungen mit einem Au-Geh. von 5, 10 u. 20% zwischen 200 u. 850° u. Drucken von 5—80 cm Hg untersucht. Die Gasmenge, die bis etwa 50° unterhalb einer bestimmten, der „krit." Temp. von den Legierungen aufgenommen wird, ist weitgehend temperaturunabhängig. Bei der krit. Temp. durchläuft die Löslichkeit ein Minimum, darauf folgt ein starkes Ansteigen der gel. Menge mit der Temp. Die krit. Temp. ist, unabhängig von der Zus. der Legierung, 700—750°. Die Löslichkeit ist oberhalb der krit. Temp. der Quadratwurzel aus dem Druck proportional. Die Temp.-Abhängigkeit kann durch die Gleichung $1/Q = K_1 (A - t)$ wiedergegeben werden, in der Q die Löslichkeit, t die Temp. u. A der F. der Legierung ist. Ferner wurde festgestellt, daß die Löslichkeit eine Funktion des Au-Geh. der Legierung ist: für eine bestimmte Temp. gilt die Gleichung: $1/Q = K_2 (C + 5{,}7)$, worin C der %-Geh. der Legierung an Au ist. Unterhalb der krit. Temp. gilt für die Druckabhängigkeit der gel. O-Menge die Gleichung $Q = a P^k$, in der k mit sinkender Temp. fällt. Die Abhängigkeit der gel. Menge von Temp. u. Zus. der Legierung ist in diesem Temp.-Gebiet kompliziert. Es ist anzunehmen, daß unterhalb der krit. Temp. die Löslichkeit durch Oberflächeneffekte überlagert wird. N ist in Au u. in den oben angeführten Legierungen nicht l. (J. physic. Chem. **37**. 331—46. März 1933. Montreal, Canada, Departm. of Chem., Mc Gill Univ.) Juza.

Franciszek Adamanis, *Thermische Analyse einiger organischer Verbindungen.* Die binären Systeme aus *Menthol* (I), *Salol* (II), *Äthylurethan* (III), *Antipyrin* (IV). *Harnstoff* (V), *Phenacetin* (VI) u. *Chinin* (VII) werden opt. u. nach der Methode der therm. Analyse untersucht. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. dargestellt. Für die Eutektika werden folgende FF. u. Zuss. (Mol-% der erstgenannten Komponente) gefunden: I—II 28,5°, 54,8%; I—III 25,0°, 57,9%; I—IV 33,0°, 83,7%; I—V zwischen 0 u. 87 Mol-% nicht mischbar; I—VI 40,0°, 97,2%; I—VII 28,0°, 88,0%; II—III 30,0°, 57,5%; II—IV 33,0°, 82,1%; II—V nicht mischbar; II—VI 40,0°, 97,6%; II—VII zähe M.; III—IV 32,0°, 76,8%; III—V 45,0°, 97,2%; III—VI 44,5°, 94,8%; III—VII 43,0°, 93,2%; IV—V 87,0°, 46,7%; IV—VI 75,0°, 58,8%; IV—VII 91,0°, 72,9%; V—VI 121,8°, 31,5%, zwischen 34,2 u. 96,3% V nicht mischbar; V—VII nicht mischbar; VI—VII 121,5°, 75,1%. (Roczniki Chem. **13**. 351—59. 1933. Posen, Univ., Inst. f. pharm. Chemie.) R. K. Müller.

G. Natta und **M. Baccaredda**, *Eigenschaften, Konstitution und Analyse der ternären Gemische Wasser-Methylalkohol-Formaldehyd.* Vff. bestimmen D. u. Brechungsindex von binären u. ternären H_2O-CH_3OH-CH_2O-Gemischen mit einem CH_2O-Geh. bis 50% u. teilen die Ergebnisse in graph. Darst. u. tabellar. mit. Das ternäre Diagramm kann zur raschen Best. des CH_3OH- u. CH_2O-Geh. verwendet werden. Die experimentell bestimmten Brechungsindices der CH_3OH-reichen ternären Gemische zeigen von den theoret. (aus $[n - 1]/d$ oder nach Lorenz-Lorentz) berechneten Abweichungen; die Werte der binären Gemische CH_3OH-H_2O u. CH_2O-H_2O stimmen dagegen mit der Theorie gut überein. Aus den chem. u. physikal. Eigg. der Gemische wird gefolgert, daß in CH_3OH-freien wss. CH_2O-Lsgg. CH_2O vorwiegend in Hydratform (als Methylenglykol) vorliegt u. in den ternären Gemischen CH_3OH weitgehend als Methylenglykolmonomethyläther gebunden ist. (G. Chim. ind. appl. **15**. 273—81. 1 Tafel. Juni 1933. Mailand, T. H., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

H. J. Henriques, *Verteilungskoeffizienten einiger Monocarbonsäuren und Ester zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Vf. bestimmt die Verteilungskoeff. zwischen *2,2,4-Trimethylpentan* u. *β-Methoxyäthanol* bzw. CH_3OH einiger Fettsäuren u. Ester bei 0° u. —19,5° für verschiedene Konzz. Das Verhältnis $C_1 : C_2$ für $C_2 = 0$ ergibt sich für jede Säure durch Extrapolation der Kurve (C_1/C_2 gegen C_2) auf $C_2 = 0$. Verteilungsverhältnis (C_1/C_2 für $C_2 = 0$) zwischen 2,2,4-Trimethylpentan u. β-Methoxyäthanol für Ameisensäure 0,0053 bei 0° (0,0048 bei —19,5°), Essigsäure 0,024 (0,0084), Buttersäure 0,045 (0,023), Caprinsäure 0,12 (0,074), Laurinsäure 0,20 (0,16), Myristinsäure 0,30 (0,25), Palmitinsäure 0,47 (0,39), Oleinsäure nicht berechnet, β-Methoxyäthanolester der Caprinsäure 0,57 (0,6), Laurinsäure 1,27 (1,2), Palmitinsäure 2,1 (1,8), Oleinsäure 2,1 (2,2). Verteilungsverhältnis zwischen 2,2,4-Trimethylpentan u. CH_3OH der Methylester der Caprinsäure 0,98 (1,1), Laurinsäure 1,87 (2,4), Palmitinsäure 2,9 (4,8), Oleinsäure 3,3 (5,1), Linolsäure (*a*) 2,7 (3,7), Linolsäure (*b*) 2,5 (3,2). Methyllinolat (*a*) enthielt 34% Methyloleat. (*b*) ist auf 100% Linolat berechnet, unter der Annahme, daß

die Ggw. des Linolats keinen Einfluß auf die Verteilung des Methyloleats hat. Die Behauptung von Groszfeld u. Battay (C. **1931**. II. 2803), daß PAe. zur Trennung von Buttersäure u. Capronsäure 2,5-mal wirksamer ist als Ä., ist nicht mit den Ergebnissen von Behrens (C. **1926**. II. 2990) vereinbar, aus denen hervorgeht, daß beide Lösungsmm. nahezu gleichwertig für die Trennung sind. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3284—88. Aug. 1933. Berkeley, California, Inst. of Experimental Biology of the Univ.) Corte.

N. N. Ssemenow, *Zur Theorie der Verbrennungsprozesse.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 2786.) Es wird eine Zusammenfassung beider früher entwickelter Theorien der Selbstentzündung — der *Ketten-* u. der *Wärme*explosionen — gegeben. Danach nimmt die positive Differenz δ—β (δ = Wahrscheinlichkeit der Kettenverzweigung, β = Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs), die die Bedingung dafür darstellt, daß die Verzweigung der Ketten über ihren Abbruch hinausgeht (Selbstbeschleunigung), mit der Zeit ab u. es muß noch eine Bedingung für das Erreichen einer gewissen Geschwindigkeit notwendig sein, nämlich die, daß die Wärmeabfuhr die Wärmezufuhr von Seiten der Rk. nicht mehr kompensieren kann. Die krit. Geschwindigkeit wird nach einer gewissen *Induktionsperiode* erreicht, deren Abhängigkeit von Druck u. Temp. sich in Übereinstimmung mit eigenen u. fremden Vers.-Ergebnissen durch $t\,p^n\,e^{-\gamma/T}\,\tau$ = const. ausdrücken läßt. Bei einer großen Zahl von Anfangszentren n_0 ist die Rk.-Geschwindigkeit schon im Anfangsmoment von krit. Größenordnung u. der Mechanismus der Selbstentzündung ist rein therm. Natur. Eine große Anzahl von Anfangszentren kann aber auch für die kettenartige Selbstbeschleunigung der Rk. durch Wechselwrkg. der Ketten sehr wesentlich sein. In diesem Falle ist die Anzahl der Verzweigungen dem Quadrat der Anzahl der akt. Zentren proportional u. die Bedingung des Nichtstationärseins hängt von n_0 ab. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 4—17. 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Gruppe für Gasexplosionen.) Bersin.

O. M. Todes, *Adiabatische Wärmeexplosion.* Es wird der zeitliche Verlauf einer bi- bzw. monomolekularen Gasrk. unter Vernachlässigung der Wärmeabfuhr berechnet. Dabei stellt sich heraus, daß bei großen Werten von $q\,E\,a/c\,R\,T_0^2$ (q = die bei jedem Elementarakt abgegebene Wärme, E = Aktivierungsenergie in Cal/Mol., a = Anfangskonz. des Ausgangsprod., c = Wärmekapazität der Volumeneinheit), sowie bei einem großen absol. Wert der Anfangsgeschwindigkeit die Vernachlässigung der Wärmeabfuhr berechtigt erscheint, denn die Rk.-Geschwindigkeit nimmt mit der Zeit weit rascher als nach dem Exponentialgesetz zu — etwas, was für Explosionen charakterist. ist. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 71—77. 1933.) Bersin.

O. M. Todes, *Zur Theorie der Wärmeexplosion.* I. In Fortentw. der Vorstellungen von Ssemenow (vgl. vorvorst. Ref.) zeigt Vf., daß eine Entscheidung darüber, ob eine Entzündung als *Wärme-* oder als *Kettenexplosion* anzusehen ist, durch eine Messung der Abhängigkeit des krit. Druckes der Entzündung von der Wandstärke des Gefäßes gefällt werden kann. Die Wärmeexplosion muß davon abhängig, die Kettenexplosion davon unabhängig u. nur durch die Art der Oberfläche des Rk.-Gefäßes beeinflußbar sein. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 78—80. 1933.) Bersin.

T. A. Kontorowa und **O. M. Todes**, *Zur Theorie der Wärmeexplosion.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die von Ssemenow (C. **1928**. I. 2786) gefundene Abhängigkeit der Entflammungsgrenzen von der Temp. wurde auf Grund der Wärmeabgabe durch Konvektion berechnet. Vff. untersuchen die Bedingungen der Wärmeexplosion für eine bimolekulare Rk. unter der Voraussetzung der Wärmeabgabe durch Leitung. Es ergibt sich, daß bei proportionaler Veränderung des Gefäßdurchmessers h u. der Dicke der Gefäßwand δ — also δ/h = const. — die Entflammungsdruckgrenzen eines Gasgemisches umgekehrt proportional dem Gefäßdurchmesser sind ($p\,h$ = const.). Der bisher übersehene Einfluß der Wanddicke der Vers.-Gefäße würde einige sich widersprechende Literaturangaben erklären. Auf Grund der Kettentheorie ist ein wesentlicher Einfluß der Gefäßwand nicht vorauszusehen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 81—91. 1933.) Bersin.

O. M. Todes, *Über den möglichen Mechanismus dreier Entflammungsgrenzen bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen.* In letzter Zeit ist bei der Unters. des Ent-

flammungsgebiets einer Reihe von Gasgemischen die Existenz dreier Druckgrenzen (p_1, p_2, p_3) bei gewissen Tempp. entdeckt worden (vgl. z. B. C. **1932**. II. 3210 u. die vorstehenden Reff.). Vf. versucht, diese Erscheinung durch die Annahme von mindestens zwei gekoppelten Rkk. zu erklären, deren Wechselwrkg. zur Abschwächung der maximalen Gesamtintensität führen kann. Dazu liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder geht die eine der Rkk., die hinsichtlich ihres Wärmeinhalts weniger intensiv ist, mit steigendem Druck schneller vor sich als die andere, die schon bei niedrigen Drucken zwischen p_1 u. p_2 zur Explosion führt; ist also $p > p_2$, so verläuft die erste Rk. so schnell, daß sie alle Ausgangsprodd. verbraucht u. gewissermaßen die zweite a u f z e h r t, während bei $p > p_3$ die erste Rk. so intensiv verläuft, daß sie selbst zur Explosion führt. Andererseits könnte auch eine Trennung der ungefähr wohl übereinstimmenden Maxima beider Rkk. durch die Druckverschiebung stattfinden. Die Verss. von Bone u. Mitarbeitern (C. **1931**. I. 1059; **1932**. I. 2538) scheinen für die erste der beiden Möglichkeiten, die V e r z e h r u n g zu sprechen. Erst eine physikochem. Gasanalyse während des Ablaufs der Rk. könnte aber neben der Druckmessung Aufklärung über die Kinetik der „kalten" Flammen bringen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 18—32. 1933. Leningrad, Lab. f. Gasexplosionen.) Bersin.

A. Ssokolik und **K. Schtschelkin**, *Verbreitung der Flamme in Gemischen von Methan mit Sauerstoff in geschlossenen Röhren.* In Anlehnung an eine von Dixon (Philos. Trans. Roy. Soc. London **184** [1893]. 97; **200** [1903]. 315) angegebene photograph. Methode wurde ein Verf. ausgearbeitet, um in geschlossenen Röhren verschiedener Länge bei verschiedenen Anfangsdrucken unterhalb des Atmosphärendruckes den Explosionsverlauf von *Methan-*, *Äthan-* oder *Kohlenoxyd*gemischen mit *Sauerstoff* zu untersuchen. Es ergab sich, daß die beobachteten Flammenrückschläge nicht der Wrkg. reflektierter Tonwellen zuzuschreiben sind, wie Dixon meinte. Ein Zusammenhang zwischen Detonation („Klopfen") u. Vibration der Flammenfront besteht nicht. Das Klopfen wurde in CH_4-O_2-Gemischen schon bei Drucken von 19 cm Hg beobachtet. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Abstand des Detonationspunktes vom Funken u. dem Anfangsdruck, der Rohrlänge, dem Anfangsvolumen u. der Zus. des Gasgemisches ermittelt. Der Abstand Detonation — Funken wird durch Zunahme des Anfangsdruckes kürzer, durch Verlängerung des Rohres oder Volumenvergrößerung länger. Beim Übergang von $CH_4 + O_2$- zu $C_2H_6 + O_2$-Gemischen wird der Abstand ebenfalls kürzer. Auf Grund der Verss. u. ihrer theoret. Analyse wird di· Länge des Abstandes Detonation — Funken als objektives Kriterium der Klopffestigkeit eines Brennstoffes im Verbrennungsmotor vorgeschlagen. Beschreibung der Vers.-Anordnung u. Photogramme im Original. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 109—27. 1933.) Bersin.

A. A. Kowalski, **P. J. Ssadownikow** und **N. M. Tschirkow**, *Kinetik der Oxydation der Gemische von $CH_4 + O_2$ und $C_2H_6 + O_2$.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 50—63. 1933. — C. **1932**. II. 2784.) Bersin.

E. A. Andrejew und **M. B. Neumann**, *Untersuchung der Entflammungsbedingungen von Gasgemischen.* III. *Die Induktionsperiode und das Gebiet der thermischen Entflammung von Äthan-Sauerstoffgemischen.* (II. vgl. C. **1933**. I. 3294.) Zur Nachprüfung der von Neumann u. Jegorow (l. c.) gefundenen Abhängigkeit der Induktionsperiode der Gasrkk. $CH_4 + 2\ O_2$ von Druck u. Temp. wurden Messungen nach der gleichen Methode bei 585—750° bis zu Drucken von 16 cm am Gemisch $C_2H_6 + 3{,}5\ O_2$ ausgeführt. In der Tat ließ sich diese Abhängigkeit durch die Gleichung $p^{3{,}5}\, e^{-51000/T}\, \tau = \text{const.}$ befriedigend ausdrücken. Die für n u. γ erhaltenen Zahlenwerte (3,5 bzw. 51000) lassen sich aber nicht mit der von Ssemenow aufgestellten Theorie der entarteten Explosionen vereinbaren. — Wiederum konnten 3 Entflammungsgrenzen (vgl. Kowalski u. Ssadownikow, C. **1932**. II. 2784) festgestellt werden, deren Lage sich nicht durch Bearbeitung des aus Quarz bestehenden Rk.-Gefäßes mit *Flußsäure* änderte (vgl. Kowalski, Ssadownikow u. Tschirkow, C. **1932**. II. 2784). — Ni, Cu, Fe u. Au (letzteres am wenigsten) verlängern die Induktionsperiode um das 3—10-fache u. verkleinern das Entzündungsgebiet (Verschwinden der 3 Druckgrenzen). Eine befriedigende Erklärung läßt sich für diese Erscheinung noch nicht geben. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 33—40. 1933. Leningrad, Gruppe für Gasexplosionen.) Bersin.

M. B. Neumann und **A. I. Sserbinow**, *Untersuchung der Entflammungsbedingungen von Gasgemischen. IV. Der Einfluß der Änderung des Prozentgehaltes von Methan-Sauerstoffgemischen auf die Entflammungsgrenzen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Eine Beimischung von 16,5 bzw. 42,9% *Ar* zu einem Gemisch von $CH_4 + 2\ O_2$ hat keinen Einfluß auf die Induktionsperiode der Entzündung, wohl aber wird das Entzündungsgebiet nach der ersten u. dritten Grenze zu verbreitert, während die Lage der zweiten Grenze sich nicht ändert. Eine Erhöhung des O_2-Geh. im Gemisch bis auf 90—95% verkürzt die Induktionsperiode (γ u. n bleiben konstant). Die Erscheinung der 3 Grenzdrucke der Entzündung ist auf bestimmte Tempp. u. Mischungsverhältnisse von CH_4 u. O_2 beschränkt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 41—49. 1933.) Bersin.

J. A. M. van Liempt und **J. A. de Vriend**, *Studien über die Explosion von Schwefelkohlenstoff-Stickstoffmonoxydgemischen.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 2227.) Der *Assoziationsgrad des CS_2* bei Zimmertemp. wird zwischen 5 u. 20 cm Druck zu 3% bestimmt. Die aus der Analyse der Rk.-Prodd. bei Explosion von CS_2—NO-Gemischen in verschiedenem Verhältnis (1 : 1,5 bis 1 : 8) auf Grund der Bldgs.-Energien aller Komponenten ermittelten Rk.-Gleichungen zeigen, daß mit zunehmendem NO-Geh. pro Mol Mischung die Menge des abgeschiedenen S fällt, dagegen die Rk.-Energie u. damit die Anregung des S steigt; hieraus erklärt sich die maximale Lichtentw. bei einem bestimmten Mischungsverhältnis, für die Rk. des maximalen Lichteffektes bei 14,5 cm Gesamtdruck

$$5\ CS_2 + 10{,}8\ NO \longrightarrow 5{,}4\ N_2 + 2{,}6\ CO + 2{,}4\ CO_2 + 1{,}7\ SO_2 + 8{,}3\ S_{fl.}$$

wird die Rk.-Wärme zu $+735$ kcal $\pm$ 8% bestimmt (berechnet 784 kcal). Die absol. Lichtausbeute wird bei geringerem Druck zu 33,3 u. 34,3 Lumen/Watt, bei höherem Druck zu 82,9 Lumen/Watt ermittelt. Vff. untersuchen die spektrale Zus. des ausgesandten Lichtes für die optimale Mischung bei 14,5 cm Gesamtdruck; das fehlende Gelb u. Rot kann durch Aufbringen von Salzen auf dem Entzündungsdraht ergänzt werden, wodurch es möglich wird, über die Farbenwiedergabe von Tageslicht hinauszukommen. Die Blitzzeit (Größenordnung 0,05—0,20 Sek.) steigt mit zunehmenden Drucken (Minimum bei Verhältnis 1 : 3 oder 1 : 4) u. mit zunehmendem Vol., dies offenbar infolge des längeren Weges der Verbrennung vom Entzündungspunkt zur Gefäßwand. Die Lichtintensität erreicht bei $CS_2 : NO = 1 : 2{,}25$ u. 14,5 cm Gesamtdruck in 0,01 Sek. ihr Maximum u. fällt dann schnell ab. Die prakt. Blitzzeit ergibt sich zwischen $^1/_{40}$—$^1/_{50}$ Sek. Die größte Lichtmenge wird erreicht, wenn der Entzündungsdraht sich im Schwerpunkt befindet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 549—66. 15/7. 1933. Eindhoven, N. V. Philips' Glocilampenfabrieken.) R. K. Mü.

A. Berthoud und **D. Porret**, *Beziehung zwischen der Kinetik und dem chemischen Gleichgewicht. I. Isomerisation des Isobutylbromids. II. Umlagerung des β-Hexachlorocyclopentanons in γ-Hexachlorocyclopentanon.* Im Anschluß an die alte Vorstellung von Duhem vom sogenannten falschen Gleichgewicht u. Überlegungen von Baur über eine Reihe von Rkk., deren Verlauf mit den Gesetzen der chem. Kinetik nicht übereinstimmen soll, diskutieren die Vff. zwei obengenannte Rkk. dieser Reihe. Die I. von Dinger (C. **1928**. II. 1758) früher untersuchte Isomerisation $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2Br \rightleftharpoons (CH_3)_3CBr$, sollte je nach der Reaktionsrichtung verschiedenes Gleichgewicht aufweisen, u. zwar beim Ausgang vom tert. Bromid größeren Prozentsatz dieser Substanz im Gleichgewicht zeigen. Die experimentelle Methodik, sowie die Schlußfolgerungen Dingers werden eingehend kritisiert. Auf Grund eigener u. fremder Unterss. erklären die Vff. die angebliche Reaktionsanomalie durch die Anwesenheit der katalyt. wirksamen Verunreinigung beim tertiären Bromid u. lehnen die These Dingers vom falschen Gleichgewicht ab. — Ferner wurden die Ursachen der von Kuster beobachteten anomalen Änderung der Rk.-Geschwindigkeit der oben genannten II. Rk. untersucht. Während die von Kuster gefundene Gleichgewichtslage im allgemeinen bestätigt werden konnte, fielen die Konstanten der Rk.-Geschwindigkeit viel niedriger aus. Eine Reihe von Verss. mit sehr sorgfältig gereinigten Prodd. lassen es plausibel erscheinen, daß die von Kuster beobachtete Anomalie der Rk.-Geschwindigkeit den in der Substanz enthaltenen u. katalyt. wirksamen Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Es ist nicht gelungen, diese Katalysatoren zu identifizieren. (J. Chim. physique **30**. 396—413. 25/6. 1933. Neuchâtel, Lab. de Chimie physique de l'université.) Khodsch.

A. Berthoud und **D. Porret**, *Beziehung zwischen der Kinetik und dem chemischen Gleichgewicht. III. Bildung und Zersetzung von pyrogallolcarbonsaurem Kalium.* (I. u. II. vgl. vorst. Ref.) Die Vff. prüfen die Angaben von Widmer (C. **1929**. I. 1884) über

den Verlauf der genannten Rk., welche besagen, daß das Gleichgewicht bei 95° von beiden Seiten völlig u. übereinstimmend erreichbar sei, dagegen bei 80° die Umsetzung einschlafe, bevor diejenige Grenze erreicht ist, der die Rk. von der Gegenseite zustrebt; sie prüfen weiter die Anomalien der Rk.-Geschwindigkeit. Es wurden eine Reihe von Messungen, im wesentlichen nach der Methode von Widmer, angestellt. Dabei wurde die Bldg. einer, von Widmer übersehenen, intermediären Verb., vermutlich der Formel $C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot COOK$ festgestellt, die eine kleine Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten bedingt. Im Gegensatz zu Widmer wurde gezeigt, daß das Gleichgewicht bei 80° von beiden Seiten erreichbar ist. Die Gleichgewichtskonstanten stiegen mit der Temp.-Erhöhung. Der Verlauf der Rk.-Geschwindigkeit ließ, trotz einer geringeren Regelmäßigkeit, ein vorübergehendes Anwachsen am Anfang der Rk. erkennen, das einem während der Rk. entstandenen Katalysator zuzuschreiben wäre. Die Schwankungen der Konstanten der Rk.-Geschwindigkeit ermöglichen zwar keine direkte Messung in der Nähe des Gleichgewichts; jedoch das graph. Auftragen der Rk.-Geschwindigkeit als Funktion der Entfernung vom Gleichgewicht zeigt einen mit der Theorie übereinstimmenden Verlauf der Kurven auf beiden Seiten des Gleichgewichtspunktes; die These von Widmer über die Anomalie der Rk.-Geschwindigkeit wird deshalb abgelehnt. Das Ergebnis der Diskussion läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Verlauf der drei untersuchten Rkk. den klass. Gesetzen der chem. Kinetik nicht widerspricht. (J. Chim. physique **30**. 453—67. 25/7. 1933. Neuchâtel, Lab. de Chimie physique de l'Université.) Khodschaian.

Fritz Schuster, *Über Mehrfachgleichgewichte.* Unter Mehrfachgleichgewichten wird der gleichzeitige Ablauf verschiedener unvollständiger Rkk. in einem System verstanden. Es wird im strömenden System der Einfluß des Auftretens von lauter verschiedenen Komponenten odes des mehrfachen Auftretens einer oder mehrerer Komponenten, sowie der Einfluß einer Volumenänderung auf die Lage des Gleichgewichtes diskutiert. Als „Gleichgewicht" wird im strömenden System der sich einstellende Beharrungszustand bezeichnet. Katalysatorgemische, deren Komponenten zur Beschleunigung der einzelnen Rkk., die ja gleichzeitig ablaufen sollen, dienen, werden „Mehrfachkatalysatoren" genannt. Sie sind nicht ident. mit „Mehrstoffkatalysatoren" (aktivierte Kontakte). Im strömenden System beeinflußt das Mischungsverhältnis der Komponenten des Mehrfachkatalysators die „Gleichgewichtslagen". (Brennstoff-Chem. **14**. 310—11. 15/8. 1933. Berlin.) J. Schmidt.

Aurelio Serra, *Chemische Krystallographie. Beobachtungen über die Krystallisation: Einfluß der gelösten Phase auf die Polymorphieerscheinungen.* Aus Verss. über die Umwandlungen Aragonit $\longrightarrow$ Kalkspat, α-*S* $\rightleftharpoons$ β-*S*, rotes HgJ_2 (dimetr.) $\rightleftharpoons$ gelbes HgJ_2 (rhomb.), trigonaler Zinnober $\longrightarrow$ monometr. Metacinnabarit läßt sich schließen, daß neben Temp., Druck u. Konz. die Krystallform der gel. Phase die Krystallisation beeinflußt, indem sie eine Orientierung der ausgeschiedenen Krystallkeime bewirkt. Die Kräfte zwischen den einzelnen Teilchen sind in verschiedenen Richtungen verschieden, wodurch die Kohäsion u. die Adsorption an den Krystallen eine Orientierung erfährt. (Ind. chimica **8**. 849—51. Juli 1933. Sassari, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. Müller.

W. N. Bond, *Die Vollkommenheit von Krystallblättchen.* Nach einer allgemeinen u. theoret. Einführung wird über Messungen an Muscovitspaltblättchen berichtet, deren Dicke mit Hilfe des Reflexionsspektrums im weißen Licht untersucht wird. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **16**. 410—22. Aug. 1933. Univ. of Reading.) Skaliks.

G. I. Pokrowski und **W. G. Bulytschew**, *Mechanische Eigenschaften disperser Systeme.* I. *Über die Deformationen vom Baugrunde durch Druck.* Auf Grund statist. Betrachtungen wird eine Beziehung angegeben zwischen einer Kraft, die auf einen aus Strukturelementen bestehenden Körper, wie z. B. Böden oder Baugrund ausgeübt wird, u. der dadurch bewirkten Deformation. Diese Formel, deren eines Glied auch die Kohäsionskräfte berücksichtigt, erlaubt, aus beobachteten kleinen Deformationen die zerstörende Kraft vorauszuberechnen. — Es wird ein Fall von Ultraelastizität erwähnt, der bei großen inneren Kräften nach Aufhören der deformierend wirkenden Kraft eintreten kann u. in einer negativen Deformation besteht. (Kolloid-Z. **64**. 175—78. Aug. 1933. Moskau, Inst. f. Tiefbau u. Fundierungswesen [WJOS].) Rogowski.

Nella Mortara, *Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Radiumemanation.* Vf. läßt in einem dünnen, 50 cm langen Pb-Rohr nach dessen Schließung u. Zerbrechen eines eingeführten, Ra Em enthaltenden Glasröhrchens das Gas bestimmte Zeit diffundieren, zerlegt dann das Pb-Rohr durch Abquetschen in je

ca. 3 cm lange Teilstücke u. bestimmt in diesen den Ra Em-Geh. Aus dem (kurvenmäßig dargestellten) Verlauf der Ra Em-Konz. wird die Diffusionskonstante zu 0,11 bestimmt in Übereinstimmung mit früher auf anderem Wege ermittelten Werten. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 949—51. 2/6. 1933.) R. K. Müller.

William Mc Pherson and William Edwards Henderson, A course in general chemistry; 4 th. ed. Boston: Ginn 1933. (759 S.) 8°. 3.40.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. Born, *Modifizierte Feldgleichungen mit einem endlichen Elektronenradius.* Die bisherigen Verss. zur Verschmelzung der Maxwellschen Gleichungen mit der Quantentheorie konnten nicht recht befriedigen. Vf. hat eine neue Methode der Quantisierung des elektromagnet. Feldes entwickelt, bei welcher die 4 Raum-Zeit-Koordinaten symm. behandelt werden. Es wird hierbei ein endlicher Elektronenradius berücksichtigt u. dadurch die früher auftretenden Schwierigkeiten beseitigt. (Nature, London **132**. 282. 19/8. 1933. Göttingen, Univ.) Kollath.

A. Einstein und **W. Mayer**, *Die Diracgleichungen für Semivektoren.* (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 497—516. 1933.) Skaliks.

Henry Eyring und **George E. Kimball**, *Die Berechnung von Matrixelementen zwischen Bindungseigenfunktionen.* Die Vff. ändern eine früher (C. **1933**. I. 3863) von ihnen angegebene Methode zur Berechnung der Matrixelemente so ab, daß sie ebenso schnell zum Ziele führt, wie eine von Pauling (C. **1933**. II. 490) entwickelte Methode, ohne wie diese die Konstruktion der Paulingschen „Bindungs-Überlagerungsmuster" zu erfordern. (J. chem. Physics **1**. 626. Aug. 1933. Princeton, Univ., Chem. Labor. Frick.) Zeise.

E. J. Williams, *Anwendungen der Methode des Stoßparameters auf Zusammenstöße.* Die Methode des Stoßparameters wird angewandt auf „leichte Zusammenstöße", bei denen die Impulsmomentübertragung klein gegen das Impulsmoment des bewegten Teilchens selbst ist. Zunächst werden allgemeine Sätze über die Störung eines Atoms durch einen plötzlichen Impuls u. andere spezielle Arten von Störungskräften behandelt. Die Verteilung der durch ein bewegtes Teilchen erzeugten Ionen im Raum, Relativitätskorrektionen zur Primärionisation u. der Energieverlust bei leichten Zusammenstößen bilden das Hauptthema. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A **139**. 163—86. 2/1. 1933. Manchester, Univ.) Etzrodt.

V. K. Zworykin, *Über Elektronenoptik.* Überblick über die elektrostatischen u. elektromagnet. Verff. der Elektronenoptik. (J. Franklin Inst. **215**. 535—55. Mai 1933.) Rupp.

H. Braune und **S. Knoke**, *Elektronenbeugung an gasförmigen SF_6, SeF_6 und TeF_6.* An gasförmigem SF_6, SeF_6 u. TeF_6 werden durch Beugungsaufnahmen mittels Elektronenstrahlen Oktaederstrukturen ermittelt mit folgenden Abständen Zentralatom-Fluor: S-F 1,56 Å; Se-F 1,67 Å; Te-F 1,82 Å. Die Abstände sind etwas kleiner als die aus den Paulingschen Ionenradien berechneten. (Z. physik. Chem. Abt. B. **21**. 297 bis 309. Mai 1933. Hannover, Inst. f. physikal. Chemie.) Rupp.

K. Sitte, *Zur Theorie des β-Zerfalls.* Unter der Voraussetzung der Existenz des positiven Elektrons als „Dirac-Loch" lassen sich die Dirac-Gleichungen für das Elektron auch auf das β-Strahlungsproblem anwenden. Die Übergänge aus dem positiven in das negative Energiespektrum sind unmöglich, weil alle Zustände negativer Energie angeregt sind. In der Nähe einer Potentialschwelle besteht eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit aus diesen besetzten Zuständen in das positive Energiespektrum derart, daß 2 Elektronen, ein positives u. ein negatives, entstehen müssen. Weitere Aussagen aus der Theorie lassen sich unter Aufgabe des Energiesatzes erhalten. So können in erster Näherung die Emissionswahrscheinlichkeiten eines Elektrons mit einer bestimmten Energie erhalten werden. Anschließend läßt sich die Wahrscheinlichkeit eines Überganges mit einer Drehimpulsänderung des Kerns um ± 1 untersuchen, was die gleichzeitige Emission von β- u. γ-Strahlen bedeutet. Die Übereinstimmung der theoret. Voraussagungen mit der Erfahrung liefert ein Argument gegen die Gültigkeit des Energiesatzes u. spricht für die Ununterscheidbarkeit aller Kerne eines radioakt. Elementes. (Physik. Z. **34**. 627—30. 15/8. 1933. Prag.) G. Schmidt.

William D. Harkins, *Halb-α-Teilchengruppen in Atomkernen in bezug auf die Bindungsenergie.* Nach der Formel von Harkins u. Masson sind die Halb-α-Teilchen-

gruppen paarweise zu α-Teilchen verbunden, wenn die Kernladungszahl gerade ist. Ist die Isotopenzahl 0, so kann die Kernladungszahl niemals größer als 7 für Atomarten sein, für welche die Kernladungszahl ungerade ist. Ist die Anzahl der α-Teilchen im Kern größer als 3, so tritt keine ungerade Halb-α-Teilchengruppe auf. Ist dagegen eine ungerade Halb-α-Teilchengruppe vorhanden, so ergibt eine Hinzufügung einer zweiten Halb-α-Teilchengruppe Energien von 23, 21 u. $20 \cdot 10^6$ e V in drei untersuchten Fällen. Andererseits hat die Hinzufügung einer ungeraden Halb-α-Teilchengruppe nur Energien von 3,4 u. $8{,}5 \cdot 10^6$ e V ergeben. (Physic. Rev. [2] **43**. 1059. 15/6. 1933. Chicago, University.) G. Schmidt.

F. W. Brown und **C. G. Dunn**, *Atomwellenfunktionen.* (Vgl. C. **1933**. II. 1301.) In dem Hartree-Feld für n. B sind die Energieparameter für die $1S$-, $2S$- u. $2P$-Elektronen angenähert zu 15,50, 0,915 u. 0,437 in Einheiten des H_2-Ionisationspotentials bestimmt worden. (Physic. Rev. [2] **43**. 1047. 15/6. 1933. Univ. of Illinois.) G. Schmidt.

M. A. Tuve, L. R. Hafstad und **O. Dahl**, *Kernuntersuchungen unter Benutzung des Van de Graaffschen elektrostatischen Generators.* Für die Verss. der Zertrümmerung verschiedener Elemente wird ein Van de Graaffscher Generator benutzt. Die positive Ionenquelle ist ein Hohlanodenspannungsbogen. Die Hochspannungsapparatur liefert durchschnittlich 600 kV, das Maximum beträgt 750 kV. Wird Li mit Protonen von 600 kV beschossen, so treten 2 α-Teilchengruppen in nahezu gleicher Anzahl auf. Die kürzere besitzt 19 mm Reichweite. B liefert eine 20-mal größere Ausbeute als Li u. zwar in 2 Gruppen, von denen die kürzere 28 mm-Gruppe mit etwa $4 \cdot 10^6$ einfallenden Protonen pro α-Teilchen überwiegt. Unterss. nach Neutronen aus Li, B u. Be, die mit Protonen oder mit He-Ionen beschossen werden, haben negative Resultate geliefert. (Physic. Rev. [2] **43**. 1055. 15/6. 1933. Carnegie Institution of Washington.) G. Schmidt.

William D. Harkins, David M. Gans und **Henry W. Newson**, *Der Zerfall von Atomkernen durch Neutronen.* Durch photograph. Aufnahmen ist die Wrkg. von Neutronen hoher Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen wie N_2 u. Ne untersucht worden. Die Kernzertrümmerung erfolgt bei N bedeutend häufiger als bei Ne. Die Beobachtungen haben ein Neutron mit einer Energie von $15 \cdot 10^6$ eV angezeigt. Der Kernzerfall ohne Einfangen des Neutrons wird besprochen. In den Zerfallsprozessen mit Neutroneneinfang verschwindet stets die Energie u. wird wahrscheinlich als γ-Strahlung emittiert. (Physic. Rev. [2] **43**. 1055—56. 15/6. 1933. Univ. of Chicago.) G. Schmidt.

N. Feather, *Zusammenstöße der α-Teilchen mit Fluorkernen.* Für die Verss. des Vf. wird die Wilson-Kammer benutzt. Insgesamt sind stereoskop. Aufnahmen von 455 000 α-Bahnen in einem Gemisch von CF_4 u. He ausgeführt worden. Die Strahlenquelle (Th B + C + C′) befand sich außerhalb der Wilson-Kammer. Die ersten 1,5 cm Reichweite jeder Teilchengruppe konnten nicht beobachtet werden. Für das verbleibende Reichweitegebiet wurde keine Protonenzertrümmerung erhalten. Die Messungen an 70 gegabelten Bahnen wurden für eine Reichweite-Geschwindigkeitskurve für F-Rückstoßatome benutzt. Kontrollmessungen wurden durch 5 Zusammenstöße mit He-Kernen u. einem Zusammenstoß mit dem Kern des H-Atoms erhalten. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes mit C-Kernen wird diskutiert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **141**. 194—209. 3/7. 1933. Cambridge, Trinity College.) G. Schmidt.

R. M. Langer und **R. W. Raitt**, *Die Radioaktivität des Berylliums.* Die Reichweite des Zerfallsprod. aus Be beläuft sich auf etwa 1 cm in Luft. Eine Al-Folie von 1 μ Dicke verringert die Ionisation um 40%. Die α-Teilchen erzeugen etwa $4 \cdot 10^4$ Ionen längs ihres Weges. Unter Berücksichtigung der radioakt. Verunreinigungen des Be läßt sich die Zerfallskonstante des Be zu $10^{-21} \cdot$ Sek.$^{-1}$ berechnen. Dieser Wert kann mit dem He-Geh. in alten Be-Mineralien verglichen werden. Die Condon-Gurney-Gamowsche Theorie des radioakt. Zerfalls ergibt nicht die richtige Größenordnung für die Zerfallskonstante. (Physic. Rev. [2] **43**. 1055. 15/6. 1933. California Inst. of Technology.) G. Schmidt.

Robley D. Evans und **M. C. Henderson**, *Das Versagen des Nachweises der Radioaktivität in Beryllium mit dem einfachen Verstärker.* Die Verss. von Langer u. Raitt (vgl. vorst. Ref.) über die Aktivität des Be konnten von den Vff. mit einer einfachen Verstärkeranordnung zum Nachweis einzelner α-Teilchen nicht bestätigt werden. Zum Nachweis der Aktivität des Be wurde eine frisch hergestellte Be-Oberfläche in eine Entfernung von 1 mm vom Eintritt der Ionisationskammer angebracht. Alle

aus dem Be emittierten α-Teilchen mit einer Reichweite von mehr als 3 mm konnten registriert werden. Mehrfache Wiederholungen der Verss. haben stets negative Ergebnisse innerhalb des wahrscheinlichen Fehlers geliefert. Abschließend zeigen die Verss. an, daß bei einer evtl. Aktivität des Be α-Teilchen sehr kurzer Reichweiten emittiert werden, oder daß das Be eine Zerfallskonstante besitzt, die bedeutend geringer ist als sie von Langer u. Raitt angegeben worden ist (10^{-21} Sek.$^{-1}$). (Physic. Rev. [2] **44**. 59. 1/7. 1933. Univ. of California.) G. Schmidt.

G. B. Rizzo, *Die Gammastrahlen des vulkanischen Tuffs von Neapel.* Bei der Unters. der radioakt. Strahlung in einem 20 m tiefen Stollen in vulkan. Tuff ergibt sich der Absorptionskoeff. in Fe zu $\mu = 0{,}3248$ u. daraus die Intensität der durchdringenden Strahlung zu $q_0 = 19{,}43\ J$. Aus dem Absorptionswert $(\mu/\varrho)_{Fe} = 0{,}0416$ qcm·g^{-1} läßt sich folgern, daß die Strahlung teilweise von ThC″ stammt. (Rend. Accad. Sci. fisich. mat., Napoli [4] **2**. (71). 44—49. 1932.) R. K. Müller.

G. B. Rizzo, *Die durchdringenden Strahlungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Instituts für Erdphysik der Universität Neapel. Mit Meßapp. nach Kolhörster (a offen, b oben offen, c mit Fe-Schutzschirm von 5 cm Stärke) werden für die Intensität der durchdringenden Strahlung in der Atmosphäre von Neapel folgende Werte gefunden: $q_a = 10{,}84\ J$, $q_B = 4{,}38\ J$; $q_c = 3.95\ J$; daraus folgt $\mu = 0{,}2019$ cm^{-1}; $(\mu/\varrho)_{Fe} = 25{,}9 \cdot 10^{-3}$ qcm·g^{-1}. Die Eigenintensität der durchdringenden Strahlungen wird zu $q_0 = 11{,}40\ J$ berechnet. (Rend. Accad. Sci. fisich. mat., Napoli [4] **2** (71). 99—132. 1932.) R. K. Mü.

J. C. Street, *Erzeugung von Sekundärstrahlen durch Höhenstrahlen.* (Vgl. C. **1933**. I. 11.) Durch eine Anordnung von 3 Geiger-Müller-Zählern ist die Erzeugung von Sekundärstrahlen in Pb untersucht worden. Die Pb-Filter befanden sich zwischen dem oberen u. den beiden unteren Zählern. Durch das Auftreten von Dreifachkoinzidenzen wurden 2 oder mehr zusammenhängende Strahlen angezeigt. Eine Schätzung des durchschnittlichen Anteils der Sekundärstrahlen liefert den Wert von 0,04 für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Primärstrahl auf 1 cm Weg in Pb einen Sekundärstrahl pro Winkeleinheit im Gebiet von 35° mit dem Originalstrahl erzeugt. (Physic. Rev. [2] **43**. 1055. 15/6. 1933. Harvard University.) G. Schmidt.

K. Lion, *Die Erregung von Röntgenstrahlen durch Stoß positiver Ionen hoher Geschwindigkeit.* Die für die Theorie des Ionenstoßes wichtige Strahlung, die beim Auftreffen von Ionen auf feste Körper entsteht, ist bisher trotz zahlreicher Verss. verschiedener Beobachter nicht nachzuweisen gewesen. Die Strahlung wurde entweder überhaupt nicht gefunden, oder der gefundene Effekt konnte auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Vf. hat nun die Verss. mit größeren Kanalstrahlenenergien wieder aufgenommen, u. beschreibt in vorliegender Arbeit eine Anordnung für die Erzeugung von Ionenströmen bis zu 5 mAmp. u. 150 kVolt. Das für diesen Zweck besonders konstruierte Kanalstrahlenrohr wird ausführlich beschrieben. — Mit dieser Apparatur wird photograph. nachgewiesen (Film im Vakuum), daß ein durch magnet. Ablenkung ausgesonderter Ionenstrom, der auf eine Metallplatte (Pb) auftrifft, eine Röntgenstrahlung auslöst. Die ungefähre Wellenlänge der Röntgenstrahlung wird durch Absorptionsmessungen mit Al festgestellt u. beträgt mehr als 6 Å. — Die Fehlerquellen werden diskutiert, u. es wird gezeigt, daß der Effekt durch prim. oder sek. Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht, oder durch direkt auf den Film treffende Korpuskularstrahlen (diese werden durch 3,5 μAl vom Film ferngehalten) nicht hervorgerufen sein kann. (Z. Physik **83**. 431—41. 28/6. 1933. Darmstadt, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) Skaliks.

F. Blank, *Über die Mosaikstruktur der Krystalle.* Zusammenfassender Bericht. (Physik. Z. **34**. 353—68. 1/5. 1933.) Skaliks.

E. A. Owen und **John Iball**, *Die thermische Ausdehnung von Zink nach der Röntgenmethode.* Die Gitterkonstanten von Zn wurden nach der Pulvermethode bei verschiedenen Tempp. zwischen 20 u. 400° gemessen. Die Struktur bleibt auch bei den höchsten Tempp. eine hexagonal-dichteste Packung, es gibt also keine allotrope Form in diesem Temp.-Gebiet. Aus den Messungsergebnissen wird der mittlere Koeff. der linearen u. der Volumausdehnung für verschiedene Temp.-Gebiete berechnet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **16**. 479—88. Aug. 1933. Bangor, Univ. College of North Wales.) Skaliks.

G. Natta, *Struktur und Polymorphie der Halogenwasserstoffsäuren.* (Vgl. C. **1931**. I. 1235. **1932**. II. 661.) Die von Vf. früher festgestellte, von Ruhemann u. Simon (C. **1932**. II. 661) bestrittene Existenz einer kub. flächenzentrierten Modifikation des festen HBr scheint auf das Gebiet zwischen den beiden oberen Umwandlungspunkten

(vgl. Giauque u. Wiebe, C. **1928**. II. 2713) beschränkt zu sein, Gitterkonstanten: $a = 5{,}76$—$5{,}78$ Å, $v = 191$—$193 \cdot 10^{-24}$ ccm, D. 2,76—2,80; a wird im Vergleich mit NaCl beim unteren Umwandlungspunkt zu 5,76 Å bestimmt. Die unterhalb 100° absol. beständige Modifikation des HBr zeigt rhomb. Symmetrie mit $a:b:c = 0{,}985:1:1{,}075$ (c/a ähnlich wie beim tetragonalen HJ), $a = 5{,}555$, $b = 5{,}64$, $c = 6{,}063 \pm 0{,}01$ Å, $v = 190 \cdot 10^{-24}$ ccm, D. 2,81, Raumgruppe V^7 oder V_h^{23}. Die Gitterkonstante des kub. HCl (beständig oberhalb 98° absol.) wird im Vergleich mit NaCl zu 5,46 Å bestimmt, $v = 162{,}8 \cdot 10^{-24}$ ccm, D. 1,48; die unterhalb 98° absol. beständige HCl-Modifikation zeigt rhomb., flächenzentrierte Struktur mit $a:b:c = 0{,}94:1:1{,}075$ ($a = 5{,}03$, $b = 5{,}35$, $c = 5{,}71 \pm 0{,}02$ Å bei ca. 95° absol.), Vol. der 4 Moll. enthaltenden Elementarzelle $154{,}7 \cdot 10^{-24}$ ccm, D. 1,55, Raumgruppe wie oben HBr. (Gazz. chim. ital. **63**. 425—39. Juni 1933. Mailand, T. H., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

G. Natta und **O. Vecchia**, *Struktur und Polymorphie des Silbercyanids.* AgCN ist dimorph. Bei der stabilen rhomboedr. Modifikation nimmt Vf. zwei Moll. in der Elementarzelle an, Raumgruppe C_{3v}^6, die danach berechnete D. (4,72) ist etwas höher als die experimentell bestimmte; das Mol.-Vol. (46,8) liegt zwischen denjenigen von AgCl u. AgBr. Die kub. Modifikation (Raumgruppe T'' oder $T\,d'$ wie NaCN) wird nur in fester Lsg. mit AgBr beobachtet, ihre Elementarzelle enthält 4 Moll., a wird durch Interpolation zu $5{,}69 \pm 0{,}03$ Å berechnet, $v = 184 \cdot 10^{-24}$ ccm, Mol.-Vol. 46,0, D. 4,80. Die auch bei den Ag-Halogeniden beobachtete Gitterkontraktion gibt eine Erklärung für physikal. Eigg., z. B. die Löslichkeit, die mit $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ zwischen den Löslichkeiten von AgCl u. AgBr liegt. Bei Fällung unter n. Bedingungen muß sich immer die weniger l. rhomboedr. Modifikation bilden, während die kub. nur in Ggw. von Br′ entsteht. (Gazz. chim. ital. **63**. 439—48. Juni 1933. Mailand, T. H., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

Binayendra Nath Sen, *Berechnung der Atomabstände bei engster Packung.* Nach der C. **1933**. II. 1856 referierten Arbeit des Vf. ist das Reaktionsvermögen zwischen Hg u. Metallen davon abhängig, daß deren geringster Atomabstand oberhalb 2,5 Å liegt; dieser Wert entspricht sehr wahrscheinlich dem Atomabstand des Hg. Da der Wert für den Atomabstand des Hg nicht bekannt war, wird in vorliegender Arbeit der Vers. gemacht, diese Zahl abzuleiten u. auch die entsprechenden Werte für andere Elemente zu finden. Gewisse Erwägungen, die in der Arbeit nur angedeutet werden, führen Vf. zu der Formel: $D = P/V_i \cdot d\sqrt{K/V}$ (D = Abstand bei engster Packung; P = Parachor; d = Atomdurchmesser; V = Wertigkeit; V_i = Ionisationspotential; K = Konstante = 1,58). Es werden dann die Abstände für *Hg, Cd, Ca, Li, Na, K, Cu, Pb, Ti, Si* u. *Sb* berechnet u. mit experimentellen Werten (Bragg u. a.) verglichen. Vf. findet befriedigende Übereinstimmung. (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 410—14. 20/6. 1933. Kalkutta, Presidency College, Chem. Lab.) Skaliks.

C. Ramsauer und **R. Kollath**, *Die Beeinflussung langsamer Protonen durch neutrale Gasmoleküle.* Nach früher entwickelten Methoden wird der Wirkungsquerschnitt von Kr, X, CH_4 gegenüber langsamen Protonen (30—1500 Volt) u. die Streuung langsamer Protonen in Kr u. X gemessen u. das erhaltene experimentelle Material durch weitere Verss. vervollständigt. In bezug auf die Umladung, die allein neben der elast. Streuung noch auftritt, zeigen die Edelgase eine Reihenfolge von He zum X. CH_4 steht in seinem gesamten Verh. dem X sehr nahe. Der Umladungsquerschnitt von H_2 u. Ar mündet bei kleiner Protonenenergie nicht direkt in den Wert 0, sondern nimmt zunächst einen konstanten Verlauf. Ein für alle untersuchten Gase gültiger Zusammenhang zwischen Umladung u. Ionisierungsspannung läßt sich nicht angeben. Soweit sich aus dem vorliegenden Material schließen läßt, ist die Geschwindigkeit der am Umladungsvorgang beteiligten Gasmoleküle geringer als sie sein müßte, wenn das Proton beim Umladungsstoß eine merkliche Richtungsänderung erlitten hätte. (Ann. Physik [5] **17**. 755—80. 30/7. 1933. AEG.-Forsch.-Inst.) Brüche.

H. L. Bröse, *Prinzipielle Bemerkungen über Wirkungsquerschnitte an Gasmolekülen.* Vf. diskutiert nochmals die in einigen wichtigen Punkten voneinander abweichenden Prinzipien, die den Methoden zur Messung des Wirkungsquerschnittes von Ramsauer u. Townsend zugrunde liegen. (Ann. Physik [5] **17**. 816—20. 30/7. 1933.) Brüche.

Cheng Chuan Ko, *Die Dissoziationswärme von Bi_2 mit der Molekularstrahlmethode bestimmt.* Vf. benutzt den Zartmanschen Geschwindigkeitsanalysator, um das zusammengesetzte Spektrum von Bi-Atomen u. Bi_2-Moll. bei 827, 851, 875, 899, 922 u. 947° zu messen. Das Verhältnis von Bi-Atomen zu Bi_2-Moll. konnte auf 1% bestimmt werden. Die Dampfdrucke wurden experimentell durch Ausströmungs-

verss. ermittelt. Diese Werte zusammen mit den im Strahl gefundenen Dissoziationsgraden gaben die Dissoziationswärme. Sie wurde zu 77 100 ± 1200 cal berechnet. — Das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz wurde unter der Annahme eines bestimmten Verhältnisses von Bi-Atomen zu Bi_2-Moll. im Strahl geprüft. Auf der Seite großer Geschwindigkeiten ist die Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Genauigkeit. Auf der Seite kleiner Geschwindigkeiten treten Abweichungen auf. Hier geben die beobachteten Kurven für Geschwindigkeiten unterhalb $\alpha/2$ (α = wahrscheinlichste Geschwindigkeit) mehr Moll., als die Theorie fordert. Darin zeigt sich das Vorhandensein von Moll. mit größerer M. als Bi_2 im Strahl. Bei niedrigeren Tempp. konnte auch eine Zacke entsprechend Bi_3-Moll beobachtet werden, die zu weniger als 2% vorhanden waren. (Physic. Rev. [2] **44**. 129—30. 15/7. 1933. Univ. of Californ. at Berkeley.) Schnurmann.

Georg Joos, *Linienspektren der Atome.* I. Fortschrittsbericht mit Berücksichtigung des Schrifttums bis Anfang 1933. (Physik. Ber. **1**. 81—100. 1933. Jena.) Skaliks.

G. Piccardi, *Über das Spektrum der roten Sterne vom Typus „M" und „N".* (Vgl. C. **1932**. II. 1114.) Um die bei den roten Sternen beobachtete, wegen der Rk. $TiO + {}^1/_2 C_2 \rightleftharpoons Ti + CO$ an sich für unwahrscheinlich gehaltene Koexistenz von TiO- u. C_2-Banden zu rekonstruieren, beobachtet Vf. eine O_2-Flamme, in der die Banden von OH, CH u. C_2 vorkommen, nach Beladung mit $TiCl_3$. Tatsächlich treten in dieser Flamme TiO-Banden auf, jedoch zusammen mit CH-Banden; C_2-Banden existieren ebenfalls zusammen mit CH-Banden, nicht aber direkt mit TiO-Banden, die erst da auftreten, wo die C_2-Banden endigen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 952 bis 954. 2/6. 1933. Florenz, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

W. E. Curtis, *Bogenspektrum von Jod.* Es wird gegen die Arbeit von Deb (vgl. C. **1933**. II. 1968) eine Reihe von Einwendungen erhoben, gegen seine Deutung vieler Funkenlinien als Bogenlinien, gegen seine Best. der Multiplettaufspaltung, gegen die Vernachlässigung der aus der Hyperfeinstruktur bekannten j-Werte u. gegen seine Annahme des Ionisierungspotentials bei 10,548 Volt. (Nature, London **131**. 398—99. 18/3. 1933. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.) Guggenheimer.

J. S. Petrus Blumberger, *Der Azochromophor.* V. (IV. vgl. C. **1933**. I. 2782.) Vf. bezeichnet die Unterschiede im Verh. der o-Oxyazofarbstoffe u. dem der übrigen drei Gruppen von Azochromophoren hinsichtlich des Einflusses verschiedener Substituenten mit *Chromophorinversion.* Mit Hilfe dieser Chromophorinversion lassen sich sowohl die Farbänderungen von o-Oxyazofarbstoffen mit Hydroxylionen als auch die Farbänderungen der Aminoazofarbstoffe mit Wasserstoffionen erklären. Werden Hydroxylionen in genügender Konz. zu der Lsg. eines o-Oxyazofarbstoffes zugefügt, so wird die koordinierte OH-Gruppe in die freie ONa-Gruppe übergeführt u. infolgedessen die Chromophorinversion aufgehoben. Bei Zusatz von Wasserstoffionen in genügender Konz. zur Lsg. eines Aminoazofarbstoffes bildet sich ein Additionsprod., das den Bau eines koordinierten Oxyazochromophoren aufweist; folglich tritt hier wieder die Chromophorinversion auf. Der Charakter der Induktion im Molekül ist ausschlaggebend für obige beiden Arten von Farbänderungen. Ist im Molekül eines o-Oxyazofarbstoffes eine homogene Induktion vorhanden, so wird der Farbumschlag mit Hydroxylionen positiv, bei heterogener Induktion negativ sein. Bei homogener Induktion im Molekül eines Aminoazofarbstoffes wird der Farbumschlag mit Wasserstoffionen klein oder undeutlich, bei heterogener Induktion stark positiv sein. Vf. lehnt eine chinoide Konfiguration für die o-Oxyazofarbstoffe ab. — Ein neuer „Auxochrom" *NHNa* wird zu den bekannten hinzugefügt. (Chem. Weekbl. **30**. 538—47. 29/7. 1933. Delft, Lab. d. Ned. Verf.-en Chemikalienfabrik.) Kuno Wolf.

J. H. de Boer und **W. de Groot**, *Die Lage der Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenidkrystalle.* Es wird betont, daß die von Fröhlich (C. **1933**. I. 2520) theoret. abgeleitete Beziehung $\nu d^2 = 0{,}45$ cm^2 sec^{-1} sich auf den erregten Zustand eines verfärbten Krystallgitters bezieht, u. somit nicht ganz zu identifizieren ist mit der empir. Beziehung Mollwos ($\nu d^2 = 0{,}50$ cm^2 sec^{-1}; vgl. C. **1932**. I. 2137), welche sich auf die Lichtabsorption durch an Lockerstellen gebundene Alkaliatome bezieht. (Z. Physik **83**. 517—20. 28/6. 1933. Eindhoven, Natuurkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Skaliks.

Alfons Schloemer, *Über den räumlichen Bau phosphorescierender Gemische.* Im Mittelpunkt eines Phosphorescenzzentrums steht stets ein akt. Ion oder eine elektr. differenzierte Atomgruppe. Es ist entweder von einem Krystallgitter umgeben, dessen Ordnung es stört, oder die Molekeln oder Gruppen sind nach Art eines Solvates um

das Zentrum geordnet (gerichtete Dipole; vgl. A. Schlömer, Diss., Aachen 1930). In diesem Falle spielt das akt. Ion die Rolle des gel. Stoffes u. die Grundmasse die Rolle des Lösungsm. Die Solvate entstehen beim Schmelzprozeß oder bei der Synthese des Phosphors u. bleiben bei schneller Abkühlung auch bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Während der Abkühlung entstehen Spannungen in dem Phosphor, die vielleicht den Störungen des Krystallgitters der Grundmasse durch gitterfremde Ionen entsprechen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **137**. 40—46. 25/4. 1933. Aachen, Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) Kutzelnigg.

M. Travniček, *Über neue Phosphore aus Sulfathydraten des Aluminiums und anderer Metalle mit organischen Leuchtstoffen.* Analog den Borsäurephosphoren können solche mit *Aluminiumsulfathydrat* als Grundsubstanz erhalten werden. Zur Herst. der Phosphore wird das Salz mit dem gleichen Gewicht W. u. mit einer geeigneten Menge der Leuchtstofflsg. (z. B. Fluorescein) versetzt u. in flachen Schalen rasch auf 130 bis 140° erhitzt, wobei die M. teilweise entwässert wird u. nach dem Erkalten glasartig erstarrt. Die Phosphore können aber auch als eine Art fester Schaum erhalten werden. Aus den verschiedenen Präparationsverss. des Vf. ergibt sich u. a., daß ein gewisser W.-Geh. notwendig ist u. daß die Einlagerung eines Leuchtstoffmoleküls nur während der W.-Abgabe, niemals während der Aufnahme von W. durch das teilweise oder ganz entwässerte Aluminiumsulfat erfolgt. Ein *Fluorescein*-Geh. von etwa 0,3 mg (pro g wasserfreies Sulfat) ergibt die maximale Phosphorescenzintensität. Nachleuchtdauer bei 15—25° 20 Sekunden bis 1 Minute, bei —191° doppelt so lang. Leuchtstoffe mit p-Stellung phosphorescieren kräftiger als solche mit o- oder m-Stellung. Die Farbe des Nachleuchtens ist von der Konz. des Leuchtstoffes u. von der Temp. stark abhängig (Überlagerung dreier Banden). — Zerreiben eines Fluoresceinphosphors ergibt eine bedeutende Intensitätsabnahme u. um so stärkere Blautönung des Phosphorescenzlichtes, je feinkörniger der Phosphor zerteilt wurde. Es handelt sich nicht um „Druckzerstörung" der Zentren, denn die Phosphorescenz tritt wieder auf, sobald das Pulver mit Aceton usw. getränkt wird. Dieser „Korngrößeneffekt" kann auch zur Erklärung des günstigen Einflusses der Fluoridzusätze zu Lenard-Phosphoren herangezogen werden. (Die CaF_2-haltigen Phosphore sind lichtdurchlässiger, daher größere Eindringungstiefe des erregenden Lichtes u. Emission aus tieferen Schichten mit geringeren Verlusten durch Absorption.) — Erregungsverteilung des Phosphors u. der das Fluorescein zerstörende Spektralbereich sind nicht ident. Durch Einverleibung farbloser Salze werden Intensität, Farbe u. Dauer der Phosphorescenz beeinflußt. Phosphore von ähnlichen Eigg. werden erhalten, wenn Al durch Be, Zr oder Th, oder S durch Se ersetzt wird. (Ann. Physik [5] **17**. 654—78. Juli 1933. Graz, Physikal. Inst. d. Univ.) Kutzelnigg.

H. V. Knorr und **V. M. Albers**, *Fluorescenz der Chlorophyllösungen.* Die Fluorescenz der Lsgg. von Chlorophyll in wss. Ä., Bzl., Aceton u. Methanol wurde mittels kurz angedeuteter Anordnung aufgenommen; sie bestand aus Haupt- u. zweiter Bande, deren Maxima für verschiedene Lösungsmm. in entsprechenden Wellenlängenbereichen angegeben werden. Die bei kontinuierlicher Bestrahlung der Lsgg. beobachtete Verschiebung der Hauptbande nach Violett u. der zweiten Bande nach Rot wird den Zusatzbanden der photochem. entstandenen fluorescierenden Prodd. zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] **43**. 379. 1/3. 1933. Kettering Foundation, Antioch College.) Khodschaian.

Clarence Delmar Thomas und **R. T. Dufford**, *Wirkungsgrad der die Oxydation Grignardscher Verbindungen begleitenden Chemiluminescenz.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. C. **1932**. II. 3523) wird das bei der Oxydation Grignardscher Verbb. auftretende Luminescenzlicht photometriert. Gleichzeitig wird die bei der Oxydation entwickelte Wärme bestimmt, so daß sich die Energieausbeute in bezug auf die Luminescenz berechnen läßt. Sie bewegt sich für verschiedene aromat. Bromide in der Größenordnung von 10^{-7}—10^{-5} %. Sowohl der calorimetr. als der photometr. Messung stellen sich erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Über deren Überwindung vgl. das Original. (J. opt. Soc. America **23**. 251—55. Juli 1933. Univ. of Missouri.) Kutzelnigg.

G. Gollnow, *Photozellen und ihre Bedeutung für die Praxis.* Beschreibung der physikal. Grundlagen u. Beispiele für die Anwendung von Photozellen. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 604—05. 22/7. 1933.) R. K. Müller.

W. Kluge, *Empfindliche lichtelektrische Zellen für Rot und Ultrarot.* Vf. berichtet über Messungen der absol. spektralen Ausbeute an rotsensibilisierten Cäsiumphotozellen vom Schichttypus Ag—Cs_2O—Cs. Die wiedergegebenen Kurven zeigen die bekannten zwei selektiven Maxima (C. **1933**. II. 991) u. lassen eine relativ starke Streuung zwischen verschiedenen Zellen erkennen. Die Rotsensibilisierung hat keine

Verminderung der Allgemeinempfindlichkeit zur Folge; im Gegenteil wird auch die Blauempfindlichkeit mit gehoben. Es wird empfohlen, mit moduliertem Licht in Verb. mit einem Wechselstromverstärker zu arbeiten, um von Störungen durch den Dunkelwiderstand unabhängig zu sein. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **32**. 142—44. Aug. 1933. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) Etzrodt.

P. Specht, *Über den lichtelektrischen Effekt am SiC-Detektor.* (Vgl. Lossew, C. **1933**. II. 185.) Vf. untersucht elektrometr. die Photo-EK. an SiC-Krystallen. Der Effekt ändert sich stark bei Variation der Berührungsstelle u. ist nur bei schwachem Kontaktdruck der Spitze zu beobachten. Maximal wurden 2 V u. 10^{-12} bis 10^{-9} Amp. gemessen. An den gleichen Stellen wurde auch die Gleichrichterwrkg. untersucht; zwischen Photospannung u. unipolarer Leitfähigkeit ergab sich direkte Proportionalität. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigt sättigungsartigen Charakter. Mit steigender Temp. sinkt die Photo-EK. stark. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Goldmann u. Lukasiewitsch (C. **1933**. I. 3543) u. von Barth u. Dember (C. **1933**. I. 3289) für Kupferoxydul. (Physik. Z. **34**. 640. 15/8. 1933. Halle.) Etzrodt.

V. Sihvonen und **A. Jussila**, *Über eine bei anodischer Polarisierung an peroxydbildenden Metallen auftretende Photoaktivität.* Bei Belichtung einer Ag-Anode in verd. NaOH (auch unter Oxydation in verd. KCl-Lsg.) oder einer Pb-Anode in verd. H_2SO_4 mittels Projektionsapp. oder Hg-Lampe wird bei bestimmten Stromstärken eine starke einige Zehntel Volt betragende Erniedrigung des anod. Potentials beobachtet. Vff. untersuchen den Zusammenhang zwischen der anod. Polarisation u. dem Potential, bei dem die Photoaktivität auftritt, sowie den Einfluß der Lichtintensität. Der photolyt. Vorgang scheint beim Ag, vermutlich auch beim Pb in Peroxydzerfall zu bestehen. Bei Anwendung anderer Anodenmaterialien (Pt, Graphit, Ni, Fe, Cu, Cu + Cu_2O) wird der Effekt nur in wesentlich schwächerem Maße beobachtet. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **6**. Ser. B. 65—66. 15/7. 1933. Helsingfors, T. H.) R. K. Mü.

H. A. Stuart und **H. Volkmann**, *Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten.* I. *Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit.* Um die für eine quantitativ richtige Theorie des Kerr-Effektes in Fll. erforderlichen experimentellen Unterlagen zu gewinnen, wird die Temperaturabhängigkeit der Kerr-Konstanten einiger Fll. (C_6H_6, n-C_7H_{16} u. CCl_4) mit einer Absolutmethode gemessen. Ferner wird die molare Kerr-Konstante des *Nitrobenzols* in Lsgg. von C_6H_6, n-C_7H_{16} u. CCl_4 als Funktion der Konz. bestimmt, u. zwar bei verschiedenen Tempp. Diese Beobachtungen, sowie die anderer Autoren werden eingehend mit der Langevin-Bornschen Theorie verglichen. Es zeigt sich, daß die in Fll. u. Lsgg. beobachteten Werte 2—5,5-mal kleiner als die von der Theorie geforderten sind, u. daß mit steigender Temp. die Abweichungen kleiner werden. Als wesentliche Ursache dieser Abweichungen wird der Ordnungszustand in Fll. angesehen. (Z. Physik **83**. 444—60. 28/6. 1933. Königsberg i. Pr., II. Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

H. A. Stuart und **H. Volkmann**, *Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten.* II. *Über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und dessen Einfluß auf die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, den Depolarisationsgrad bei der molaren Lichtzerstreuung und den Kerreffekt.* Um die in der vorst. referierten Arbeit ausgesprochene Ansicht, daß für die Abweichungen von der Langevin-Bornschen Theorie im wesentlichen der Ordnungszustand der Fll. verantwortlich sei, näher zu begründen, wird das Verh. der Mol.-Refr. u. -Polarisation, ferner das der Orientierungspolarisation u. des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung bei Dichteänderungen, u. zwar beim Übergang vom gasförmigen zum fl. Zustande besprochen. Es zeigt sich bei all diesen Erscheinungen, daß, abgesehen von der Dipolassoziation, größere Abweichungen von den molekularen, zunächst nur für den Gaszustand gültigen Theorien immer erst dann auftreten, wenn die D. so groß u. damit die Abstände der Moll. so klein geworden sind, daß schon aus räumlichen Gründen eine ungeordnete Verteilung der Molekülachsen unmöglich geworden ist. Unter diesem Gesichtspunkt wird das Verh. der Kerr-Konstanten in Fll. diskutiert. Zum Schluß wird eine von Raman-Krishnan vorgeschlagene Erweiterung der Theorie des Kerr-Effektes in Fll. besprochen, u. gezeigt, daß sie mit den Beobachtungen nicht verträglich ist. (Z. Physik **83**. 461—82. 28/6. 1933.) Skaliks.

Louis de Broglie, Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique. Paris: Hermann 1932. (XXVIII, 250 S.) 8°. 70 fr.

Marcel Boll, L'idée générale de la mécanique ondulatoire et ses premières applications; atome d'hydrogène, phénomènes chimiques, condition électrique. Paris: Hermann 1932. (74 S.) 16°.

Edward Dorris Mc Alister, Absolute intensities in the visible and ultra-violet spectrum of a quartz mercury arc. Washington: Smithsonian Inst. 1933. (18 S.) 8°. pap. , . 10.

[russ.] Arnold Jurjewitsch Pedder, Der Bau des Atoms u. seines Kernes. Petrosawodsk: Karel. pedagog. Inst. 1933. (II, 20 S.)

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

L. P. Latini und **I. Ranzi**, *Über die Bestimmung des Molekülradius des Ricinusöls auf Grund des Debyeeffektes.* Aus der Best. der Dispersion von Ricinusöl in benzol. Lsg. von verschiedener Konz. unter Ausschaltung der Assoziationswrkgg. ergibt sich für den Mol.-Radius ein erheblich höherer Wert als der von Kitchin u. Müller (C. **1929**. I. 1192) gefundene ($1{,}08 \cdot 10^{-8}$) nämlich $29{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm. (Boll. Soc. Eustach. **31**. 39—43. 1933.) R. K. Müller.

K. Sommermeyer, *Über Entstehung und Verhalten negativ geladener Metallpartikel in elektrischen Entladungen.* Vf. stellt sich die Aufgabe, experimentell die Frage der großen Konz. negativer Metallionen in Lichtbögen, wie sie für den Hg-Bogen nach Komnick vorhanden sein sollen, zu untersuchen. Die in bezug auf ihre Fähigkeit zur Bldg. negativer Ionen zu untersuchenden Substanzen (Mg u. Bi) wurden in der Entladungsbahn in einer W-Wendel verdampft. Bei stetiger u. langsamer Verdampfung (etwa 0,1 g/Stde.) war keine Veränderung der Anodenoberfläche bei Stromstärken bis zu 300 mAmp. u. Gasdrucken bis zu 5 mm Hg zu bemerken. Bei rascher oder stoßweiser Verdampfung der gleichen Menge fand dagegen ein Transport in Richtung zur Anode statt; bei niedrigeren Drucken u. Stromstärken verschwand der Effekt. Die Möglichkeiten zur Deutung der Vers.-Ergebnisse werden diskutiert. Es läßt sich nach diesen Verss. nicht klar entscheiden, ob negative Atomionen oder negativ geladene größere Teilchen transportiert wurden, die größere Wahrscheinlichkeit spricht gegen die Annahme negativer Atom- (oder Molekül-)Ionen. (Physik. Z. **34**. 582—89. 1/8. 1933. Greifswald, Univ.) Kollath.

N. Wolodkewitsch, *Über die elektrische Diffusion der Ionen in Gasen bipolarer Beladung.* (Vgl. C. **1933**. I. 2521.) Es wird gezeigt, daß man bei bipolarer homogener Beladung eines Gases die zeitliche Änderung der Ladungsdichte durch dieselbe Formel wie bei unipolarer Beladung darstellen kann. Die effektive Beweglichkeit erhält bei bipolarer Beladung denselben mathemat. Sinn wie bei unipolarer Beladung. Es werden Verss. mit bipolar beladenen Luftströmen beschrieben, deren Resultate mit der Theorie übereinstimmen. (Z. Physik **84**. 593—609. 12/8. 1933. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. f. physikal. Grundlagen d. Medizin.) Kollath.

J. D. Stephenson, *Experimentelle Untersuchung der elektrischen Entladung in Gasen bei normalen Temperaturen und Drucken.* (Proc. physic. Soc. **45**. 20—40. 1/1. 1933. — C. **1933**. I. 2653.) Kollath.

J. D. Stephenson, *Korona- und Funkenentladung in Gasen.* Experimentelle Unters. der Wechselstromkoronaentladung in Luft u. anderen Gasen unter Bedingungen, für die Raumladungseffekte vernachlässigbar klein sind. Die Versuchsergebnisse gehorchen für alle Gase exakt der von Peek u. a. angegebenen empir. Gleichung:

$$G_m = G_0 \cdot \varrho\,(1 + B/\sqrt{r \cdot \varrho}).$$

Die Konstanten G_0 u. B dieser Gleichung werden für einige Gase in Tabellenform gegeben. Es wird gezeigt, daß bei Annahme der Theorie von Russell die Erscheinungen bei der Kugelfunkenstreckenentladung sich beschreiben lassen durch

$$G_m = K \cdot G_0\,\varrho\,(1 + K'\,B/\sqrt{r \cdot \varrho}).$$

Haben hierbei G_0 u. B dieselben Werte wie in der Koronaentladung, so sind K u. K' Konstanten mit für alle Gase gleichem Wert. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine neue Formel für die Funkenentladung im Gleichfeld angegeben u. diese Entladungsform (als Meßmittel für Effektivspannungen) der Kugelfunkenstrecke (als Meßmittel von Spitzenspannungen) gegenübergestellt. Es werden hierzu die Versuchsergebnisse über die Funkenentladung im Gleichfeld bis zu 300 $kV_{eff.}$ bei Variation der Gasdichte u. der räumlichen Anordnung mitgeteilt. (J. Instn. electr. Engr. **73**. 69—82. Juli 1933. New-Castle-on-Tyne, Armstrong College.) Kollath.

W. v. Meyeren, *Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken.* Unters. der elektr. Aufzehrung von Luft u. H_2 im Druckgebiet zwischen 10^{-4} u. 10^{-6} mm Hg mittels einer Glühkathodenröhre besonderer Kon-

struktion: Glühkathode, Ringanode, starkes longitudinales Magnetfeld (bis zu 300 Gauss) zwecks Erzielung großer Laufstrecken der Elektronen u. großer Elektronenstromdichten, wodurch eine starke Gasionisation u. damit intensive Gasaufzehrung auch bei sehr kleinen Drucken erreicht wurde. In einem abgeschlossenen Gasvolumen von 2 l ließ sich der Druck innerhalb weniger Min. von $1 \cdot 10^{-4}$ auf $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg herabsetzen. Ausführliche Vers.-Reihen über die zeitliche Abhängigkeit der Gasaufzehrung u. über die Abhängigkeit der Gasaufzehrung von der Stärke des Magnetfeldes u. der Anodenspannung. (Z. Physik **84**. 531—40. 12/8. 1933. Karlsruhe, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) Kollath.

F. L. Mohler, *Elektronentemperatur und Konzentration angeregter Atome in der positiven Cs-Säule.* (Vgl. C. **1933**. I. 3058.) Bei hohen Stromstärken u. Drucken würde in der positiven Säule einer Cs-Entladung der Energieverlust durch unelast. Stöße vielmals größer sein als die Energieaufnahme, vorausgesetzt, daß nicht Stöße 2. Art die Anregungsenergie an die Elektronen zurückgeben. Die Konzentration angeregter Atome müßte in diesem Falle annähernd mit der Gleichgewichtskonz. für eine Temp. gleich der Elektronentemp. übereinstimmen. Diese Folgerung wurde nach der Methode der Linienumkehr geprüft. Die Lampentemperaturen, für die die Resonanzlinien verschwinden, wurden im allgemeinen nur wenig kleiner gefunden als die Elektronentempp., es besteht also nahezu Gleichgewicht zwischen Elektronen u. den im ersten angeregten Zustand befindlichen Atomen. (Physic. Rev. [2] **40**. 1042. 1932. Bureau of Standards.) Kollath.

Y. Toriyama und **U. Shinohara**, *Stoßkorona in Wasser.* Um genaue Daten über den Mechanismus der Durchbruchsphänomene in fl. Dielektriken zu erhalten, haben Vff. Koronaentladungsstöße von 10^{-4} bis 10^{-7} sec Dauer in dest. W. mit einem Spektrographen untersucht. Es traten dabei zwei verschiedene Typen von Koronaentladungen auf: die eine, in der Farbe Rosa, wurde im Falle ziemlich langer Stöße (10^{-4} bis 10^{-5} sec) erhalten, die andere, von weißer Farbe, im Falle kürzerer Stöße ($\sim 10^{-7}$ sec). Die Photographien der aufgenommenen Spektren sind in je einem Beispiel wiedergegeben. (Nature, London **132**. 240. 12/8. 1933. Sapporo [Japan], Hokk. Imp. Univ.) Kollath.

Sadakichi Shimizu, *Über die Veränderung des Nachwirkungseffektes bei Quarz mit der Temperatur.* (Vgl. C. **1933**. I. 908.) Der Einfluß der Temp. auf den Nachwirkungseffekt der elektr. Leitfähigkeit von Quarzplatten wurde bei verschiedenen Tempp. untersucht. Dabei ergab sich, daß die Abklingzeit u. das Verhältnis $(R_\infty/R)_t = 0$ umgekehrt proportional der Temp. abnehmen. Die Abklingzeit beträgt bei 300° den zehnten Teil der Zeit wie bei 10°. Die Veränderung der Abklingzeit mit dem vorher an eine senkrecht zur opt. Achse geschnittenen Quarzplatte gelegten Potential zeigt einen anomalen Wechsel beim Grenzpotential bei Zimmertemp. Diese Anomalie verschwindet langsam bei steigenden Tempp., u. erfährt einen fortlaufenden Wechsel oberhalb 300°. Der Einfluß der Ladungszeit auf den Nachwirkungseffekt wechselt ebenso mit der Temp. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**. 61—87. März 1933 [Orig.: engl.].) Düsing.

J. H. de Boer und **M. C. Teves**, *Thermische und photoelektrische Emission von Caesium-Caesiumoxydkathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Caesiumatomen in das Dielektrikum.* Es werden zunächst die Vorgänge der Emission besprochen. Der Primärprozeß der photoelektr. u. therm. Emission bei Kathoden, die aus Salz- u. Oxydschichten mit an diesen Schichten adsorbierten Atomen aufgebaut sind, besteht in einer Ionisierung dieser adsorbierten Atome. Wenn elektropositive Atome an einer Metallunterlage adsorbiert sind, besteht er in einer Ionisierung dieser adsorbierten Atome. Der Unterschied beider Kathodenarten kann schemat. folgendermaßen skizziert werden: Dielektr. Kathoden: $h\nu_r \neq e\varphi_0$; $h\nu_r$ konstant; $i \sim N$. Metall. Kathoden: $h\nu_r = e\varphi_0$; $\Delta\varphi \sim N$; $\log i \sim N$. Hierbei ist $h\nu_r$ die photoelektr. Rotgrenze, $e\varphi_0$ die Austrittsarbeit für die therm. Emission, N die Anzahl adsorbierter Atome pro qcm, u. i der Emissionsstrom. — Es werden dann Verss. mit Kathoden mit u. ohne eingebaute Cs-Atome beschrieben, die folgende Ergebnisse lieferten. Wenn bei den Salz- oder Oxydschichten enthaltenden Kathoden die Dicke der Salz- oder Oxydschichten von der Größenordnung 100 oder mehr Moll. gewählt wird, kann man die photoelektr. u. auch die therm. Emission stark fördern, indem man die Elektronennachlieferung durch die Schichten hindurch durch Einbau von Alkaliatomen erleichtert. Es wird besprochen, inwiefern die selektive Durchlässigkeit für Elektronen bestimmter Geschwindigkeiten mit dem Maximum der spektralen selektiven Photoemission zusammenhängen kann. — Bei der therm. Emission kann bei höheren Spannungen ein gewisser Ermüdungseffekt

beobachtet werden. (Z. Physik **83**. 521—33. 28/6. 1933. Eindhoven, Natuurkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Skaliks.

R. Suhrmann und **R. Deponte**, *Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche.* Nach Schottky sind die Abweichungen der Richardsonschen Konstanten A bei mit Fremdatomen besetzten Metalloberflächen von dem theoret. Wert durch eine lineare Temp.-Abhängigkeit des Elektronenaustrittspotentials zu erklären. Zur Nachprüfung dieser Hypothese messen Vff. das Austrittspotential als Funktion der Kathodentemp. auf lichtelektr. Wege. Dies wird dadurch möglich, daß in die für die Photoelektronenemission gültigen Beziehung gleichzeitig die Temp. des lichtemittierenden schwarzen Körpers u. die Kathodentemp. eingehen. Die Trennung des Photostromes von der bei höheren Tempp. überlagerten Glühelektronenemission gschieht so, daß die Belichtung mit Wechsellicht erfolgt u. die entstehende Wechselspannung nach Verstärkung gemessen wird. Aus der für die jeweilige Kathodentemp. aufgetragenen lichtelektr. Geraden kann nun in üblicher Weise das Austrittspotential ermittelt werden. Es ergibt sich, daß eine kompakte Ba-Schicht auf Ni zwischen 100 u. 400° keine merkliche Änderung der lichtelektr. Gesamtemission zeigt; war die Besetzung kleiner als monoatomar, so ergab sich ein deutlicher Einfluß der Kathodentemp., der mit abnehmender Besetzung zunahm. Das Austrittspotential steigt linear mit der Kathodentemp.; der Temp.-Koeff. liegt in der Größe von $2 \cdot 10^{-4}$ V/Grad u. ist um so größer, je geringer die Besetzung. Ausführliche Veröffentlichung wird in Aussicht gestellt. (Physik. Z. **34**. 630—31. 15/8. 1933. Breslau.) Etzrodt.

Julio Orozco Diaz, *Theorie der Elektrolyte.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 2223.) Darst. der Theorie der starken Elektrolyte, Theorie von Debye u. Hückel. (Chemia [Rev. Centro Estud. Doctorado Quim.] **9**. 56—83. Juni 1933.) R. K. Müller.

Kazimierz Gumiński, *Thermodynamische Betrachtungen über ein System aus einer idealen Elektrode und einer verdünnten Lösung.* Aus der Beziehung zwischen dem thermodynam. Potential Z u. der äußeren elektr. Arbeit $\bar{A}$ ($\delta d Z = d \bar{A}$) leitet Vf. für das aus einer idealen Elektrode in einer verd. Lsg. bestehende System folgende Differentialgleichung ab: $— r d \ln T + v d p + R T d \ln c = w F \cdot d E$ (r = Rk.-Wärme, T = Temp., v = Vol.-Änderung bei der Rk., p = Druck, c = Konz., F = elektrochem. Äquivalent, E = elektr. Potentialdifferenz der zwei Phasen). Für E ergibt sich aus der Annahme, daß $p v$ bei konstanter Temp. nur eine Funktion von E darstellt — $p v = \zeta(E) = R T \xi(E)$ — folgender Ausdruck: $E = (R T/w F) \ln (c \cdot p^{\xi(E)}) + C$. Die so gewonnene Gleichung für die EK. eines Elements aus zwei solchen Systemen $E = (R T/w F) [\ln (c_2 p_2^{\xi(E_2)})/(c_1 p_1^{\xi(E_1)})$ stimmt in der Form überein mit der Nernstschen Formel unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeff. nach Debye u. Hückel. (Roczniki Chem. **13**. 301—05. 1933. Krakau.) R. K. Müller.

V. Sihvonen und **P. Veijola**, *Über die elektrolytische Oxydierbarkeit des Kohlenoxyds.* (Vgl. C. **1933**. I. 2060.) CO wirkt bei Zimmertemp. sowohl an hohlen, mit Löchern versehenen Graphitanoden, als auch an Pt-Drahtnetz in 2-n. H_2SO_4 oder 2-n. NaOH nur träge als elektrolyt. Red.-Mittel u. anod. Polarisator. Die CO-Verbrennung am Graphit wird durch den Übergang von NaOH zu H_2SO_4 verzögert, vermutlich infolge Besetzung der Randatome der zerfallenden Graphitoberfläche mit molekular hinausdiffundierendem O_2. Auf die CO-Bldg. scheint die Porosität der Graphitoberfläche günstig einzuwirken. Die Verbrennung des adsorbierten CO wird nach dem Verlauf der Elektrolyse u. den Potentialverhältnissen durch gesteigertes Anodenpotential beschleunigt. Bei höheren Stromstärken (über ca. 30 mA) fallen die mit CO u. mit Luft beobachteten Potentialkurven nahezu zusammen. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **6**. Ser. B. 63—64. 15/7. 1933. Helsingfors, T. H. [Orig.: deutsch].) R. K. Müller.

V. Sihvonen, *Der Primärvorgang bei der alkalischen Tartratoxydation unter hohem Anodenpotential.* (Vgl. C. **1932**. II. 3549.) In einer besonders konstruierten Strömungszelle mit aus dünnen Au- oder Pt-Drahtschlingen oder Drahtnetzen bestehenden Elektroden wird Na-Tartratlsg. elektrolysiert, um die als Primärvorgang angenommene Glyoxalatbldg. nachzuweisen. Mit Au-Anode werden bestenfalls 55% des Stromes zur O_2-Entw., der Rest anscheinend zur Glyoxalatbldg. verbraucht. An Pt-Drahtanode ist sowohl die O_2-Entw., als auch die Glyoxalatausbeute (ca. 20%) sehr schwach. Die elektrolyt. Oxalsäurebldg. ist um so deutlicher, je bessere Gelegenheit das Glyoxalat zur Weiteroxydierung hat. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **6**. Ser. B. 64—65. 15/7. 1933. Helsingfors, T. H. [Orig.: deutsch].) R. K. Müller.

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach**, *Diamagnetismus und Temperatur.* (Vgl. C. **1933**. II. 836.) Vff. messen zwischen — 50 u. + 150° die diamagnet. Susceptibilität von W., von den Alkoholen mit 1, 2, 6, 8, 12 C-Atomen, von Nitrobenzol u. von Metakresol. Es ergibt sich für alle Stoffe eine Temp.-Kurve vom gleichen Typus mit einem schroffen Anstieg am F., während in einiger Entfernung davon die Susceptibilitäten konstant u. für den fl. Zustand größer als für den festen sind. Dieser Befund steht im Einklang mit der Additivitätsformel der atomaren Susceptibilitäten, die ein konstantes, von den strukturellen Änderungen herrührendes Glied enthält. Für die Reihe der fl. Alkohole wird für die Molekularsusceptibilität, bezogen auf korrespondierende assymptot. Werte in größerer Entfernung vom F., die Beziehung $\chi_m = -(11{,}48\,n + 10{,}55)\cdot 10^{-6}$ angegeben, wo n die Zahl der C-Atome angibt. Der Koeff. — $11{,}48\cdot 10^{-6}$ ist der Wert von χ_{CH_2}, während die Konstante — $10{,}55\cdot 10^{-6}$ der Summe $\chi_H + \chi_{OH}$ entspricht. Der Unterschied hiervon gegenüber $\chi_{H_2O} = -13{,}09\cdot 10^{-6}$ ist nicht überraschend, da die Bindung C—H bzw. C—OH von anderer Natur als die Bindung im W.-Molekül ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 379—81. 31/7. 1933.) Etzrodt.

Kôtarô Honda und **Tokutarô Hirone**, *Über die diamagnetische Susceptibilität des Wasserstoffmoleküls.* Es wird ein Vergleich zwischen der theoret. magnet. Susceptibilität u. den experimentell gefundenen Werten angestellt. Die von verschiedenen Autoren für die Mol.-Susceptibilität erreichten Werte liegen zwischen $-4{,}71\cdot 10^{-6}$ u. $-4{,}20\cdot 10^{-6}$. Beide Werte sind größer als die experimentell ermittelten Werte von $-3{,}98\cdot 10^{-6}$ u. $-3{,}94\cdot 10^{-6}$. Die Abweichungen erklären Vff. durch den Paramagnetismus, der durch die therm. Drehung des H_2-Moleküls verursacht wird. Addiert man die paramagnet. zu der diamagnet. Susceptibilität, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Es ist bemerkenswert, daß die paramagnet. Susceptibilität unabhängig von der Temp. ist. Dies beruht darauf, daß mit der Temp. nicht nur die Winkelgeschwindigkeit u. damit das magnet. Moment sondern gleichzeitig auch die therm. Anregung zunimmt, wodurch die Orientierung der Elementarmagnete in die Feldrichtung in gleichem Maße gestört wird. (Z. Physik **84**. 208—11. 26/7. 1933. Sendai, Japan.) Hoppe.

L. Cambi und **L. Szegö**, *Die magnetische Susceptibilität der freien stickstoffhaltigen Radikale.* (Vgl. C. **1932**. I. 501.) Die Best. der magnet. Susceptibilität von *Diphenylnitroxyd*, $(C_6H_5)_2\cdot N{=}O$, u. *p,p-Dinitrodiphenylnitroxyd* ergibt Magnetonenzahlen (nach Weiss) von 8,45 bzw. 8,60. Die 2- u. 4-wertigen N enthaltenden Verbb. sind nach diesen Messungen paramagnet., wie aus der Elektronenstruktur des 4-wertigen N zu erwarten war; für die Gleichung von Weiss-Curie ergibt sich $\Theta = 0$. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] **66**. 439—42. 16/3. 1933. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. Müller.

Heinrich Breternitz, *Untersuchungen über die Susceptibilität von Salzen der Eisengruppe mit einer abgeänderten Quinckeschen Methode.* Vf. weist darauf hin, daß bisher über die Frage, ob die Susceptibilität von gel. Salzen der Eisengruppe von der Feldstärke u. der Konz. abhängig ist, noch keine endgültige Klärung erzielt ist. Es hänge dies davon ab, daß bei den bisherigen Meßmethoden eine Reihe von Fehlerquellen nur schwer auszuschalten ist. Vf. beschreibt eine Abänderung der Quincke-schen Steighöhenmethode, bei der die Messung der Steighöhe durch die Änderung der Kapazität eines Zylinderkondensators nach der Schwebungsmethode gemessen wird, für den die Fl. die eine, eine Metallschicht um das Glasrohr die andere Belegung bildet. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Steighöhenbest. um etwa 2 Zehnerpotenzen gesteigert, so daß die Magnetisierung auch bei kleineren Feldstärken (100 bis 600 Gauss) gemessen werden konnte. Untersucht wurden $FeCl_3$, $FeSO_4$ (unter H_2), $Fe_2(SO_4)_3$ u. $MnSO_4$ bei verschiedenen (11—19), meist nach dem spezif. Gewicht bestimmten Konzz. u. Feldstärken. Eine *Feldstärken*abhängigkeit ergab sich in keinem Falle. Dagegen erwies sich der Mol.-Magnetismus durchweg als abhängig von der *Konz.* Die Werte steigen mit steigender Verdünnung bis zu einem Maximum, das meist bei ~ 1-mol. Lsg. liegt, fallen dann schnell u. steigen bei den größten Verdünnungen wieder etwas an; letzteres ist vielleicht auf Hydrolyse zurückzuführen. (Physik. Z. **34**. 507 bis 516. 1/7. 1933. Jena, Techn. -Phys. Inst. d. Univ.) Klemm.

G. Jouravsky, **P. Charczenko** und **G. Choubert**, *Über die magnetische Susceptibilität der Magnetite einiger basischer Eruptivgesteine.* Vff. bestimmen den Magnetitgeh. einiger bas. Eruptivgesteine nach einer neuen Methode u. vergleichen ihn mit der bei ca. 2 Gauss gemessenen magnet. Susceptibilität. Ein Sondervers. zeigte, daß der gemessene Magnetismus prakt. nur von dem Magnetit herrührt. Die Verss. an 4 Ge-

steinen ergaben schwankende, jedoch in allen Fällen wesentlich geringere Werte für den Magnetismus, als nach dem Magnetitgeh. zu erwarten war. Der Verschiedenheit der Werte bei den einzelnen Gesteinen entspricht die verschiedene Angreifbarkeit gegen HCl u. Variationen der Curie-Punkte. — Der Titanmagnetit ist trotz seiner wesentlich anderen Zus. ebenfalls sehr stark magnet., nur wenig geringer als der Magnetit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 522—25. 21/8. 1933.) Klemm.

Giulia Alocco, *Magnetisierung und Magnetoresistenz bei der Erforschung der magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Stoffe.* (Vgl. C. **1932**. II. 3844.) Vf. nimmt an gezogenem, gedrilltem u. gebogenem Ni magnet. Hysteresiskurven u. Kurven der Widerstandsänderung bei gewöhnlicher Temp. durch longitudinale Magnetisierung auf. Die Verss. bestätigen die Annahme, daß die mechan. Deformationen eine zunehmende Orientierung der einzelnen Elementarmomente in immer mehr zur Drahtachse geneigten Richtungen bewirken. Die Unterss. werden ergänzt durch Verss. mit anderen ferromagnet. Metallen bei verschiedener vorangehender Warmbehandlung. Vf. gibt tabellar. die Werte der Konstanten $c = (\Delta R/R \cdot 10^4)/(I^2 - I_0^2) \cdot 10^{-2}$ u. der I_0-Werte für die verschiedenen untersuchten Stoffe. Für gezogenes Ni (17,5 kg/qmm) ist hierbei $I_0 = 0$. (Nuovo Cimento [N. S.] **10**. 153—68. April 1933. Padua, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

H. Ludloff, *Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die für den ganzen Temperaturbereich gültig ist.* Für den festen Körper lassen sich die Energieterme bei sehr tiefen Tempp. als die eines idealen Gases nach der Einstein-Bose-Statistik darstellen; die Individuen dieses Gases sind die rechts- bzw. linksgerichteten Spins. Durch Einführung der Vorstellung, daß das Spingas kein ideales, sondern ein van der Waalssches Gas ist, kann man den Magnetisierungsverhältnissen im ganzen übrigen Temp.-Gebiet gerecht werden. Die Größe der beiden van der Waalsschen Konstanten ergibt sich daraus, daß das Einstein-Bose-Spingas bei hohen Tempp. in ein Boltzmannsches Spingas übergehen muß. Man erhält so eine Magnetisierungs-Temp.-Kurve, deren Eigg. mit den bekannten Gesetzen u. mit der Erfahrung in voller Übereinstimmung stehen. (Physik. Z. **34**. 640. 15/8. 1933. Leipzig, Theoret.-physikal. Inst.) Etzrodt.

Angelo Drigo, *Der elektrische Widerstand der ferromagnetischen Metalle als Anzeichen für ihre magnetischen Eigenschaften.* (Vgl. C. **1933**. I. 27.) Vf. untersucht den elektr. u. magnet. Widerstand ferromagnet. Metalle (Ni, Fe, C-Stahl, Koërzit u. Indilatan) in Abhängigkeit von mechan. Deformation. Es zeigt sich, daß der Verlauf der elektr. u. magnet. Änderungen von gleicher Natur ist. Wenn nicht besondere Strukturerscheinungen vorliegen, ergänzen die bei transversaler Magnetisierung auftretenden Elementarprozesse diejenigen, die im longitudinalen Feld in Erscheinung treten, u. rufen wie diese Magnetoresistenzwrkgg. von entgegengesetzten Vorzeichen hervor. Der elektr. Widerstand läßt auf die inneren magnet. Eigg. schließen, vielleicht infolge des allgemein angenommenen Zusammenhanges des Ferromagnetismus mit den freien Elektronen. (Nuovo Cimento [N. S.] **10**. 172—87. April 1933. Padua, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

Edel-Agathe Neumann, *Magnetische Hysteresis bei Wechselstrommagnetisierung.* Vf. untersucht den Einfluß der Feldänderungsgeschwindigkeit auf die Hystereseverluste an verschiedenen Eisenproben. Die punktweise mit Wechselstrom von 50 Hz. aufgenommenen Hysteresisschleifen werden nach rechner. Berücksichtigung des Wirbelstromeinflusses mit mittels Gleichstrommagnetisierung ballist. gemessenen Kurven verglichen. Während an einer 4%ig. Eisen-Siliciumlegierung ein Effekt nicht gefunden wurde, fallen bei unlegiertem Eisen die stat. u. die dynam. Kurve nicht zusammen. Bei Wechselstrommagnetisierung zeigt sich hier ein Nachwirkungseffekt u. es treten um 20—45% höhere Verluste auf. (Z. Physik **83**. 619—31. 6/7. 1933. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) Etzrodt.

P. Gabiano, *Magnetisches Rotationsvermögen der Gase und Dämpfe.* Vf. bespricht zunächst ältere Verss., die Verdetschen Konstanten von Gasen zu bestimmen; die Ergebnisse stimmen untereinander meist nicht sehr gut überein. Vf. beschreibt eine neue Apparatur, die gestattet, die Verdetschen Konstanten sowohl von Gasen wie von Dämpfen bei n. bzw. Unterdruck zu bestimmen. Näheres ist im Original nachzulesen. Von den untersuchten Stoffen wurden, soweit Fll. vorlagen, auch die Verdet-Konstante der Fl. sowie D. u. Brechungsindex bestimmt. Da alle Messungen an dem gleichen Präparat vorgenommen wurden, ist es nicht sehr schwerwiegend, daß nicht in allen Fällen eine große Reinheit der Präparate gesichert war. Gemessen

wurden H_2, CO_2, CO, N_2O, H_2S, $(CN)_2$, CS_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_2H_4, C_2H_2, CH_3Cl, C_2H_5Cl, C_3H_7Cl, CH_3Br, C_2H_5Br, C_3H_7Br, CH_3J, C_6H_6. Der wesentliche Zweck der Unters. war, die Werte der VERDET-Konstanten A im *gasförmigen u. fl. Zustand* zu vergleichen. Es ergab sich mit recht guter Annäherung:

$$[A]_{gas.}/[A]_{fl.} = 9\,n_{fl.}/(n_{fl.}^2 + 2)^2.$$

Es wird gezeigt, daß sich diese Beziehung auch theoret. ableiten läßt, wenn man den Wert von LORENTZ für das Molekularfeld einsetzt; benutzt man andere Werte, z. B. den von GLADSTONE, so bestehen große Unstimmigkeiten zwischen Experiment u. Theorie. Dieser Weg zur Best. des Molekularfeldes ist also besonders empfindlich. — Ferner werden aus den Verss. aus Gasen die *spezif. Atomrotationen* abgeleitet. Die Werte stimmen für C u. H gut mit den aus dem Brechungsvermögen abgeleiteten überein. Die früher von PERKIN abgeleiteten Werte gelten nur für Fll., sind also aufzugeben. Mit den neuen, für den gasförmigen Zustand geltenden Werten u. der obigen Formel über den Übergang gasförmig/fl. kann man die VERDET-Konstanten beliebiger organ. Moll. berechnen. (Ann. Physique [10] **20**. 68—131. Juli/Aug. 1933.) KLEMM.

Tadeusz Bylewski, *Über die Kurve der azeo- und heteroazeotropen Punkte.* (Vgl. C. **1933**. I. 190.) Vf. untersucht die Anwendung der von ŚWIETOSŁAWSKI (C. **1933**. I. 3293) vorgeschlagenen Methode zur Best. der Kurve des Überganges von heteroazeotropen zu homoazeotropen Gemischen bei dem früher untersuchten System Isobutylalkohol-W. Mit einem zur Verwendung bei höheren Drucken etwas modifizierten Dest.-App. nach ŚWIETOSŁAWSKI wird die Zus. der azeotropen u. heteroazeotropen Dämpfe unter Drucken, die den Kpp. des W. bei 100, 110, 120 u. 130° entsprechen, ermittelt. Die den azeo- u. heteroazeotropen Gemischen entsprechende Kurve hat einen Wendepunkt beim Schnitt mit der Trübungskurve. Die Drucke, bei denen azeotrope u. heteroazeotrope Gemische koexistieren, werden bestimmt. Die Kp.-Erniedrigung gegenüber den reinen Komponenten ist um so größer, je höher der Druck ist. (Roczniki Chem. **13**. 322—33. 1933. Warschau, T. H., Physikal.-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

I. Rabcewicz-Zubkowski, *Über die Änderungen der Zusammensetzung der binären azeotropen Gemische in Abhängigkeit von der Temperatur.* (Vgl. C. **1933**. I. 745. 1814.) Bei einem binären azeotropen Gemisch aus einer assoziierten u. einer unassoziierten Komponente nimmt der Geh. an der ersteren mit steigender Temp. zu, analog bei azeotropem Gemisch verschiedenen Assoziationsgrades der Geh. an stärker assoziierter Komponente. Beispiel: Bzl.-Methylalkohol. Diese Regel gilt auch für ternäre azeotrope Gemische. Dagegen läßt sie sich bei azeotropen Gemischen von W. u. Alkoholen nicht bestätigen. Hier nimmt in Übereinstimmung mit dem früheren allgemeinen Befund, z. B. im System W.-Isobutylalkohol (BYLEWSKI, C. **1933**. I. 190), der Geh. an Isobutylalkohol im azeotropen Gemisch mit steigender Temp. zu. (Roczniki Chem. **13**. 334—39. 1933. Warschau, T. H., II. organ.-technol. Inst.) R. K. MÜLLER.

W. Świętosławski und **L. Wajcenblit**, *Beiträge zur Kenntnis der ternären azeotropen Gemische.* II. *Das heteroazeotrope Gemisch aus Aceton, Wasser und Schwefelkohlenstoff.* (I. vgl. C. **1933**. II. 982.) Bei Unters. der Lage der heteroazeotropen Linie im System W.-Aceton-CS_2 ergibt sich, daß diese von dem 35,8% Aceton + 64,2% W. + 0 CS_2 entsprechenden Punkt des Dreieckdiagrammes nach der Zus. 23,83% Aceton + 0 W. + 76,17% CS_2 verläuft, also etwas geneigt nach der CS_2-Grundlinie. Es wird die Zus. des heteroazeotropen Gemisches u. der binären Systeme W.-Aceton u. Aceton-CS_2 bestimmt, die bei Zumischung der dritten Komponente das heteroazeotrope ternäre Gemisch ergeben. Dieses siedet unter 760 mm Hg-Druck bei 38,042° u. enthält 23,98% Aceton, 0,81% W. u. 75,21% CS_2. Die Entwässerung des Acetons durch azeotrope Dest. gelingt nur unvollständig, die erhaltenen Präparate enthalten mehrere Tausendstel % (bis ca. 0,015%) W. (Roczniki Chem. **13**. 318—21. 1933. Warschau, T. H., Physikal.-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

E. A. Guggenheim, Modern thermodynamics by the methods of Willard Gibbs. London: Methuen 1933. (222 S.) 8°. 10 s. 6 d.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Artur Kutzelnigg und **Walter Wagner**, *Über eine neue Bildungsweise thixotroper Eisenoxydgallerten.* Bei längerer Einw. von alkoh. $FeCl_3$-Lsg. auf Kupferbleche können bei geeigneten Konzz. die Rk.-Gemische zu thixotropen Gallerten erstarren. Diese bestehen wohl hauptsächlich aus bas. Eisenchloriden u. enthalten nebenher $CuCl_2$.

(Kolloid-Z. **64**. 212. Aug. 1933. Wien, Technolog. Inst. d. Hochsch. f. Welthandel.) Rogowski.

Artur Kutzelnigg und **Walter Wagner**, *Kolloide Aluminiumoxyd-Kupferchloridsysteme, die durch Einwirkung alkoholischer Kupferchloridlösung auf Aluminium entstehen.* Bei längerer Einw. von alkoh. $CuCl_2$-Lsg. auf Aluminiumbleche entstehen aus der überstehenden Fl. mit der Zeit grüne Gallerten, die zu klaren, grün bis braun gefärbten Xerogelen einzutrocknen vermögen. Für die Gallertbldg. ist wesentlich, daß die alkoh. $CuCl_2$-Lsg. W., etwa 5%, enthält. Rein alkoh. oder rein wss. Lsgg. geben keine Gele. Die Farbe der Gele wird durch den Cu-Geh. bestimmt; Cu reagiert auch aus der Gallerte mit Al, bis deren Farblosigkeit den völligen Verbrauch an Al-Ionen anzeigt. Die Xerogele enthalten in wechselnden Mengen $Al^{\cdots}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ u. Cl', sie zerspringen beim Befeuchten mit W. unter vernehmlichem Knistern; die Splitter sind in W. quellbar u. z. T. auch kolloidlöslich. (Kolloid-Z. **64**. 209—11. Aug. 1933. Wien, Techn. Inst. d. Hochsch. f. Welthandel.) Rogowski.

S. Wosnessensky und **W. Skworzow**, *Die Oxydation kolloid-gelöster Stoffe.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 2939.) Ein nach Kohlschütter durch Red. von Ag_2O hergestelltes Silbersol wird mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, um die Rolle der verschiedenen Solkomponenten in den Oxydationsprozessen im Verhältnis zu dem Charakter des Oxydationsmittels festzustellen. Bei Einw. von HCl auf das Silbersol reagiert niemals das metall. Silber, sondern nur die noch anwesenden Silberionen, u. zwar bei einer HCl-Konz. von 0,04-n. nur die der intermicellaren Fl., bei einer Konz. von 1-n. auch diejenigen Ionen, die in den Micellen enthalten sind. Ferrichlorid reagiert zunächst auch nur mit den Ionen, greift aber dann nach deren Verbrauch auch das metall. Silber an. Ebenso reagiert auch $KMnO_4$ mit Silber u. oxydiert es bis Ag_2O_2. — Es wird schließlich das Verhältnis Silberionen/metall. Silber in den Micellen des hier behandelten Sols bestimmt. (Kolloid-Z. **64**. 205—09. Aug. 1933.) Rogowski.

Nathalie Bach, *Über die Abhängigkeit der Stabilität von Kohlesuspensionen von der Gasbeladung und der Zusammensetzung der Lösung.* II. (I. vgl. C. **1929**. I. 28.) Die Stabilität von Suspensionen platinierter Kohle in verschiedenen Lsgg. wird bestimmt durch die Zeit, in der ihre photometr. ermittelten Schwärzungen infolge perikinet. Koagulation um ein Drittel ihres Anfangswertes zurückgegangen sind. Diese Zahlen zeigen das symbate Verh. der Stabilität u. des elektrochem. Zustandes der Doppelschicht: In sauren Lsgg. sind die Suspensionen von Kohle viel beständiger, wenn diese mit Sauerstoff als wenn sie mit Wasserstoff beladen ist — es kommt hier noch dazu, daß O_2-Kohle durch Bldg. saurer Oberflächenoxyde bei Ggw. von Alkali eine Erhöhung der Stabilität erfährt —, für alkal. Lsgg. gilt das umgekehrte. Es entspricht dies der Anschauung, daß O_2-Kohle positive, u. H_2-Kohle negative Ladung besitzt. Verss. mit mehrwertigen Elektrolyten an Stelle der Säuren bzw. Basen führen zu gleichem Ergebnis: O_2-Kohle wird durch Anionen, H_2-Kohle durch Kationen bevorzugt ausgeflockt. — Ozonisierte Kohle hat in reinem W. minimale Stabilität u. wird sowohl durch mehrwertige Kationen wie Anionen stabilisiert. — Platinfreie, luftgesätt. Kohle adsorbiert auch in einer Wasserstoffatmosphäre nur Anionen u. keine Kationen. Mit wachsendem Pt-Geh. nimmt die Fähigkeit, Anionen zu adsorbieren, ab. Nach Durchlaufen eines Punktes, an dem weder Anionen, noch Kationen adsorbiert werden, macht sich dann zunehmend die Tendenz zur Kationenadsorption geltend. (Kolloid-Z. **64**. 153—60. Aug. 1933. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.) Rogowski.

Ichiro Sakurada, *Beziehungen zwischen den verschiedenen Viscositätsformeln für lyophile Kolloide.* (Kolloid-Z. **63**. 311—15. Juni 1933. — C. **1933**. II. 352.) Eisensch.

A. Castiglioni, *Über die Viscosität von Campherlösungen.* Vf. stellt fest, daß Campher in ähnlicher Weise wie Naphthalin (vgl. Piatti, C. **1933**. I. 915) die Viscosität von Lösungsmm. beeinflußt. Die Viscosität von Bzl., Chlf., A. u. Ä. wird durch gel. Campher erhöht, diejenige von Vaselin-, Oliven- u. Sesamöl u. von Ölsäure bis zum Sättigungspunkt bei 20° erniedrigt. Die theoret. (nach den Formeln von Arrhenius, Green u. Ishikawa) berechneten η-Werte zeigen mit den experimentell bestimmten, die tabellar. mitgeteilt werden, befriedigende Übereinstimmung. (Gazz. chim. ital. **63**. 395—99. Juni 1933. Turin, Handelshochsch., Lab. f. Warenkunde.) R. K. Müller.

Robert Kenworthy Schofield und **George William Scott Blair**, *Die Beziehungen zwischen Viscosität, Elastizität und plastischer Festigkeit weicher Materialien aufgezeigt an Hand einiger mechanischer Eigenschaften von Mehlteig.* I. Vff. gehen von der Annahme aus, daß die Maxwellsche Relaxationstheorie der inneren Reibung auf plast. Materialien von der Art von Teigen angewendet werden kann, sofern man nur

an Stelle des linearen Relaxationsgesetzes ein komplizierteres Relaxationsgesetz vorausgesetzt. Experimentelle Unterlagen für die mechan. Eigg. der *Mehlteige* werden nach verschiedenen Methoden gewonnen. Im „Pachimeter" werden Teigzylinder zwischen 2 horizontalen Platten hin u. her gerollt. Man mißt diejenige Belastung der oberen Platte, bei welcher eine bleibende Formänderung auftritt. Dabei wirkt die Spannung in einer Richtung immer nur während kurzer Zeit. Um Verss. bei länger dauernder Belastung auszuführen, wird eine Reckvorr. angewendet, in welcher Teigzylinder während einer bestimmten Zeit auf konstanter Dehnung gehalten u. danach losgeschnitten werden; ihre „elast. Erholung", die spontane Kontraktion wird gemessen. Bei diesen Verss. ergibt sich, daß die Kontraktion bei einer Steigerung der Dehnung bis zu 100% zunimmt, bei weiterer Steigerung der Dehnung konstant bleibt. In einer besonderen Versuchsreihe wird festgestellt, daß die „elast. Erholung" nach Dehnung auf 100% während einer Minute sich nicht ändert, wenn der Teig vor der mechan. Beanspruchung mehrere Stunden stehen gelassen wird. Im Gegensatz dazu erweisen sich die Messungsergebnisse mit dem „Pachimeter" als zeitabhängig. Weitere Verss. werden mittels eines Pendels gemacht, das von einem bestimmten Anfangswinkel gegen einen Teigzylinder stößt u. dessen Ausschlagswinkel gemessen wird. Der Ausschlagswinkel zeigt ebenfalls eine Zeitabhängigkeit. Durch Verss. an der Reckvorr., in welchen die „elast. Erholung" als Funktion der Dauer des Streckens gemessen wird, erhält man eine Relaxationskurve. Es zeigt sich, daß die als Zeitabhängigkeit der relativen Spannungsänderung definierte Relaxationszeit beim Abfall der Spannung von 220 auf 110 dyn/qmm von ca. 160 auf 260 sec ansteigt. Diese Ergebnisse werden durch Verss. kontrolliert, in denen der zeitliche Spannungsabfall direkt gemessen wird. Verss. bei verschiedenen Deformationen zeigen, daß die Relaxationszeit auch von der Deformation abhängig ist. — Aus der Größe der „elast. Erholung" wird der Youngsche Modul bestimmt. — Vff. versuchen aus diesen Verss. Schlüsse auf den kolloiden Feinbau des Teigs zu ziehen. Sie sind der Meinung, daß der Teig elast. Anteile enthält, die ein zusammenhängendes Gerüst bilden, u. der gemessene Youngsche Modul die Elastizität dieser Anteile angibt. Das Gerüst hält aber in sich nicht völlig fest zusammen, sondern seine Teile können bei hinreichenden Spannungen aneinander vorbeigleiten; für die Viscosität sind plast. Schichten maßgebend, welche die einzelnen elast. Elemente des Gerüstes untereinander verbinden. Die beträchtliche Dauer der spontanen Kontraktion nach Entlastung ist nach Ansicht der Vff. durch eine andere Art Viscosität verursacht, vielleicht die Zähigkeit des Mediums, in welches das elast. Gerüst eingebettet ist. Vff. sind ferner der Ansicht, daß die elast. Anteile mit dem im Mehl enthaltenen *Protein* ident. sind. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **138**. 707—18. 1932.) Eisenschitz.

B. Derjaguin und **M. Wolarowitsch**, *Einige Bemerkungen zur Arbeit von B. Iliin, Massilon und Zacharoff: „Über die Reibung disperser Systeme verschiedener Plastizität."* (Vgl. C. **1933**. II. 519.) Es ist nicht angängig, bei dispersen Systemen, wie Teigen, Tonen, plast. Massen, von einer inneren Reibung η im Sinne der für Newtonsche Fll. bestimmten physikal. Größe zu sprechen. Durch Anwendung von η auf plast. Massen sind in der Arbeit von Iliin usw. Mißverständnisse entstanden, die im einzelnen aufgewiesen werden. (Kolloid-Z. **64**. 233—34. Aug. 1933. Moskau, Forschungsinst. f. angew. Mineralogie, phys.-chem. Abt., Lab. d. mechan. Eigg. disperser Systeme.) Rog.

H. Brintzinger und **H. G. Beier**, *Die Beeinflussung der Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe durch hydrophile Kolloide bzw. adsorbierende Stoffe. I. Löslichkeitsbeeinflussung durch Gelatine.* (Vgl. C. **1932**. I. 2925.) Die Löslichkeit wl. organ. Substanzen wird allgemein durch die Anwesenheit von Kolloiden erhöht. Dies kann beruhen auf der Adsorption der gel. Substanz an der Micelle des Koll., auf Lsg. in der Micelle, auf Austauschadsorption zwischen der gel. Substanz u. dem Hydratationswasser bzw. den schon vorher anwesenden Elektrolyten oder schließlich auf Bldg. chem. Verbb. zwischen Koll. u. der organ. Substanz; wobei sich die einzelnen Wrkgg. wahrscheinlich sehr oft überlagern. In dieser Arbeit wird untersucht, wie stark der Einfluß von Gelatinelsgg. (bis zu 6%ig.) ist auf die Löslichkeit von Benzoesäure, Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure, Anissäure, o-, m-, p-Nitrobenzoesäure, o-, m-, p-Brombenzoesäure, Zimtsäure, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, Hippursäure, Camphersäure, Strychnin, o-, m-, p-Nitranilin u. Diphenylamin. Die graph. Darst. der Ergebnisse (Abszisse: %-Geh. Gelatine, Ordinate: g gelöste Substanz) zeigt, daß die Erhöhung der Löslichkeit mit zunehmender Solkonz. nach drei verschiedenen Kurventypen vor sich gehen kann. Die Kurven sind stets Geraden, die — meistens — bei einer bestimmten Gelatinekonz. zur Ordinate

oder zur Abszisse hin geknickt sind oder auch — seltener — über den gesamten Konz.-Bereich ihre Richtung beibehalten. — Die Löslichkeit von Diphenylamin wird durch Gelatine nicht beeinflußt; dagegen zeigt sich eine Beeinflussung bei den Lösungsvorgängen des As_2O_3. (Kolloid-Z. **64**. 160—72. Aug. 1933. Jena, Univ., Anorgan. Abt. d. Chem. Lab.) Rogowski.

H. Herszfinkiel und **M. Birenbaum**, *Versuch der Anwendung der photographischen Methode zur Untersuchung der Erscheinungen der Adsorption radioaktiver Elemente.* (Vgl. C. **1929**. I. 1241. II. 255.) Aus RaB u. RaC enthaltendem angesäuertem (<0,01-n.) W. werden die radioakt. Elemente mit AgCl (0,01 mg), AgBr, AgJ, $BaSO_4$ u. SiO_2 adsorbiert. Die photograph. Aufnahmen zeigen gleichmäßige Schwärzung, während die gewöhnlichen Verunreinigungen des W. nur eine weitgehende Gruppierung des RaB u. RaC u. damit punktförmige Schwärzung bewirken. Da an den genannten Adsorbentien auch ungruppiertes RaB u. RaC adsorbiert wird, nehmen Vff. ein Gleichgewicht zwischen gruppiertem u. ungruppiertem RaB u. RaC an. Daß das teils negativ, teils positiv geladene Pseudokolloid von RaB u. RaC durch negativ geladenes AgCl adsorbiert wird, steht mit Annahmen von Fajans (C. **1932**. I. 1349) in Einklang. (Roczniki Chem. **13**. 306—17. 1933. Warschau, Radiolog. Lab. Mirosław Kerenbaum.) R. K. Müller.

S. E. Sheppard und **P. T. Newsome**, *Benetzungswärmen von Celluloseacetat durch aliphatische Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe.* Es werden die Benetzungswärmen von Celluloseacetat bei 25° von folgenden Fll. calorimetr. gemessen: W., Methyl- bis n-Butylalkohol, Bzl., Toluol, m-Xylol u. Cyclohexan. Für A. ergaben sich 5,65 cal/1 g Cellulose, für Bzl. 7,57cal. Diese Werte liegen wesentlich höher als die von Knoevenagel (vgl. C. **1923**. III. 1006) bestimmten. Eine Konstanz des Quotienten Benetzungswärme/Mol. adsorbierter Fl. kann bei den untersuchten Substanzen nicht festgestellt werden. Es bestehen auch keine stöchiometr. Beziehungen zwischen den sorbierten Mengen der Fll. Die Verss. wurden mit Celluloseblättern u. -fäden durchgeführt. Mit den Fäden wurden höhere Benetzungswärmen gefunden, was damit zu erklären ist, daß in diese Werte auch noch beträchtliche Oberflächen Adsorptionswärmen eingehen. Es werden schließlich für die verwendeten Materialien Porenvoll. u. spezif. Oberfläche berechnet, u. die auf Oberflächenadsorption u. auf Benetzung entfallenden Beträge angegeben. (J. physic. Chem. **37**. 389—95. März 1933. Rochester, New York, Eastman Kodak Company, Res. Lab.) Juza.

B. Anorganische Chemie.

F. Prakke und **E. Stiasny**, *Über die Einwirkung von Thiosulfat auf verdünnte Säurelösungen.* (Vgl. Prakke, Diss. Darmstadt, 1932.) Das Verh. von S_2O_3'' ist vom p_H abhängig; während bei p_H über 3 das mit zunehmendem p_H stark ansteigende Verhältnis $[S_2O_3'']/[\text{schweflige Säure}]$ weitgehend dem aus $[HSO_3'][H^{\cdot}]/[H_2SO_3] = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ berechneten Wert entspricht, treten bei $p_H \leqslant 3$ Abweichungen auf, die sich durch die neben der Bldg. von $HSO_3' + S$ eintretende Gleichgewichtsrk. der Polythionatbldg. erklären lassen. Die unter verschiedenen Bedingungen möglichen Rkk. werden eingehend diskutiert. Die Einstellung der Gleichgewichte hängt u. a. von der Möglichkeit des Entweichens von SO_2 u. der Löslichkeit des verschieden dispersen S ab. Vff. nehmen an, daß von Polythionaten primär S_5O_6'' gebildet wird. Bldg. von S_3O_6'' wird weder primär noch sekundär beobachtet. Die Säurebindung bei Polythionatbldg. beträgt $^6/_5$ $H^{\cdot}$ pro S_2O_3''; die S_2O_3''-Zerlegung erfolgt bei $p_H = 1{,}6$ rasch, bei $p_H = 3$ wesentlich langsamer, bei $p_H = 4$ oder 4,8 kaum mehr. Die Polythionatausbeute wird bei $p_H = 3$ zu 55% bestimmt, bei $p_H = 0$—0,3 zu 6,1%; die Menge des entwichenen SO_2 nimmt mit steigendem p_H (0 ⟶ 4) ab, die S_2O_3''-Menge zu. Die Neutralisationswrkg. des Thiosulfats hängt von den Konzz. der Komponenten ab; 1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. neutralisiert auf ca. $p_H = 5$. Die bei Zimmertemp. u. mäßiger Konz. stattfindende spurenweise H_2S-Entw. ist eine Nebenrk. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 615—39. 15/7. 1933. Darmstadt, T. H., Inst. für Gerbereichemie.) R. K. Müller.

E. Stiasny und **F. Prakke**, *Über die Einwirkung von Thiosulfat auf verdünnte Chromalaunlösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vorgänge bei Einw. von S_2O_3'' auf Cr-Alaunlsgg. werden gegenüber der Einw. auf Säuren dadurch kompliziert, daß durch Rk. mit Cr''' Komplexe gebildet werden. Die Verss., die mit Verhältnissen von Thiosulfat: Cr-Alaun von 1:1 oder mehr als 1:1 ausgeführt werden, zeigen, daß das bei

der S_2O_3''-Zerlegung gebildete SO_3'' zum größten Teil komplex gebunden wird, dagegen SO_4'' weniger u. S_2O_3'' in noch geringerem Maße. Es werden l., verolte, bas. Sulfito-Sulfato-Chromkomplexe gebildet, deren Lsg. je nach dem Mischungsverhältnis S_2O_3'': Cr-Alaun 47—100% der insgesamt an Cr gebundenen Säurereste in komplexer Bindung enthalten; die p_H-Werte stellen sich auf 2,9—4,5 ein. Die Dauer der Säureeinw. auf S_2O_3'' hängt von der Hydrolysenkonstante der komplexen Cr-Salze ab, die mit zunehmendem Eintritt von Säureresten abnimmt, jedenfalls aber unter der des Cr-Alauns liegt. Im übrigen gelten für die S_2O_3''-Zerlegung die in der vorst. ref. Mitt. gefundenen Gesetzmäßigkeiten. — Die angewandten Analysenmethoden werden ausführlich beschrieben. Die Polythionatbest. erfolgt nach der $HgCl_2$-Methode, die Cr'''-Best. nach Oxydation des S_2O_3'' mit Br_2-W., Abtreiben des Br_2-Überschusses u. Verd. auf 0,1% Cr mit Na_2O_2. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 640—56. 15/7. 1933. Delft, T. H., Anorg. Inst., u. Darmstadt, T. H.) R. K. Müller.

Kazimierz Boratyński, *Über die Modifikationen des Phosphorpentoxyds.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1933**. I. 3908 referierten Arbeit. Das Handelspräparat (Merck für analyt. Zwecke) von P_2O_5 besteht in der Hauptsache aus der krystallinen Modifikation. Es weist eine D. von 2,288 ± 0,002 auf. Die krystalline Modifikation l. sich schnell in W., während die amorphe quillt u. ein Gel bildet, das langsam in Lsg. geht. Die Ausbeute an krystalliner Modifikation ist am größten bei n. Druck u. 300° (50%) u. bei 15 mm Hg-Druck u. 250° (80%). Die Unters. anderer Autoren über die D. des P_2O_5 werden eingehend diskutiert. (Roczniki Chem. **13**. 340—45. 1933. Posen, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

A. Nowakowski, *Röntgenographische Untersuchung über die Modifikationen des Phosphorpentoxyds.* (Vgl. C. **1933**. I. 3908 u. vorst. Ref.) Die Röntgenunters. der beiden P_2O_5-Modifikationen u. des Handelspräparats bestätigt, daß das letztere im wesentlichen aus krystallinem P_2O_5 besteht, da die Interferenzlinien ident. sind. Die nichtflüchtige, amorphe Modifikation gibt sehr schwache Linien, die anderen Netzebenen entsprechen als die bei der krystallinen Modifikation gefundenen Linien. Bei der Sublimation des Handelspräparates tritt teilweise Umwandlung der krystallinen Modifikation in die nichtflüchtige Modifikation ein unter Verschwinden der Krystallanisotropie. (Roczniki Chem. **13**. 346—50. 1933. Posen, Univ., Inst. f. allgemeine Chemie.) R. K. Müller.

H. Alterthum und **R. Rompe**, *Fortschritte 1930—1932 auf dem Gebiete der freien Alkalimetalle.* II. (I. vgl. C. **1933**. II. 684.) Kern-, Atom-, Mol.-Eigg., Eigg. extremer Zustände u. der massiven Metalle, techn. Unterss. u. Anwendungen von K, Rb u. Cs. (Angew. Chem. **46**. 545—51. 26/8. 1933. Berlin.) R. K. Müller.

Norman S. Grace, *Feste Polyjodide der Alkalimetalle.* (Vgl. C. **1931**. I. 2853.) Vf. weist darauf hin, daß bei 25° nur drei binäre Polyjodide der Alkalimetalle existieren, es sind dies RbJ_3, CsJ_3, CsJ_4. Alle anderen Polyjodide der Alkalimetalle sind nur existenzfähig, wenn sie gewisse Mengen eines Lösungsm. enthalten. Es wurden ferner die ternären Systeme Alkalijodid-Jod-Bzl. untersucht u. in ihnen folgende Verbb. festgestellt: $2\,CsJ_9 \cdot 3\,C_6H_6$, $RbJ_9 \cdot 2\,C_6H_6$, $RbJ_7 \cdot 2\,C_6H_6$ u. $KJ_9 \cdot 3\,C_6H_6$. Na u. Li bilden keine festen Polyjodide. Bei 25° existieren von diesen Metallen auch keine mit W. oder Bzl. solvatisierten Polyjodide, dagegen dürfte bei tieferer Temp. ein festes Hydrat von der Zus. $NaJ_3 \cdot 4\,H_2O$ bestehen. Die höchsten Polyjodide in Kontakt mit beinahe konz. J-Bzl.-Lsgg. sind die Enneajodide des K, Rb u. Cs. Das Auftreten der solvatisierten u. nichtsolvatisierten Polyjodide verschiedener Stufen wird kurz zu den Radien der Alkalimetalle in Beziehung gesetzt. (J. physic. Chem. **37**. 347—60. März 1933. Berkeley, California, Departm. of Chem., Univ.) Juza.

Shōichirō Nagai und **Keiichi Murakami**, *Untersuchungen über die Synthese von Calciumsilicaten.* V. (IV. vgl. C. **1932**. II. 690.) $CaCO_3$ u. SiO_2 werden in den Verhältnissen 2 : 1, 2,3 : 1, 2,7 : 1 u. 3 : 1 verschieden lange (½—12 Stdn.) auf 1300, 1350 u. 1400° erhitzt. Die Bldg. des Silicats $2\,CaO \cdot SiO_2$ aus dem Gemisch 2 : 1 gelingt vollständig bei 3-std. Erhitzen auf 1300°. Die weitere Rk. von $2\,CaO \cdot SiO_2$ mit CaO erfolgt im Gemisch 2,3 : 1 nur langsam; durch wiederholtes Erhitzen der jeweils frisch gemahlenen Rk.-Prodd. wird sie verbessert, so daß in 3 mal 9-std. Erhitzen auf 1400° der CaO-Überschuß zu $3\,CaO \cdot SiO_2$ gebunden wird. Die günstige Wrkg. der wiederholten Operation zeigt sich auch bei den Gemischen 2,7 : 1 u. 3 : 1, aus denen auf diesem Wege schon bei der niedrigen Temp. von 1400° leicht reines $3\,CaO \cdot SiO_2$ erhalten wird. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. dargestellt. (J. Soc. chem. Ind., Japan

[Suppl.] **36**. 264B—68B. Mai 1933. Tokyo, Univ., Inst. für Silicatind. [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

Shōichirō Nagai und **Keiichi Murakami**, *Untersuchungen über die Synthese von Calciumsilicaten.* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) $CaCO_3$ u. SiO_2 werden in den Verhältnissen 2 : 1, 2,3 : 1, 2,7 : 1, 3 : 1 u. 4 : 1 auf 1450 u. 1500° erhitzt u. das Verhältnis CaO : SiO_2 in den entstandenen Verbb. bestimmt. Bei Verwendung eines Gemisches 3 : 1 u. einer Temp. von 1450° wird $3\,CaO \cdot SiO_2$ mit einer Ausbeute von über 99% erhalten. Es wird die Zers. der verschiedenen Ca-Silicate mit u. ohne Zusätze untersucht. $3\,CaO \cdot SiO_2$ dissoziiert wenig, $2\,CaO \cdot SiO_2$ nicht, $4\,CaO \cdot SiO_2$ stark. Gips beschleunigt die Dissoziation von $3\,CaO \cdot SiO_2$, in Ggw. von CaF_2 ist die Zers. vollständig (offenbar nicht nur katalyt. bedingt), $Ca_3(PO_4)_2$, MgO u. $2\,CaO \cdot SiO_2$ zeigen keinen Einfluß auf die Zers. des $3\,CaO \cdot SiO_2$. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl] **36**. 326B—30B. Juni 1933. Tokyo, Univ., Inst. f. Silicatindustrie. [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

A. Travers und **Pierre Leduc**, *Fortschreitende Veränderung der hydratisierten Calciumoxydaluminate.* Lafuma (C. **1933**. II. 1855) hat festgestellt, daß die Aluminate $Al_2O_3 \cdot 2CaO \cdot 7H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 12H_2O$ u. $Al_2O_3 \cdot 4CaO \cdot 12H_2O$ hexagonale Struktur haben u. durch einen Überschuß von Kalkwasser bei 80° schnell in das kub. $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$ übergehen. Vff. teilen mit, daß sie schon vor über einem Jahr eine analoge Feststellung gemacht hätten, die aber nicht veröffentlicht wurde. Nach ihren Unterss. erfolgt jener Übergang um so schneller u. leichter, je höher p_H ist. Ferner sei nicht bewiesen, daß er irreversibel sei. An Hand von Literaturzitaten weisen die Vff. darauf hin, daß es gefährlich ist, die Phasenregel auf derartige Systeme anzuwenden, in denen falsche Gleichgewichte fast die Regel bilden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 252—53. 17/7. 1933.) Zeise.

Eric R. Jette und **Frank Foote**, *Eine röntgenographische Untersuchung der festen Lösungen von Wüstit (FeO).* Eine Reihe von Eisenoxyden mit Zuss. zwischen 76,08 u. 76,72% Fe wurde hergestellt, u. ihre Gitterkonstanten u. D.D. wurden bestimmt. In diesem Bereich des binären Systems Fe-O (in der Nähe der Verb. FeO) existiert eine einzige Phase, die als Wüstit bekannt ist. Die für Wüstit von anderen Beobachtern früher gefundene NaCl-Struktur (Struktur des FeO) konnte von den Vff. bestätigt werden. Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen wurde aber festgestellt, daß die Elementarzelle mit abnehmendem Fe-Geh. kleiner wird. Die feste Lsg. hat einen komplexen Typus; sie läßt sich am besten erklären durch Substitution einer FeO-Gruppe durch ein O-Ion. Damit die Elektroneutralität erhalten bleibt, müssen gleichzeitig $2\,Fe^{++}$ in $2\,Fe^{+++}$ umgewandelt werden. (J. chem. Physics **1**. 29—36. Jan. 1933. Columbia Univ., School of Mines.) Skaliks.

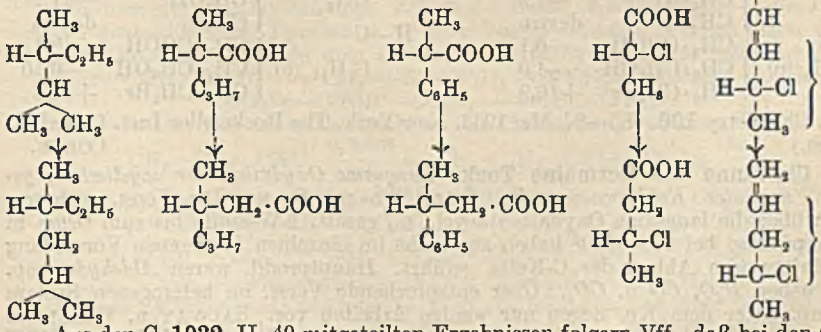
Paolo Misciattelli, *Untersuchung der Technik der Aktiniumreinigung.* Bericht über die in Oxford u. Paris zur Reinigung des Ac angewandten Methoden. (R. Accad. Italia. Fondaz. Alessandro Volta **1**. 32—33. 1933.) R. K. Müller.

D. Organische Chemie.

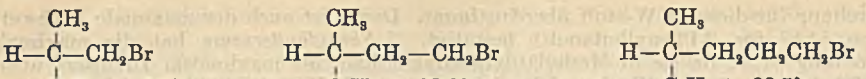
W. N. Below, *Über die Natur der Racemate.* Auf Grund der Vorstellungen von v. Weimarn (C. **1921**. III. 150) über „homochem." Verbb, wird im Gemisch einer d- u. l-Verb. folgendes Gleichgewicht angenommen: $2\,(d,l) \rightleftharpoons (d,d) + (l,l)$. An Hand von Modellen wird gezeigt, daß bei Molekülen mit einem asymm. C-Atom 1. die Homobindung zwischen zwei Molekülen eines u. desselben opt. Antipoden durch 2 Paare gleicher Atomgruppen verwirklicht werden kann, 2. die Homobindung zwischen einem Molekül des l- u. einem Molekül des d-Isomeren (Racemat) durch 3 Paare gleichartiger Atomgruppen gebildet wird. Daraus wird gefolgert, daß im allgemeinen die Bindung nach 2. die beständigere ist. Schließlich wird vorausgesagt, daß die Viscosität fl. Antipoden größer sein muß, als die des Racemats. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 7—12. 1933.) Bersin.

P. A. Levene und **R. E. Marker**, *Die maximalen Drehungen von Phenylverbindungen.* Aus den in der Methylreihe bekannten maximalen Drehwerten wird die maximale Drehung von *3-Phenyl-1-brompropan* berechnet. Bei seiner Entstehung aus *3-Phenylbutanol-1* ist keine Racemisation eingetreten, da das nach Cohen, Marshall u. Woodman (J. chem. Soc. London **107** [1915]. 901) dargestellte Bromid ($[M]_D^{25}$ = 159,9°) bei der Red. *Methyläthylphenylmethan* mit der Drehung 36,6° gab; die mit der von Harrison, Kenyon u. Shepherd (C. **1926**. I. 3316) angegebenen maximalen

Drehung für diesen KW-stoff übereinstimmt. Damit ist auch der maximale Drehwert von 54,8° für 3-Phenylbutanol-1 bestätigt. *3-Phenylbuttersäure* hat die maximale Drehung 81,3°, da sie in Methyläthylphenylmethan mit maximalem Drehwert übergeführt werden kann. Weniger sicher ist der maximale Wert für *2-Phenyl-1-brompropan*. Das Bromid (31,0°) gibt eine 3-Phenylbuttersäure von 62 statt 81,3° u. ein Methyläthylphenylmethan $[M]_D^{25} = 27{,}6°$. Es hat also entweder bei der Überführung von 2-Phenylpropanol-1 in das Bromid Racemisation stattgefunden (dann sollte der maximale Drehwert des Bromids 40,0° sein) oder der maximale Wert des Bromids ist wirklich 31,0° (dann muß man annehmen, daß die Racemisation bei der Überführung des Bromids in die Phenylbuttersäure stattgefunden hat). Da sowohl das Bromid, als auch das Chlorid (beide aus 2-Phenylpropanol-1) zu einer 3-Phenylbuttersäure gleicher Drehung führen, scheint die Racemisation während der Bromierung stattgefunden zu haben. Auf jeden Fall kann der maximale Wert für 2-Phenyl-1-brompropan nicht höher als 40° sein. Da in der Methylreihe alle an der 3-Phenylbuttersäure durchgeführten Rkk. ohne Racemisation verliefen, nehmen Vff. an, daß das gleiche für die Rkk. an der *3-Phenyl-n-valeriansäure* zutrifft. Es ergeben sich so die maximalen Drehwerte von *3-Phenylpentanol* zu 24,8° u. von *3-Phenyl-1-brompentan* zu 165,0°. *2-Phenyl-1-brombutan* gibt bei der Red. Methyläthylphenylmethan, so daß man aus den Drehwerten des erhaltenen KW-stoffs für das Bromid zum maximalen Wert 22,7° gelangt. Berechnet man aus der vom Bromid abgeleiteten 3-Phenylvaleriansäure, so ergibt sich 21,6°. Der maximale Wert für *2-Phenylbutanol* berechnet sich aus dem experimentell ermittelten Wert des Carbinols, des daraus entstehenden Bromids u. dessen Maximaldrehung. Sehr überraschend sind die Unterschiede der Maximaldrehungen zwischen *2-Phenylpropanol-1*, *2-Phenylbutanol-1*, *2-Phenyl-1-brompropan* u. *2-Phenyl-1-brombutan* einerseits u. *3-Phenylbutanol-1*, *3-Phenylpentanol-1*, *3-Phenyl-1-brombutan* u. *3-Phenyl-1-brompentan* andererseits. Entgegen dem, was man auf Grund des Entfernungssatzes von Tschugaeff (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 360) u. kürzlich Kuhn (in Freudenberg, Stereochemie) erwarten sollte, sind die Drehwerte der 2. Gruppe von Verbb. höher als die der 1. Etwas ähnliches ist bei den Derivv. aliphat. disubstituierter Essig- u. Propionsäuren beobachtet worden; so hat 3-Äthyl-1-brombutan einen höheren Drehwert als 2-Äthyl-1-brompropan. In der aliphat. Reihe haben Vff. Dispersionsmessungen bis weit in das Ultraviolett hinein ausgeführt (vgl. C. **1933**. I. 2367). Diese erlauben die Best. der Drehrichtung, die der funktionellen Gruppe einerseits u. der Summe der anderen Beiträge andererseits zukommt. Vff. erklären das Ansteigen der Drehwerte für die höheren Glieder dadurch, daß beim 2-Äthyl-1-brompropan die Drehrichtung des Halogens u. des restlichen Moleküls entgegengesetzt gerichtet ist, während beim 3-Äthyl-1-brombutan die beiden Beiträge gleich gerichtet sind; der Halogenbeitrag hat seine Richtung mit zunehmender Entfernung vom asymm. C-Atom gewechselt. Die Dispersionsmessungen sind bei den Phenylverbb. noch nicht abgeschlossen, aber es scheint auch hier das Ansteigen der Drehwerte auf ähnliche Ursachen zurückzuführen zu sein. Die bisher erhaltenen Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, daß der Drehungssinn einer funktionellen Gruppe, die direkt am asymm. C-Atom haftet, verschieden ist von dem, wenn die Gruppe am Nachbar-C-Atom sitzt. Die Drehungen der folgenden Verbb. illustrieren dies sehr gut:



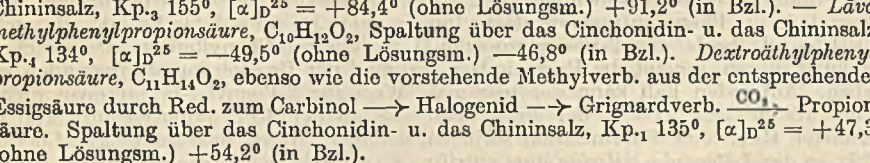
Aus den C. **1932**. II. 40 mitgeteilten Ergebnissen folgern Vff., daß bei den Carbonsäuren die auf die 1. jeder Reihe folgenden abwechselnd ihre Drehwerte ändern, ähnlich den Halogeniden:

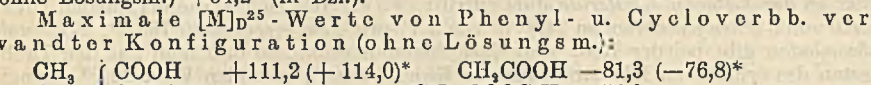


(Br-Beitrag positiv) (Br-Beitrag negativ) (Br-Beitrag negativ)

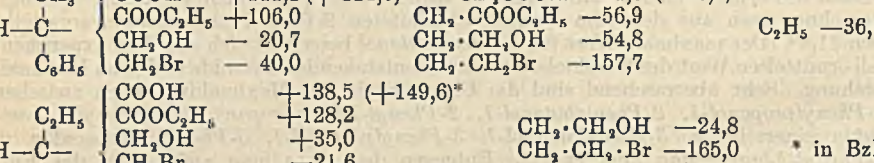
Versuche. *Lävomethylphenylessigsäure*, $C_9H_{10}O_2$, Spaltung über das Chinin- u. das Cinchonidinsalz, Kp.$_3$ 135°, $[\alpha]_D^{25} = -74{,}1°$ (ohne Lösungsm.), —76,0° (in Bzl.). — *Dextroäthylphenylessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, Spaltung über das Cinchonidin- u. das Chininsalz, Kp.$_3$ 155°, $[\alpha]_D^{25} = +84{,}4°$ (ohne Lösungsm.) +91,2° (in Bzl.). — *Lävomethylphenylpropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, Spaltung über das Cinchonidin- u. das Chininsalz, Kp.$_4$ 134°, $[\alpha]_D^{25} = -49{,}5°$ (ohne Lösungsm.) —46,8° (in Bzl.). *Dextroäthylphenylpropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, ebenso wie die vorstehende Methylverb. aus der entsprechenden Essigsäure durch Red. zum Carbinol —> Halogenid —> Grignardverb. $\xrightarrow{CO_2}$ Propionsäure. Spaltung über das Cinchonidin- u. das Chininsalz, Kp.$_1$ 135°, $[\alpha]_D^{25} = +47{,}3°$ (ohne Lösungsm.) +54,2° (in Bzl.).

Maximale $[M]_D^{25}$-Werte von Phenyl- u. Cycloverbb. verwandter Konfiguration (ohne Lösungsm.):





Maximale $[M]_D^{25}$-Werte von Verbb. verwandter Konfiguration (ohne Lösungsm.):



(J. biol. Chemistry **100**. 685—94. Mai 1933. New York, The Rockefeller Inst. f. Medical Research.) Corte.

G. Chavanne und **Germaine Tock**, *Langsame Oxydation der acyclischen, gesättigten, normalen Kohlenwasserstoffe: Octan, Nonan, Decan.* Die Verss. mehrerer Autoren über die langsame Oxydation acycl., n., gesätt. KW-stoffe bis zum *Octan* in der Dampfphase bei 200—400° haben zur nicht im einzelnen bewiesenen Vorstellung vom schrittweisen Abbau der C-Kette geführt. Hauptprodd. waren *Aldehyde* resp. *Säuren* neben H_2O, *CO* u. CO_2. Über entsprechende Verss. im heterogenen System bei Temp. unter dem Kp. liegen nur wenige Arbeiten vor. Salway u. Williams (J. chem. Soc. London **121** [1922]. 1347) oxydierten *Hexadecan* durch Luft bei 120° mit *Mn-Stearat*, Francis u. Wood (C. **1927**. II. 1938) das *n-Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, durch Luft bei 100° mit *Terpentin* als Katalysator, Landa (C. **1929**. I. 364) denselben

KW-stoff bei 280° ohne Katalysator u. derselbe ebenso das *Methyl-2-tricosan* (C. **1933**. I. 1275). Beim Vergleich ergeben sich gewisse Widersprüche, zu deren Klärung Vff. die Oxydation durch Luft ohne Katalysator an geeigneten KW-stoffen, nämlich *n-Octan, n-Nonan, n-Decan*, studierten. Bei der Vers.-Temp. von 120° ± 5° nahm die „Latenzperiode" der Rk. mit zunehmender Kettenlänge ab; es bildeten sich reichlich CO_2, ferner wenig H_2O, CO u. CH_2O; außerdem *Ameisensäure, Eg.*, eine Reihe weiterer Fettsäure C_{n-1} u. die schon von Francis u. Wood (l. c.) beobachtete *Bernsteinsäure*, deren scheinbar regelmäßiges Auftreten bei derartigen Verss. bemerkenswert ist. Im Gegensatz zu den Resultaten der obigen Arbeiten werden nur wenig *Aldehyde* angetroffen, aber reichlich *Methylketone*. Daraus folgt, daß die endständigen Methylgruppen nicht die einzigen Angriffspunkte für O_2 sind, sondern daß in mindestens gleichem Maße auch die α-ständigen CH_2-Gruppen aktiv sind. Im Widerspruch hierzu steht das unter ähnlichen Bedingungen von Francis u. Wood (l. c.) beobachtete Auftreten von *γ-Keton* bei der katalyt. *Triacontan*oxydation. — Die Oxydation dieser KW-stoffe ist bemerkenswert langsamer als die der gesätt. cycl. KW-stoffe mit Seitenketten (C. **1932**. II. 1013 u. frühere Arbeiten von Chavanne).

Versuche. *Octan* nach Wurtz; *Nonan* u. *Decan* aus Önanthol mit *Äthyl-* resp. *Propylmagnesiumbromid*, Wasserabspaltung mit *p-Toluolsulfosäure* u. Hydrierung mit H_2-Pt-Schwarz in Eg.; Fortoxydieren von unverändertem Äthylen-KW-stoff u. Dest. über Na. (n-Octan, Kp.$_{760}$ 125,6°; $D.^0_4$ 0,7192; $D.^{20}_4$ 0,7027; n-Nonan, Kp.$_{760}$ 150,5 bis 150,6°; $D.^0_4$ 0,7330; $D.^{20}_4$ 0,7176; n-Decan, Kp.$_{760}$ 173,9—174°; $D.^0_4$ 0,7448; $D.^{20}_4$ 0,7298.) Zur Oxydation wurden die KW-stoffe in einer an ein Hg-Manometer angeschlossenen Glasapparatur bei ca. 120° bis zu 5 Monate mit O_2, von dem nach stärkerer Druckabnahme jeweils neue Mengen hinzugegeben wurden, geschüttelt. Am Ende wurde das Gas in ein Moissan-Rohr bei —78° gepumpt u. gesondert untersucht. Aus der Fl. wurden die Säuren als Ba-Salze abgetrennt u. diese in die Silbersalze übergeführt, deren Ag-Geh. in den einzelnen Fraktionen bestimmt wurde. — In den einzelnen Fraktionen des neutralen Anteils wurde auf Aldehyde mit *fuchsinschwefliger Säure*, auf Ketone mit *Semicarbazid* geprüft; die Hälfte etwa bestand aus unverändertem KW-stoff. Beim Decan wurde das Methyl-n-octylketon nach Überführung ins Semicarbazon mit synthet. identifiziert; dieses wurde aus *Nonylaldehyd* mit *Methylmagnesiumbromid* u. CrO_3-Oxydation des gebildeten *Methyl-n-octylcarbinols* gewonnen: Kp.$_{750}$ 215,5°; F. des *Semicarbazons* aus PAe.: 126,5°, Misch-F. 123,5—124°. — F. des *Methyl-n-heptylketonsemicarbazons* aus PAe.: 121,5°. Über Einzelheiten hinsichtlich Ausbeuten u. nicht identifizierte Nebenprodd. vgl. Original. (Bull. Soc. chim. Belgique **41**. 630 bis 647. 1932. Brüssel, Univ.) Kröhnke.

Frank J. Soday und **Cecil E. Boord**, *Synthesen in der Olefinreihe.* IV. *Die Heptene.* (III. vgl. C. **1932**. I. 2568.) Von den 27 möglichen Heptenen wurden 17 dargestellt. Die Monoalkyläthylene *1-Hepten, 5-Methyl-1-hexen, 4-Methyl-1-hexen* u. *3-Methyl-1-hexen*, sowie die symm. Dialkyläthylene *2-Hepten, 5-Methyl-2-hexen, 4-Methyl-2-hexen, 3-Hepten* u. *2-Methyl-3-hexen* wurden nach der β-Bromäthermethode erhalten:

$$R{-}CH_2{-}CHO \longrightarrow R{-}CH_2{-}CHCl{-}OC_2H_5 \longrightarrow R{-}CHBr{-}CHBr{-}OC_2H_5 \longrightarrow R{-}CHBr{-}CHR'{-}OC_2H_5 \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}R'.$$

Die unsymm. Dialkyläthylene *2-Methyl-1-hexen, 2,3-Dimethyl-1-penten, 2,4-Dimethyl-1-penten, 2-Äthyl-1-penten* u. *2-Äthyl-3-methyl-1-buten* wurden nach der erweiterten Bromäthermethode über die ungesätt. Äther (vgl. III. Mitt.) erhalten:

$$CH_2Br{-}CHR{-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}CR{-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_2Br{-}CBr(R){-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_2Br{-}C(R)R'{-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}C(R)R'.$$

Ferner wurde die Bromäthermethode auf Trialkyläthylene ausgedehnt:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow[HCl]{C_2H_5OH} CH_3{-}CH_2{-}CHCl{-}OC_2H_5 \xrightarrow{Br_2}$$

$$CH_3{-}CHBr{-}CHBr{-}OC_2H_5 \xrightarrow{RMgBr} CH_3{-}CHBr{-}CHR{-}OC_2H_5 \xrightarrow{KOH}$$

(a) $CH_2{=}CH{-}CHR{-}OC_2H_5$ u. (b) $CH_3{-}CH{=}CR{-}OC_2H_5$.

$$\text{(b)} + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CBr(R){-}OC_2H_5 \xrightarrow{R'MgBr}$$

$$CH_3{-}CHBr{-}C(R)R'{-}OC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3{-}CH{=}C(R)R'.$$

Die als Zwischenprod. auftretende Verb. (b) läßt sich von dem höhersd. α,β-ungesätt. Prod. (a) leicht durch fraktionierte Dest. trennen. Auch kann der in größerer Menge auftretende α,β-Äther durch Fraktionieren in 2 Modifikationen zerlegt werden, jedoch wurde die Trennung für die vorliegenden Verss. nicht durchgeführt, sondern die

gesamte α,β-Fraktion bromiert u. weiter verarbeitet. Nach diesem Schema wurden *3-Methyl-2-hexen*, *3,4-Dimethyl-2-penten* u. *2-Äthyl-2-penten* hergestellt. Zur Identifizierung u. Analyse wurden die Heptene in die Dibromide übergeführt, aus denen in einigen Fällen die Heptene wieder erhalten wurden, auch wurden einige Heptene zu den entsprechenden Heptanen reduziert.

Versuche. *α-Chloralkyläthyläther*, Darst. nach Shoemaker u. Boord (vgl. II. Mitt.). — *α,β-Dibromalkyläthyläther*. Die für die Synthese der Mono- u. symm. Dialkyläthylene benötigten Verbb. wurden durch direkte Bromierung der α-Chloräther erhalten (vgl. C. **1930**. I. 3426), die für die übrigen Verbb. durch Br-Addition an α,β-ungesätt. Äther (vgl. III.), die nach Lauer u. Spielmann (C. **1931**. I. 3100) dargestellt wurden. Bei Verwendung der β-Bromäther, die sich vom Propionaldehyd ableiten, werden sowohl die α,β-, als auch die β,γ-ungesätt. Äther erhalten. Die letzteren Verbb. mit der endständigen Doppelbindung sd. bedeutend niedriger als die α,β-Äther. — *β-Bromäthoxyheptane*, R—CH(Br)—C(OC$_2$H$_5$)R′R″, C$_9$H$_{19}$OBr, Darst. nach in früheren Mitt. beschriebenen Methoden. Die primären Alkyl-Mg-Hal. geben bessere Ausbeuten als die sekundären u. die Kondensation der tertiären Alkyl-Mg-Hal. läßt sich nicht erreichen. Aldehyde mit zur CHO-Gruppe α-ständiger verzweigter Kette, wie *Isobutyraldehyd*, geben nur wenig β-Bromäther neben Bromaldehyd (durch Hydrolyse des Dibromäthers) u. ungesätt. Bromäther [Verlust von HBr (α-Br)]. — *1-Brom-2-äthoxyheptan*, Kp.$_8$ 89,9 bis 90,8°, d^{20}_4 = 1,1210, n_D^{20} = 1,4530, MD = 53,8 (ber. 53,2). — *1-Brom-2-äthoxy-5-methylhexan*, Kp.$_{250}$ 164,6°, d^{20}_4 = 1,1189, n_D^{20} = 1,4476, MD = 53,3. — *1-Brom-2-äthoxy-4-methylhexan*, Kp.$_{10}$ 88,5—89,5°, d^{20}_4 = 1,1155, n_D^{20} = 1,4500, MD = 53,7. — *1-Brom-2-äthoxy-3-methylhexan*, Kp.$_{1,5}$ 75—76°, Kp.$_{21}$ 102—104°, d^{20}_4 = 1,1179, n_D^{20} = 1,4444, MD = 53,0. — *2-Brom-3-äthoxyheptan*, Kp.$_{13}$ 90—91°, Kp.$_{15}$ 95,5—96,5°, d^{20}_4 = 1,0986, n_D^{20} = 1,4420, MD = 53,7. — *2-Brom-3-äthoxy-5-methylhexan*, Kp.$_{19}$ 91,0—92,0°, d^{20}_4 = 1,1142, n_D^{20} = 1,4489, MD = 53,5. — *2-Brom-3-äthoxy-4-methylhexan*, Kp.$_{15}$ 89 bis 90°, d^{20}_4 = 1,0943, n_D^{20} = 1,4435, MD = 54,1. — *3-Brom-4-äthoxyheptan*, Kp.$_{13,5}$ 88,0 bis 89,0°, Kp.$_{15}$ 90,0—91,0°, d^{20}_4 = 1,1063, n_D^{20} = 1,4425, MD = 53,3. — *3-Brom-4-äthoxy-5-methylhexan*, Kp.$_{15}$ 88,0—90,0°, d^{20}_4 = 1,1225, n_D^{20} = 1,4528, MD = 53,7. — *1-Brom-2-äthoxy-2-methylhexan*, Kp.$_{22}$ 103—104°, d^{20}_4 = 1,1270, n_D^{20} = 1,4540, MD = 53,6. — *1-Brom-2-äthoxy-2,3-dimethylpentan*, Kp.$_4$ 75,5—76,5°, d^{20}_4 = 1,1545, n_D^{20} = 1,4600, MD = 52,9. — *1-Brom-2-äthoxy-2,4-dimethylpentan*, Kp.$_3$ 72—73°, d^{20}_4 = 1,1544, n_D^{20} = 1,4608, MD = 53,0. — *1-Brom-2-äthoxy-2-äthylpentan*, Kp.$_6$ 73,0—75,0°, d^{20}_4 = 1,1550, n_D^{20} = 1,4590, MD = 52,8. — *1-Brom-2-äthoxy-2-äthyl-3-methylbutan*, Kp. 66 bis 68°, d^{20}_4 = 1,1488, n_D^{20} = 1,4588, MD = 53,1. — *2-Brom-3-äthoxy-3-methylhexan*, Kp.$_3$ 69,0—70,0°, d^{20}_4 = 1,1601, n_D^{20} = 1,4628, MD = 53,0. — *2-Brom-3-äthoxy-3,4-dimethylpentan*, Kp.$_3$ 71—72°, d^{20}_4 = 1,1929, n_D^{20} = 1,4700, MD = 52,2. — *2-Brom-3-äthoxy-3-äthylpentan*, Kp.$_3$ 69—70°, d^{20}_4 = 1,1534, n_D^{20} = 1,4620, MD = 53,2. — *Heptene*, C$_7$H$_{14}$, aus den β-Bromäthoxyheptenen durch Erhitzen mit Zn-Staub in Isopropylalkohol. *1-Hepten*, Kp.$_{760}$ 94,9°, d^{20}_4 = 0,6993, n_D^{20} = 1,3999, MD = 34,00 (ber. 34,06). *Dibromid*, C$_7$H$_{14}$Br$_2$, Kp.$_{13}$ 106,2°, d^{20}_4 = 1,5208, n_D^{20} = 1,4990, MD = 49,80 (ber. 50,05). — *5-Methyl-1-hexen*, Kp.$_{760}$ 84,7°, d^{20}_4 = 0,6936, n_D^{20} = 1,3954, MD = 33,94. *Dibromid*, Kp.$_{101}$ 142,6—143,6°, d^{20}_4 = 1,5072, n_D^{20} = 1,4970, MD = 50,08. — *4-Methyl-1-hexen*, Kp.$_{760}$ 87,2—87,5°, d^{20}_4 = 0,6969, n_D^{20} = 1,3985, MD = 34,01. *Dibromid*, Kp.$_{11}$ 94,7—95,7°, d^{20}_4 = 1,5027, n_D^{20} = 1,4980, MD = 50,31. — *3-Methyl-1-hexen* bildet sich leicht aus dem durch Einw. von 2-Pentyl-MgBr auf α,β-Dibromäthyläthyläther entstehenden Bromäther. Beim Vers. 3-Äthylpenten über den aus 3-Pentyl-MgBr u. α,β-Dibromäthyläthyläther entstehenden Bromäther zu gewinnen, entstand ein Hepten mit den Eigg. von *3-Methyl-1-hexen*. Da sich 3-Brompentan leicht in 2-Brompentan umlagert, so hat entweder bei der Darst. des Alkylbromids, oder während die Alkyl-MgBr-Verb. sich bildete, eine derartige Umlagerung stattgefunden. Hydrierung in Ggw. von Ni gab dieselben Heptane. Verb. aus 2-Brompentan, Kp.$_{760}$ 83,8—84,0°, d^{20}_4 = 0,6953, n_D^{20} = 1,3970, MD = 33,98; Verb. aus 3-Brompentan, Kp.$_{760}$ 84,0—84,1°, d^{20}_4 = 0,6945, n_D^{20} = 1,3970, MD = 34,02. *1,2-Dibrom-3-methylhexan*, Kp.$_6$ 84,0—84,2°, d^{20}_4 = 1,5248, n_D^{20} = 1,5028, MD = 49,99. — *2-Hepten*, Kp.$_{760}$ 98,1—98,4°, d^{20}_4 = 0,7034, n_D^{20} = 1,4041, MD = 34,04. *Dibromid*, Kp.$_{12}$ 96,2°, d^{20}_4 = 1,5129, n_D^{20} = 1,5000, MD = 50,15. — *5-Methyl-2-hexen*, wurde in 2 Formen erhalten, Kp.$_{760}$ 91,1—91,6° (85,6—86,1°), d^{20}_4 = 0,6990 (0,7020), n_D^{20} = 1,3990 (1,3995), MD = 33,95 (33,84). Das höhersd. Prod. kann mit dem von Schorlemmer (Liebigs Ann. Chem. **166** [1873]. 177) u. von Grimshaw (Liebigs Ann. Chem. **166** [1873]. 167) beschriebenen ident. sein. *Dibromide*, Kp.$_{11}$ 89—90° (Kp.$_{10}$ 87—88°), d^{20}_4 = 1,5152 (1,5027), n_D^{20} = 1,4990 (1,4960),

M_D = 49,98 (50,14). — *4-Methyl-2-hexen* wurde in 2 Formen erhalten. Der höhersd. Anteil zeigt große Ähnlichkeit mit 4-Methyl-1-hexen, doch geben beide Verbb. verschiedene Dibromide. Kp.$_{760}$ 87,1—87,6° (85,1—85,6°), d^{20}_4 = 0,7007 (0,6981), n_D^{20} = 1,3980 (1,4000), M_D = 33,79 (34,07). — *2,3-Dibrom-4-methylhexan*, Kp.$_{11}$ 91—92°, d^{20}_4 = 1,5382, n_D^{20} = 1,5045, M_D = 49,70. — *3-Hepten*, nach der Bromäthermethode dargestellt, zeigt größere D. u. höheren Brechungsindex als nach anderen Verff. erhaltene Präparate, Kp.$_{760}$ 95,8—96,1°, d^{20}_4 = 0,7043, n_D^{20} = 1,4090, M_D = 34,44. *Dibromid*, Kp.$_{23}$ 105,5—106,5°, d^{20}_4 = 1,5153, n_D^{20} = 1,5010, M_D = 50,15. — *2-Methyl-3-hexen*, Kp.$_{760}$ 86,4—86,9°, d^{20}_4 = 0,6942, n_D^{20} = 1,3991, M_D = 34,19. *Dibromid*, Kp.$_{19}$ 96,0°, d^{20}_4 = 1,5310, n_D^{20} = 1,5060, M_D = 50,05. — *2-Methyl-1-hexen*, Kp.$_{760}$ 91,1 bis 91,5°, d^{20}_4 = 0,7000, n_D^{20} = 1,4040, M_D = 34,28. *Dibromid*, Kp.$_{23}$ 100,5—101,5°, Kp.$_3$ 71,0—71,1°, d^{20}_4 = 1,5066, n_D^{20} = 1,5000, M_D = 50,35. — *2,3-Dimethyl-1-penten*, Kp.$_{760}$ 84,1—84,3°, d^{20}_4 = 0,7054, n_D^{20} = 1,4022, M_D = 33,88. *Dibromid*, Kp.$_3$ 72,5 bis 73,0°, d^{20}_4 = 1,5245, n_D^{20} = 1,5028, M_D = 50,00. — *2,4-Dimethyl-1-penten*, Kp.$_{760}$ 80,9 bis 81,3°, d^{20}_4 = 0,6937, n_D^{20} = 1,3970, M_D = 34,06. *Dibromid*, Kp.$_4$ 65,5—66,0°, d^{20}_4 = 1,5136, n_D^{20} = 1,5005, M_D = 50,16. — *2-Äthyl-1-penten*, Kp.$_{760}$ 93,9—94,3°, d^{20}_4 = 0,7079, n_D^{20} = 1,4050, M_D = 33,88. *Dibromid*, Kp.$_4$ 77—78°, d^{20}_4 = 1,4929, n_D^{20} = 1,4990, M_D = 50,73. — *2-Äthyl-3-methyl-1-buten*, Kp.$_{760}$ 88,7—89,1°, d^{20}_4 = 0,7186, n_D^{20} = 1,4120, M_D = 33,97. *Dibromid*, Kp.$_3$ 72,5—73,5°, d^{20}_4 = 1,5261, n_D^{20} = 1,5062, M_D = 50,23. — *2-Methyl-2-hexen*, durch Dehydratisierung von Dimethyl-n-butylcarbinol, Kp.$_{760}$ 94,4—94,6°, d^{20}_4 = 0,7089, n_D^{20} = 1,4075, M_D = 34,11. *Dibromid*, Kp.$_8$ 73,0—73,1°, d^{20}_4 = 1,5116, n_D^{20} = 1,4990, M_D = 50,09. — *3-Methyl-2-hexen*, Kp.$_{760}$ 93,1—93,3°, d^{20}_4 = 0,7120, n_D^{20} = 1,4080, M_D = 33,99. *Dibromid*, Kp.$_2$ 65,0 bis 65,1°, d^{20}_4 = 1,5240, n_D^{20} = 1,5040, M_D = 50,12. — *3,4-Dimethyl-2-penten*, Kp.$_{760}$ 86,2—86,4°, d^{20}_4 = 0,7126, n_D^{20} = 1,4052, M_D = 33,76. *Dibromid*, Kp.$_3$ 65,5—66,0°, d^{20}_4 = 1,5400, n_D^{20} = 1,5104, M_D = 50,13. — *3-Äthyl-2-penten*, Kp.$_{760}$ 94,8—94,9°, d^{20}_4 = 0,7172, n_D^{20} = 1,4120, M_D = 34,04. *Dibromid*, Kp.$_3$ 76,0—76,4°, d^{20}_4 = 1,5426, n_D^{20} = 1,5090, M_D = 49,94. — Um ganz reine Prodd. zu erhalten, wurden einige Dibromide mit Zn-Staub in alkoh. Lsg. mehrere Stdn. gekocht, *2,3-Dimethylpenten-1*, Kp.$_{740}$ 83,2—83,5°. — *2-Äthyl-3-methyl-1-buten*, Kp.$_{747}$ 88,2—88,5°. — *2,4-Dimethyl-1-penten*, Kp.$_{760}$ 80,9—81,3°. — *3-Äthyl-2-penten*, Kp.$_{740,7}$ 93,9—94,0°. — *2-Hepten*, *2-Methyl-2-hexen*, *2,3-Dimethyl-1-penten* u. *3-Methyl-1-hexen* wurden nach Edgar, Calingaert u. Marker (C. **1929**. II. 279) zu den Heptanen reduziert. Die so erhaltenen Verbb. haben dieselben Eigg. wie die von Edgar, Calingaert u. Marker beschriebenen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3293—3302. Aug. 1933. Columbus, Ohio State Univ.) Corte.

Frank C. Whitmore und **John M. Herndon**, *Die Dehydratisierung von Caprylalkohol*. Sehr reines *Octanol-2* wurde mit H_3PO_4 bei 235° dehydratisiert, u. die entstehenden Prodd. nach fraktionierter Dest. der Ozonisation unterworfen, wobei Formaldehyd, Acetaldehyd, Hexaldehyd u. Heptaldehyd nachgewiesen werden konnten. Daraus ergibt sich, daß das entstandene Olefin ein Gemisch von *1-Octen* u. *2-Octen* ist (etwa 1 : 4). Aus den Konstanten der beiden Olefine geht hervor, daß das von Waterman u. Te Nuyl (C. **1932**. II. 2621) aus Octanol-1 erhaltene Prod. ein Gemisch von Octen-2 u. Octen-1 (etwa 1 : 2) ist, daß also die Rk. von einer Umlagerung begleitet ist.

Versuche. *Caprylalkohol*, Kp.$_{731}$ 177,3°, n_D^{20} = 1,4260, d^{20}_4 = 0,817. — *Octen-1*, aus Allylbromid u. n-Amyl-Grignardlsg. bei 0°, Reinigung über das Dibromid u. fraktionierte Dest., Kp.$_{739}$ 119—119,5°, n_D^{20} = 1,4087, d^{20}_4 = 0,715, MR_D = 38,7. — *Octen-2* (Daten von **Boord**), Kp.$_{745}$ 124,1—124,7°, n_D^{20} = 1,4149, d^{20}_4 = 0,722, MR_D = 38,9. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3428—30. Aug. 1933. Pennsylvania, State Coll.) Corte.

John A. Leermakers, *Bildung von Methylradikalen bei der Zersetzung des Azomethans*. Azomethan wurde in einem ähnlichen App., wie ihn Rice u. Mitarbeiter (C. **1932**. II. 2809) beschrieben haben, zers., wobei W.-Dampf als treibendes Gas diente u. die Zers.-Prodd. über k. Bleispiegel geleitet wurden. Letztere wurden leicht entfernt, wenn die Ofentemp. über 475° betrug, auch wenn die Spiegel 10 cm vom Ofen entfernt waren. Daraus folgt einwandfrei, daß bei der therm. Zers. des Azomethans Methylradikale gebildet werden. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3499—3500. Aug. 1933. Cambridge [Massach.], Harvard Univ.) Lindenbaum.

William A. Noyes und **Don B. Forman**, *Aldehyd-Amidkondensation*. I. *Reaktionen zwischen Aldehyden und Acetamid*. Vff. haben die schon von anderen Autoren durchgeführten Kondensationen von Acetamid mit *Formaldehyd*, *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* u. *Benzaldehyd* wiederholt, u. außerdem ähnliche Rkk. mit *Butyl-*, *Isovaler-* u.

Heptylaldehyd durchgeführt. Scheinbar geben alle Alkyl- u. Arylaldehyde diese Kondensationsrk. Wenig Essigsäure katalysiert die nach folgendem Schema verlaufende Rk.: $R \cdot CHO + 2\,CH_3 \cdot CONH_2 \rightarrow (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2CHR + H_2O$. Die gebildeten Kondensationsprodd. werden durch Mineralsäuren hydrolysiert, u. liefern die entsprechenden NH_4-Salze, Aldehyd u. Essigsäure.

Versuche. Die Verbb. entstehen durch 4-std. Erhitzen von 2 Moll. Acetamid, 1 Mol. Aldehyd u. 0,4 Mol. Essigsäure, sie krystallisieren in weißen Nadeln, sind unl. in Bzl. u. Ä., l. in w. Aceton, gut l. in A. u. ll. in W. *Methylendiacetamid*, F. 197,5—198° (Ausbeute 54% des Amids); *Äthylidenverb.*, F. 180° (44%); *Propylidenverb.*, F. 190 bis 190,5° (7,5%); *Butylidenverb.*, F. 189° (11,5%); *1-Methylbutyliden-4-verb.*, F. 184° (26%); *Heptylidenverb.*, F. 171—172° (6,5%); *Benzylidenverb.*, F. 238° (48%). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3493—94. Aug. 1933. Illinois, Urbana, Univ.) Corte.

L. P. Kyrides, *Die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen und einige von den Ketolen abgeleitete Produkte.* Entgegen anderen Autoren stellt Vf. fest, daß zur Kondensation von *Acetaldehyd* oder *n-Butyraldehyd* mit *Butanon* weder große Mengen Lösungsmittel, noch Alkali nötig sind. Die benötigten Alkalimengen sind äußerst klein, u. das Rk.-Gemisch kann nach Neutralisation des Alkalis sofort dest. werden. Sehr gute Ketolausbeuten werden durch langsames Zutropfen des Aldehyds zu einem Überschuß Butanon erhalten (unter starkem Schütteln), das wenig freies Alkali enthält. Das Zugeben des Aldehyds muß so langsam vor sich gehen, daß sich kein Aldehyd ansammelt. Unter diesen Bedingungen wurde keine Aldolbldg. beobachtet, während beim schnellen Zusammengeben der Komponenten bedeutende Mengen Aldol entstanden, obwohl das Verhältnis Acetaldehyd: Butanon = 1 : 8 war. Die Dehydratisierung der Ketole zu den ungesätt. Ketonen gelingt leicht mit Spuren HHal. *3-Methylpentanol-4-on-2* wurde elektrolyt. zum entsprechenden Glykol reduziert, das mit HJ in guter Ausbeute den entsprechenden Butadien-1,3-KW-stoff gab.

Versuche. *3-Methylpentanol-4-on-2*, durch Zugeben einer Lsg. von Acetaldehyd in neutralem Butanon zu Butanon, das wenig wss. NaOH-Lsg. enthält, bei 8—9°, $Kp._{35}$ 95—96° (Ausbeute 85%). Butanon bildet unter diesen Bedingungen allein kein Ketol. *3-Methylpenten-3-on-2*, aus der vorigen Verb. mit wenig 40%ig. HBr u. Dest., Kp. 139,5—141°. — *3-Methylpentandiol-2,4*, elektrolyt. Red. von 3-Methylpentanol-4-on-2 in Bicarbonatlsg. an Hg-Kathode, unter dauerndem Einleiten von CO_2, $Kp._{36}$ 124 bis 126°. — *3-Methylpentadien-1,3*, aus vorigem mit konz. HJ, Kp. 75—80° (unrein). — *3-Methylheptanol-4-on-2*, durch langsames Zutropfen von n-Butyraldehyd zu wenig wss. Alkali enthaltendem Butanon, Kp. 112—116°. — *3-Methylhepten-3-on-2*, aus vorigem mit einer Spur HBr im Vakuum, Kp. 174—176°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3431—35. Aug. 1933. St. Louis, Missouri, Monsanto Chem. Works.) Corte.

M. Gex, *Untersuchung der Ultraviolettabsorption der Lävulinsäure in Abhängigkeit vom p_H.* Das p_H einer wss. Lävulinsäurelsg. wurde durch entsprechende Zusätze von HCl bzw. NaOH (unter Zusatz von NaCl) zwischen —0,11 u. +12,10 in kleinen Stufen variiert u. jeweils die Ultraviolettabsorption bei den beiden Wellenlängen $\lambda = 268$ mμ u. 285 mμ spektrophotometr. bestimmt. Die p_H-Messungen erfolgten potentiometr. (Wasserstoff-, Antimon- u. Chinhydronelektroden). Die spektrale Veränderung, die am Verhältnis der Logarithmen der Absorptionskoeff. für die beiden Wellenlängen verfolgt wurde, verläuft dabei komplizierter, als bei einer einbas. Säure zu erwarten ist. Vf. erklärt dies durch die Annahme eines Gleichgewichts zwischen der γ-Ketosäure u. dem Lacton. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **10**. 250—56. Juni 1933.) E. Wolf.

Milton Levy, *Gleichgewichte bei der Formoltitration.* Vf. gibt eine Theorie u. Gleichungen, die das Verh. von Aminosäuren bei der Formoltitration beschreiben sollen. Vorausgesetzt wird, daß nur Aminosäureanionen mit Formaldehyd merklich reagieren u. daß 2 Typen neuer Anionen gebildet werden, von denen das eine 1 Mol. Formaldehyd pro Mol. Aminosäure enthält, das andere 2. Daraus ergeben sich die Gleichungen **1**, **2** u. **3**. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu den Gleichungen **4**, **5** u. **6**,

(1) $R{<}^{COO^-}_{NH_3^+}$ (*a*) oder $\left(R{<}^{COOH}_{NH_2}\right) \rightleftharpoons R{<}^{COO^-}_{NH_2}$ (*b*) $+ H^+$ (*h*) (4) $K_1 = \frac{b\,h}{a}$

(2) $R{<}^{COO^-}_{NH_2}$ (*b*) $+ CH_2O$ (*F*) $\rightleftharpoons R{<}^{COO^-}_{NH_2CH_2O}$ (*d*) (5) $K_2 = \frac{d}{b\,F}$

(3) $R<^{COO^-}_{NH_2}$ (b) $+ 2\,CH_2O$ (F) $\rightleftharpoons R<^{COO^-}_{NH_2(CH_2O)_2}$ (e) (6) $K_3 = \frac{e}{b\,F^2}$

(7) $p\,G_f = -\log K_1\,K_3 - 2 \log F$

in denen a, b, h, d u. F die Konzz. der verschiedenen Ionen u. Moleküle bezeichnen. Für eine konstante, genügend hohe Formaldehydkonz. ergibt sich für den p_H beim Mittelpunkt der Titration der Aminosäure die Gleichung 7. Die gefundenen Gleichungen werden experimentell geprüft, sie beschreiben das System hinreichend gut. Einzelheiten über die Prüfung der Gleichungen u. die experimentellen Daten der verschiedenen Aminosäuren vgl. im Original. (J. biol. Chemistry **99**. 767—79. Febr. 1933. New York, Univ. u. Bellevue Hospital Medical College.) Corte.

Emil Baur und **Karl Wunderly**, *Über die Hydrolyse von Aminosäuren durch den wässerigen Auszug aus Knochenkohle.* Der wss. Auszug von Knochenkohle vermag Aminosäuren, nämlich *Glykokoll*, *Alanin*, *Asparaginsäure*, *Leucin* u. *Phenylalanin*, hydrolyt. zu desamidieren. Die Wirksamkeit des wss. Auszuges ist im allgemeinen schwächer als die der Kohle selbst, erreicht dieselbe aber beim Phenylalanin. Die im wss. Auszug enthaltenen Salze besitzen ebenfalls ein gewisses hydrolyt. Vermögen, sowohl einzeln wie in Kombination, doch ist die Wrkg. erheblich schwächer als diejenige des Auszuges. (Biochem. Z. **262**. 300—07. 27/6. 1933. Zürich, Physikal.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.) Kobel.

M. Giordani, *Amidostickstoff in den Proteinen.* I. *Dissoziationskonstanten des Asparagins.* Die Dissoziationskonstanten des *l-β-Asparagins* werden vom Standpunkt der Zwitterionenkonst. („hybride" Struktur) potentiometr. untersucht. Bei 25° wurde die saure Dissoziationskonstante K_A zu $0{,}16 \cdot 10^{-1}$, die bas. K_B zu $0{,}17 \cdot 10^{-8}$ ermittelt. Im Zusammenhang damit werden die Schaubilder der potentiometr. Titration des *Anilins* in Ggw. von Borsäure, des *Glycins* in W. u. in Ggw. wachsender CH_2O-Mengen, des *Ammonacetats* in derselben Weise, sowie des Asparagins in W. u. 2%ig. Formollsg. wiedergegeben. (Ann. Chim. applicata **23**. 159—68. April 1933. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Hellriegel.

Emil Abderhalden und **Hans Nienburg**, *Darstellung von l(+)-Glutaminsäuremonoäthylester, l(—)-Isoglutamin und l(—)-N-Carbobenzoxyglutaminsäuremonoäthylester. l(+)-Glutaminsäuremonoäthylester*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot OC_2H_5$, lieferte bei der Amidierung mit 25%ig. wss. NH_3 *l(—)-Isoglutamin*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)CO \cdot NH_2$. Das von Bergmann u. Zervas (C. **1932**. II. 1309) über Carbomethoxyglutaminsäureanhydrid u. Carbomethoxyisoglutamin erhaltene Isoglutamin besitzt eine entgegengesetzte Drehung, welche durch Waldensche Umkehrung bei der Öffnung des Anhydridringes erklärt wird. — *l(+)-Glutaminsäuremonoäthylester*, $C_7H_{13}O_4N$, Darst. nach Habermann (Liebigs Ann. Chem. **179** [1875]. 254), F. 194°, nicht 164°. — *l(—)-Isoglutamin*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Prismen aus A., F. 160°, Sintern von 150° an. $[\alpha]_D = -25{,}5°$ in W. — *l(—)-Carbobenzoxyglutaminsäuremonoäthylester*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot OC_2H_5$, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 88—89°, Sintern von 85° an. $[\alpha]_D = -9{,}31°$ in A. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**. 155—57. 8/8. 1933. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

Charles D. Hurd und **Neill R. Currie**, *Pentosereaktionen.* III. *Xylan.* (II. vgl. C. **1932**. I. 2573.) Vff. isolieren aus Haferhülsen mit einer Ausbeute von 22 bis 24% *Xylan* durch Extraktion mit Natronlauge. Das isolierte Prod. ist aber nicht das ursprünglich vorhandene Pentosan, denn es ist in Phenol l., während das Originalpentosan nicht gel. wird. Die gefundenen Mol.-Geww. (146—231 in Acetamid) deuten auf einen weitgehenden Abbau hin, womit das niedrige Mol.-Gew. von *Diacetylxylan* (298 in Nitrobenzol) übereinstimmt. Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 oder Einw. von Äthylen auf eine wss. Emulsion von Xylan (vgl. Rea u. Mullinix (C. **1927**. II. 1816) führte zu einem reduzierenden Zucker, der im Falle der Säurespaltung als *Xylose* erkannt wurde.

Versuche. *Xylan.* Die Haferhülsen werden mit 2%ig. NH_3 eingeweicht u. mit 10%ig. NaOH extrahiert. Evtl. können vorher Ligninsubstanzen mit Phenol bei 100° entfernt werden. Die alkal. Lsg. wird mit A. gefällt u. durch Behandlung mit Eg. der gummiartige Nd. in pulverigen Zustand übergeführt. $[\alpha]_D^{30} = -71{,}2°$ (Natronlauge). — *Diacetylxylan.* Xylan wird mit Acetanhydrid u. etwas HNO_3 6 Stdn. bei 70° behandelt. Löslich in Nitrobenzol, Anilin, Chinolin, swl. in Bzl. u. Eg., unl. in CCl_4 u. Campher. Bei der Verseifung wird Xylan regeneriert. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1521—23. April 1933. Evanston [Ill.], Northwestern Univ.) Erlbach.

Dennistoun Wood jr. und **F. W. Bergstrom**, *Versuche zur Darstellung einiger Stickstoffderivate des zweiwertigen Kohlenstoffs.* Vff. versuchten zunächst, die Darst. von $C(OC_2H_5)_2$ aus $CH(OC_2H_5)_3$ (Scheibler, C. **1926**. I. 3532) auf substituierte Formamidine zu übertragen, um auf diesem Wege zu Derivv. von $C(NH_2)_2$ zu gelangen. Es war indessen nicht möglich, die trisubstituierten Formamidine in Metallsalze vom Typ $R'R''N \cdot C \cdot NRMe$ zu verwandeln, weil sich Metallamide in fl. NH_3 an die Formamidine anlagern. Die hierbei entstehenden Verbb. sind wahrscheinlich Derivv. des Orthoameisensäuretriamids, $H \cdot C(NH_2)_2$. *Äthylformiat* wird durch KNH_2 in fl. NH_3 nicht in ein K-Salz übergeführt. *Ameisensäure* liefert kein Dikaliumsalz. Im *Benzimidazol* läßt sich nur 1 H-Atom durch Metalle ersetzen. — *Diphenylmethylformamidin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, aus Methylanilin u. Formanilid, zähes goldgelbes Öl, erstarrt bei —78° glasig, Kp.$_{760}$ 335—340°, Kp.$_{21}$ 215,5—216,5°, $D.^{21}_0$ 1,095. L. bei 20° in 2 Teilen fl. NH_3; die Lsg. gibt bei —40° 2 fl. Phasen. *Pikrat*, goldgelbe Krystalle aus A., F. 152—152,5° (Zers.). Das Amidin wird durch fl. NH_3 nicht angegriffen; es gibt mit $Ca(NH_2)_2$ in fl. NH_3 gelbe Krystalle der Zus. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(NCa) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, daneben erhält man Methylanilin u. ein amorphes Prod., das ein Pikrat vom F. 146° (Zers.) liefert. Analog verlaufen die Rkk. mit $Ba(NH_2)_2$, $NaNH_2$, $AgNH_2$; KNH_2 liefert eine tiefrote Lsg., aus der keine krystallinen Prodd. erhalten werden. *Benzimidazol* gibt in fl. NH_3 mit $NaNH_2$ das Salz $NaC_7H_5N_2$, mit $LiNH_2$ $LiC_7H_5N_2$ + 2 NH_3 (dieses gibt bei 90° 1 Mol., bei 200° 1½ Mol. NH_3 ab), mit $Ba(NH_2)_2$ $Ba(C_7H_5N_2)_2$ + NH_3; mit KNH_2 entsteht ein sll. Salz, das durch Zers.-Verss. als $KC_7H_5N_2$ erkannt wurde. — *Fl. NH_3* löst bei gewöhnlicher Temp. ca. 1 g *$NaNH_2$*. — *N-Methylbenzimidazol* gibt mit überschüssiger $NaNH_2$ in fl. NH_3 eine *Verb. $Na_2C_8H_9N_3$*, gelbliches Pulver; KNH_2 gibt eine dunkelrote Lsg., $Ca(NH_2)_2$ u. metall. Mg reagieren nicht. — Die Darst. von *Kohlenoxyddiäthylacetal* nach den Vorschriften von Scheibler ließ sich nicht reproduzieren (vgl. auch Arbusow, C. **1931**. I. 2609). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3314—19. Aug. 1933. Stanford Univ. [Kalifornien].) Ostertag.

W. Cule Davies, *Tertiäre Phosphine mit sekundären Alkylradikalen.* Durch Einw. äther. PCl_3-Lsgg. auf einen großen Überschuß (8—10 Moll.) der filtrierten Lsg. der entsprechenden Grignard-Verb. konnte Vf. einige bisher unzugängliche *Tri-sec.-alkylphosphine* erhalten. Sie sind wesentlich O_2-empfindlicher als die *n-Alkylphosphine*.

Versuche. *Triisopropylphosphin*, $C_9H_{21}P$, Kp.$_{22}$ 81°. Daraus *Methyltriisopropylphosphoniumjodid*, $C_{10}H_{24}JP$. Schmilzt nicht bis 360°. *CS_2-Additionsprod.*, $C_{10}H_{21}S_2P$, F. 111°. — *p-Phenoxyphenyldiisopropylphosphin*, $C_{18}H_{23}OP$. Kp.$_{13}$ 209°, $D.^{25}_4$ 1,0423, n_D^{25} = 1,5826. *Methyl-p-phenoxyphenyldiisopropylphosphoniumjodid*, $C_{19}H_{26}OJP$, F. 203—204°. *CS_2-Additionsprod.*, $C_{19}H_{23}OPS_2$, F. 46°. — *Tri-sec.-butylphosphin*, $C_{12}H_{27}P$, Kp.$_{11}$ 108°. Als Nebenprod. der Darst. wurde *γ,δ-Dimethylhexan*, Kp.$_{760}$ 115—116°, n_D^{25} = 1,4028, erhalten. *Methyltri-sec.-butylphosphoniumjodid*, $C_{13}H_{30}JP$, F. 149°. *CS_2-Additionsprod.*, $C_{13}H_{27}S_2P$, F. 66°. (J. chem. Soc. London **1933**. 1043—44. Aug. Cardiff, Univ. College.) Bersin.

B. N. Dolgow, *Silicoorganische Verbindungen.* Übersichtsreferat. Vf. hat (unveröffentlichte Verss.) *Orthokieselsäure-o-* u. *-p-nitrophenylester*, $Si(OC_6H_4 \cdot NO_2)_4$, durch Umsetzung von $SiCl_4$ mit den entsprechenden Nitrophenolen dargestellt. Es sind unbeständige Verbb. Die Umsetzung von $SiCl_4$ mit *p-Aminophenol* gab ein krystallisiertes Prod., welches allmählich unter Bldg. von $SiCl_4$ zerfällt. Diese Verb. liefert nach Diazotierung u. Kupplung mit Phenol einen blaugrünen Farbstoff. (Chem. J. Ser. G. Fortschr. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. G. Uspechi Chimii] **1**. 626—48. 1932.) Bersin.

Noel W. Cusa und **Frederic S. Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums.* 48. *Der sterische Einfluß der Cyclohexylgruppe.* (47. vgl. C. **1932**. II. 2044.) Die Einw. eines Überschusses von *Cyclohexyl*-MgBr auf $C_6H_5SiCl_3$ gab in Ggw. von Luft-O_2 85 bis 90% *Cyclohexyloxydicyclohexylphenylsilican* (I), unter N_2 40—50% *Dicyclohexylphenylsilican* (II) u. 15—25% I (unvermeidliche Autoxydation der Grignard-Verb.!), aber kein Tricyclohexylphenylsilican. Vff. nehmen daher eine ster. Hinderung durch die Cyclohexylgruppe an, da das *Tetraphenylsilican* bequem durch Einw. von 4,5 Mol. C_6H_5MgBr auf 1 Mol. $SiCl_4$ (bzw. auf $C_6H_5SiCl_3$ bei 160—180°) erhalten werden konnte. II wird nur langsam durch Alkali unter Bldg. von H_2 u. *Dicyclohexylphenylsilicol* zers. — *Dicyclohexylphenyläthylsilican*, $Si(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_{11})_2$, gibt bei der Einw. von Brom in Eg. C_2H_5Br, C_6H_5Br u. ein öliges Kondensationsprod. des Dicyclohexylsilicandiols.

Versuche. *Cyclohexyloxydicyclohexylphenylsilican*, $C_{24}H_{38}OSi$ (I), F. 103 bis 104°. Einw. von Br_2 oder HBr führt zu *Trianhydrotrisdicyclohexylsilicandiol*, F. 237

bis 239°, während durch Erhitzen mit CH_3COCl bzw. C_6H_5COCl u. anschließende Hydrolyse *Dicyclohexylphenylsilicol* (III), F. 146°, erhalten wird. Durch Erhitzen mit 5%ig. wss.-aceton. KOH-Lsg. wird I nicht verändert. — *Dicyclohexylphenylsilican*, $C_{18}H_{28}Si$ (II), Kp.$_4$ 180—185°, Kp. 340—345°. Wird durch Oxydationsmittel, wie ammoniakal. Silbernitratlsg. oder $KMnO_4$ in Eg. leicht in III verwandelt. Reagiert mit Br_2 in CCl_4 sofort unter Bldg. von *Dicyclohexylphenylsilicylbromid*, welches durch Hydrolyse III liefert. II kann daher durch Titration mit Br_2 in CCl_4 bestimmt werden (Jodstärkepapier als Außenindicator, bzw. Zugabe eines Überschusses von Br_2 u. Rücktitration). Durch Erhitzen mit Jod wird II unter HJ-Bldg. in ein schwarzes Prod. verwandelt, dessen Hydrolyse wiederum III gibt. — *Dicyclohexylphenyläthylsilican*, $C_{20}H_{32}Si$. Durch Einw. von überschüssigem Br_2 in PAe. auf II, Abdestillieren des Lösungsm., Vertreiben des HBr durch Erhitzen, Zugabe von überschüssigem C_2H_5MgBr, Kochen, Vertreiben des Ä., Erhitzen auf 160—180° (3 Stdn.) u. Zers. mit verd. eiskalter HCl. Kp. ca. 370°. Farblose Fl., die durch Lichteinw. grünliche Fluorescenz erwirbt. (J. chem. Soc. London **1933**. 1040—43. Aug. Nottingham, Univ. College.) Bersin.

Herbert H. Hodgson und **Hubert Clay**, *Die Nitrosierung von Phenolen.* Teil 15. *Resorcinmono-n-butyläther.* (14. vgl. C. **1932**. I. 2709.) Nitrosierung von Resorcinmono-n-butyläther lieferte ein Gemisch von hauptsächlich *6-Nitrosoresorcin-3-butyläther*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (I), grüne Prismen aus PAe. oder bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 79°, zu 17,2% l. in Bzl.; u. 34% an *4-Nitrosoresorcin-3-butyläther* (II), hellgelbe Nadeln aus A. oder W., F. 155—156° (Zers.). Oxydation von I mit verd. HNO_3 oder alkal. $K_3Fe(CN)_6$ ergab mit Wasserdampf flüchtiges *6-Nitro-3-n-butoxyphenol*, $C_{10}H_{13}O_4N$, grünlichgelbe Nadeln aus PAe., F. 43—44°; von II mit alkal. $K_3Fe(CN)_6$ das nichtflüchtige *4-Nitro-3-n-butoxyphenol*, Nadeln aus W., F. 96°. Die beiden Nitrophenole wurden auch durch Nitrierung von Resorcinbutyläther erhalten u. mit HBr zu 4-Nitroresorcin, F. 122°, entbutyliert. — *m-Nitrophenyl-n-butyläther*, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus m-Nitrophenol u. n-C_4H_9J, Kp. 273—274°, lieferte mit Fe u. HCl *m-Aminophenyl-n-butyläther* (*m-n-Butoxyanilin*), $C_{10}H_{15}ON$, F. 264—265°. Daraus mit $(CH_3)_2SO_4$ *3-n-Butoxydimethylanilin*, $C_{12}H_{19}ON$, Kp. 267—268°, das mit $NaNO_2$ u. HCl nitrosiert wurde zu *4-Nitroso-3-n-butoxydimethylanilinhydrochlorid*, $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$, Nadeln, F. 145—146°. Die *freie Base*, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, hellgrüne Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 92—93°, ließ sich mit sd. 5%ig. NaOH überführen in II. (J. chem. Soc. London **1933**. 660—61. Juni. Huddersfield, Techn. Coll.) Behrle.

J. Décombe, *Über die Kondensation des Formaldehyds, der Amine und der Phenole.* (Vgl. C. **1933**. I. 3188.) Nach einem engl. Patent von Bayer sollen durch Kondensation von Phenolen mit CH_2O u. $NH(CH_3)_2$ in der Kälte die ätherartigen Verbb. (l. c. Formel II) entstehen u. sich unter der Wrkg. der Wärme zu den phenolartigen Verbb. (l. c. Formel I) isomerisieren. Um hierüber Klarheit zu erhalten, hat Vf. einige der im Patent angegebenen Kondensationen wiederholt. Phenol u. p-Acetaminophenol liefern mit CH_2O u. $NH(CH_3)_2$ in der Kälte alkalil. Prodd., welche Benzoylderivv.-Hydrochloride bilden. β-Naphthol reagiert mit CH_2O u. $NH(CH_3)_2$ nicht in der Kälte. Nur die Kondensation von β-Naphthol mit CH_2O u. Piperidin unter Eiskühlung führt zu einer in verd. Alkali unl. Verb. von F. 94—95°. Aber auch diese muß aus folgenden Gründen ein freies OH enthalten: Sie wird durch Wärme, selbst bei der Temp. von sd. Xylol, nicht isomerisiert; sie erleidet bei mehrstd. Erhitzen mit 10%ig. NaOH partielle Hydrolyse, u. aus der alkal. Lsg. fällt Säure *Methylendi-β-naphthol*; sie gibt mit $C_6H_5 \cdot COCl$ in Ä. ein mikrokrystallines Prod., dessen Cl-Geh. genau dem *Benzoylderiv.-Hydrochlorid* entspricht; dieses liefert mit $NaHCO_3$-Lsg. u. Ä. das *Benzoylderiv.* selbst, F. 115°; schließlich ergab die Best. von akt. H nach Zerewitinow einen Wert, welcher genau der Formel $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot N< C_5H_{10}$ entsprach. Man muß demnach annehmen, daß die Basizität des Piperidinrestes die Acidität des phenol. OH aufhebt. Damit stimmt auch die Unbeständigkeit des Benzoylderiv. überein, welches durch 2 Krystallisationen aus A.-W. hydrolysiert wird. Die Unlöslichkeit dieser Verbb. in Alkali ist somit kein Beweis dafür, daß die phenol. Funktion blockiert ist. — Die 3 Dioxybenzole u. Phloroglucin liefern unter den bisherigen Bedingungen nur rote oder grüne Harze. Ersetzt man aber das freie $NH(CH_3)_2$ durch sein Hydrochlorid u. verdunstet das Gemisch in der Kälte, so erhält man die krystallisierten Hydrochloride der erwarteten Kondensationsprodd. Phloroglucin liefert 2 Salze, nämlich $(HO)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, *HCl* u. $(HO)_3C_6H[CH_2 \cdot N(CH_3)_2, HCl]_2$. Die Isolierung der freien Aminophenole mit Alkalien gelang nicht; es bildeten sich die oben erwähnten Harze. — Wenn man aber 1 OH methyliert, so läßt sich die Kondensation auch mit freiem $NH(CH_3)_2$ durchführen. Mit Guajacol erhält man, ent-

sprechend den früheren Resultaten (l. c.), [*2-Oxy-3-methoxybenzyl*]-*dimethylamin*, Kp.$_5$ 127—129°, F. 46—47°, l. in Alkalien; *Benzoylderiv.-Hydrochlorid*, F. unscharf 160°. Mit Hydrochinonmonomethyläther: [*2-Oxy-5-methoxybenzyl*]-*dimethylamin*, Öl, Kp.$_2$ 115—117°, l. in Alkalien; *Benzoylderiv.-Hydrochlorid*, F. 155—156°. Resorcinmonomethyläther u. Phloroglucinmono- u. -dimethyläther gaben nur braune Harze. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 258—60. 17/7. 1933.) Lindenbaum.

Tito Pavolini, *Über einige Kondensationsprodukte der aromatischen Oxyaldehyde. Analytische Anwendungen.* Die Kondensationsprodd. aus *Barbitursäure* (I) u. aromat. *Aldehyden* mit freiem OH in p-Stellung gehen in alkal. Medium von gelb in rot über. Außer für das Vanillin (vgl. C. **1930**. II. 2017) gilt dies auch für die Kondensationsprodd. von I u. *Dehydrovanillin* (2 Moll. I u. 1 Mol. Aldehyd) sowie *Coniferylaldehyd* (1 : 1). Analog diesem ließ sich auch isoliertes *Lignin* (HCl-Lignin u. Alkalilignin) durch Erwärmen mit A. u. I zu einem gelben, amorphen Prod. kondensieren, dessen Farbe mit Alkali prakt. unverändert bleibt; dies steht im Einklang mit der Annahme blockierter OH-Gruppen, wie denn auch das Heliotropinkondensationsprod. dasselbe Verh. zeigt. Die Barbitursäure-Rk. ist auch mit pulverisiertem Holz direkt ausführbar. 0,1—0,2 g werden mit 2—3 ccm A. u. 0,04—0,05 g I einige Minuten erhitzt, alkoh. Lsg. u. Holz sind intensiv gelb gefärbt. Die Rk. eignet sich zum Nachweis von Holz in Kleie, Mehl geringer Qualität, zur Unterscheidung von Holzstoff von Cellulose, von verholzten Fasern (Jute) usw. — Mit *Benzidin* in Eg. wurden folgende aromat. Aldehyde kondensiert: *Benzaldehyd* (hellgelbes Prod.), *Salicylaldehyd* (strohfarben), *Heliotropin* (lebhaft gelb), *Vanillin* u. *Coniferylaldehyd* (rotorange), *Dehydrovanillin* (karmoisinrot). Im letzteren Falle reagieren 2 Moll. Benzidin mit 1 Mol. Aldehyd, sonst je 1 Mol. Mit Lignin wurde ein rotorangefarbiges Pulver erhalten; die Empfindlichkeit der Benzidinrk. auf Lignin ist von der Größenordnung der Wiesnerschen Phloroglucinrk. (Riv. ital. Essenze Profumi Piante officinali **15**. 171—73. 15/6. 1933. Turin, Handelsinst.) Hellriegel.

Frank K. Signaigo und **Paul L. Cramer**, *Die Darstellung einiger Mono- und Dialkylcyclohexane.* Die KW-stoffe wurden größtenteils durch Umsetzung des Cyclohexanons u. der 3 Methylcyclohexanone mit Grignard-Reagenzien, Abspaltung von W. aus den entstandenen Carbinolen u. Hydrierung der so erhaltenen Alkylcyclohexene dargestellt. Bei der Grignard-Rk. erfolgte meistens eine teilweise Red. des Ketons zum entsprechenden Cyclohexanol. $(CH_3)_2CH \cdot MgBr$ u. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot MgBr$ zeigten diese Wrkg. am stärksten; durch Kühlung auf $<5°$ ließ sich die Red. einschränken. — Die Dialkylcyclohexanole u. -cyclohexane sind wahrscheinlich Gemische von cis- u. trans-Formen; dies zeigt sich an den Siedegrenzen der Dialkylcyclohexane (1,9° gegenüber 0,6° bei den Cyclohexenen). — Auf Grund der Arbeit von Wallach (Liebigs Ann. Chem. **396** [1913]. 264) lassen sich die Alkylcyclohexene wie folgt formulieren: Die KW-stoffe aus 1-Alkylcyclohexanolen sind sicher Cyclohexene (I) u. nicht Alkylidencyclohexane; damit ist auch die Konst. der Prodd. aus 1,4-Dialkylcyclohexanolen festgestellt. Den Verbb. aus 1,3-Dialkylcyclohexanolen ist die Konst. II zuzuschreiben; denen aus 1,2-Dialkylcyclohexanolen kommt die Formel III zu. — Ein Teil der Alkylcyclohexane wurde durch Hydrierung der entsprechenden aromat. KW-stoffe hergestellt.

I $CH_2<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH\end{matrix}>C \cdot R$ II $CH_2<\begin{matrix}CHR' \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH\end{matrix}>C \cdot R$ III $CH_2<\begin{matrix}CH_2 \cdot CR'\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot R$

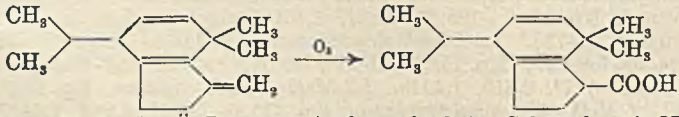
Versuche. Alle Kpp. sind korr.; die Zahlen nach Kp. sind $D.^{20}_{20}$ u. n_D^{20}. *2-Methylcyclohexanon*, aus techn. 2-Methylcyclohexanol u. $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$. Kp. 164,8 bis 165,0°, D. 0,926, n. 1,4487. *Semicarbazon*, F. 191°. Analog *3-Methylcyclohexanon*, Kp. 168,6—168,9°, 0,914, 1,4463, *Semicarbazon*, F. 182°, u. *4-Methylcyclohexanon*, Kp. 171,4—171,5°, 0,917, 1,4462, *Semicarbazon*, F. 196°. — Die *Phenylurethane* des *2-, 3-* u. *4-Methylcyclohexanols* schm. bei 104,5, 92 u. 123°. — Darst. der tert. *Alkylcyclohexanole* durch Umsetzung von 7 Moll. Grignard-Verb. in 2,5 l Ä. mit 6 Moll. Keton im gleichen Vol. Ä. unterhalb 5°, Hydrolyse mit Eis u. HCl, Waschen mit $NaHSO_3$ u. W., Trocknen u. Dest. *1-Methylcyclohexanol*, Kp.$_7$ 53—54°, 0,932, 1,4610. *1-Äthylcyclohexanol*, Kp.$_7$ 61—63°, 0,934, 1,4633. *1-Propylcyclohexanol*, Kp.$_{15}$ 84—87°, 0,930, 1,4635. *1-Isopropylcyclohexanol*, Kp.$_7$ 66—69°, 0,942, 1,4648. *1-Butylcyclohexanol*, Kp.$_7$ 88—91°, 0,916, 1,4648. *1-n-Amylcyclohexanol*, Kp.$_5$ 96—96,5°, 0,916, 1,4668. *1-Isoamylcyclohexanol*, Kp.$_7$ 96—97°, 0,907, 1,4646. *1-Cyclohexylcyclohexanol*, F. 51°, Kp.$_7$ 114—115°. *1-Phenylcyclohexanol*, F. 60°, Kp.$_5$ 112—113°. *1,2-Dimethylcyclohexanol*, Kp.$_{764}$ 119—121°, 0,921, 1,4620. *1-Äthyl-2-methylcyclohexanol*, Kp.$_2$ 55—57°,

0,924, 1 4670. *1-Propyl-2-methylcyclohexanol*, $Kp._2$ 65—67°, 0,913, 1,4653. *1-Butyl-2-methylcyclohexanol*, Kp. 76—80°, 0,908, 1,4665. *1-n-Amyl-2-methylcyclohexanol*, $Kp._{1,5}$ 89—90°, 0,902, 1,4664. *1,3-Dimethylcyclohexanol* wurde bei der Vakuumdest., wahrscheinlich infolge Ggw. von etwas J, teilweise dehydratisiert. *1-Äthyl-3-methylcyclohexanol*, $Kp._3$ 62—63,5°, 0,909, 1,4611. *1-Propyl-3-methylcyclohexanol*, $Kp._3$ 72 bis 74°, 0,901, 1,4592. *1-Butyl-3-methylcyclohexanol*, Kp. 85—86°, 0,896, 1,4625. — Aus 3-Methylcyclohexanon u. iso-C_4H_9-MgBr wurde ein Gemisch aus 10% *3-Methyl-1-isobutylcyclohexanol* u. 90% 3-Methylcyclohexanol erhalten; dieses gibt bei Dest. mit J u. wiederholter Fraktionierung ein azeotropes Gemisch aus 40% 2-Isobutyl-4-methylcyclohexen u. 60% 3-Methylcyclohexanol (Kp. 167—168°, D. 0,880), das durch Waschen mit 50%ig. A. u. W. zerlegt wurde. — *1-Äthyl-4-methylcyclohexanol*, $Kp._2$ 50—52°, 0,910, 1,4614. *1-Propyl-4-methylcyclohexanol*, $Kp._1$ 65—67°, 0,900, 1,4600. *1-Butyl-4-methylcyclohexanol*, $Kp._2$ 74—76°, 0,897, 1,4621. — Darst. der *Alkylcyclohexene* aus den Monoalkylcyclohexanolen durch Dest. über Al-Sulfat bei 150°, aus den Dialkylcyclohexanolen durch Dest. von 750 g Alkohol mit 2 g J; die W.-Abspaltung ist nach einer Dest. vollständig. *1-Methylcyclohexen*, Kp. 109—110°, 0,809, 1,4498. *1-Äthylcyclohexen*, Kp. 135,7—136,6°, 0,828, 1,4583. *1-Propylcyclohexen*, Kp. 154,7—157,7°, 0,826, 1,4578. *1-Isopropylcyclohexen*, Kp. 151,7—154,5°, 0,830, 1,4594. *1-Butylcyclohexen*, Kp. 180,8—182,9°, 0,828, 1,4591. *1-n-Amylcyclohexen*, Kp. 203,4—205°, 0,831, 1,4605. *1-Isoamylcyclohexen*, Kp. 194,5—196,5°, 0,826, 1,4596. *1-Cyclohexylcyclohexen*, $Kp._4$ 88—89°, 0,906, 1,4916. *1-Phenylcyclohexen*, $Kp._4$ 101—102°, 0,986, 1,5700. *1,2-Dimethylcyclohexen*, Kp. 135,4—135,9°, 0,826, 1,4590. *1-Äthyl-2-methylcyclohexen*, Kp. 156,7—157,0°, 0,832, 1,4630. *1-Propyl-2-methylcyclohexen*, Kp. 177,3—177,8°, 0,832, 1,4627. *1-Butyl-2-methylcyclohexen*, Kp. 197,8—199,1°, 0,833, 1,4637. *1-n-Amyl-2-methylcyclohexen*, Kp. 218,9—219,7°, 0,834, 1,4646. *2,4-Dimethylcyclohexen*, Kp. 127,4 bis 127,8°, 0,805, 1,4480. *2-Äthyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 151,9—152,1°, 0,815, 1,4544. *2-Propyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 172,6—173,2°, 0,816, 1,4546. *2-Butyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 195,2—195,7°, 0,820, 1,4574. *2-Isobutyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 184,1 bis 186,2°, 0,812, 1,4530. *1-Äthyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 151,5—151,7°, 0,814, 1,4528. *1-Propyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 173,2—174,2°, 0,815, 1,4533. *1-Butyl-4-methylcyclohexen*, Kp. 196,3—197,1°, 0,818, 1,4558. — Die Darst. der *Alkylcyclohexane* erfolgte meist durch Hydrierung der entsprechenden Alkylcyclohexene, in einigen Fällen durch Hydrierung von Alkylbenzolen mit $H_2 + PtO_2$ in Eg. *Methylcyclohexan*, Kp. 99,8 bis 100,8°, 0,769, 1,4230. *Äthylcyclohexan*, Kp. 130,1—130,7°, 0,787, 1,4332. *Propylcyclohexan*, Kp. 154,9—155,0°, 0,793, 1,4370. *Isopropylcyclohexan*, Kp. 151,7—153°, 0,799, 1,4411. *Butylcyclohexan*, Kp. 180,1—181,2°, 0,799, 1,4408. *Isobutylcyclohexan*, aus Isobutylbenzol, Kp. 170,8—171,7°, 0,797, 1,4391. *sek.-Butylcyclohexan*, aus sek.-Butylbenzol, Kp. 178,5—179,5°, 0,811, D. 1,4458. *tert.-Butylcyclohexan*, aus tert.-Butylbenzol, Kp. 169,9—171,4°, 0,813, 1,4464. *n-Amylcyclohexan*, Kp. 201,4—201,9°, 0,804, 1,4428. *Isoamylcyclohexan*, Kp. 193,8—195,2°, 0,800, 1,4420. *tert.-Amylcyclohexan*, aus tert.-Amylbenzol, Kp. 193,3—195,2°, 0,821, 1,4510. *Cyclohexylcyclohexan*, Kp. 236,5 bis 237,5°, 0,877, 1,4798. *1,2-Dimethylcyclohexan*, Kp. 126,4—128,9°, 0,792, 1,4332. *1,2-Methyläthylcyclohexan*, Kp. 152,6—154,7°, 0,805, 1,4400. *1,2-Methylpropylcyclohexan*, Kp. 175,2—177°, 0,810, 1,4445. *1,2-Methylbutylcyclohexan*, Kp. 195,6—198,1°, 0,813, 1,4467. *1-Methyl-2-n-amylcyclohexan*, Kp. 215,8—219,1°, 0,816, 1,4487. *1,3-Dimethylcyclohexan*, Kp. 120,9—122,5°, 0,774, 1,4253. *1,3-Methyläthylcyclohexan*, Kp. 148,4—150°, 0,791, 1,4344. *1,3-Methylpropylcyclohexan*, Kp. 171,1—173°, 0,796, 1,4377. *1,3-Methylbutylcyclohexan*, Kp. 194,8—195,2°, 0,801, 1,4418. *1,4-Dimethylcyclohexan*, aus p-Xylol, Kp. 122—124°, 0,777, 1,4271. *1,4-Methyläthylcyclohexan*, Kp. 150,1—151°, 0,791, 1,4343. *1,4-Methylpropylcyclohexan*, Kp. 174,3—177,1°, 0,798, 1,4393. *1,4-Methylbutylcyclohexan*, Kp. 195,9—196,6°, 0,807, 1,4441. *1,3-Diäthylcyclohexan*, aus 1,3-Diäthylbenzol, Kp. 173,5—174,5°, 0,800, 1,4409. *1,4-Diäthylcyclohexan*, Kp. 174,6—176,4°, 0,802, 1,4415. *1,3,5-Trimethylcyclohexan*, Kp. 139,3—141,4°, 0,777, 1,4316. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3326—32. Aug. 1933. Detroit [Michigan], General Motors Research Lab.) Ostertag.

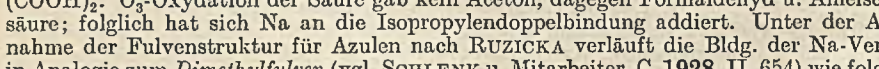
N. K. Alexandrowitsch, *Zur Methodik der Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Doppelbindung.* Es wird die Darst. von *Methylencyclohexan* u. *1-Methyl-4-methylencyclohexan* nach der Xanthogenatmethode von Tschugaeff beschrieben. — *Cyclohexylxanthogensäuremethylester*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. Aus dem durch Einw. von Trioxymethylen bzw. gasförmigem CH_2O auf Cyclohexyl-MgBr (Ausbeute 40%) erhaltenen Cyclohexylcarbinol; F. 16,5° aus A. + Ä. *Amid*, $C_6H_{11} \cdot$

$CH_2O \cdot CS \cdot NH_2$, F. 75—76° aus Bzl. + PAe. *Methylencyclohexan*, $C_6H_{10}=CH_2$. Durch Erhitzen des Xanthogensäuremethylesters auf über 200°; Kp.$_{760}$ 101—102°, D.$^{20}_4$ 0,8034, n_{20} = 1,4490. Daraus das *Glykol* u. *Piperidid* des *Nitrosits*, $C_7H_{12}NON \cdot C_5H_{10}$, F. 126—126,5°. — *1,4-Methylcyclohexylxanthogensäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *Amid*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2O \cdot CS \cdot NH_2$, F. 104—105°. *1-Methyl-4-methylencyclohexan*, $CH_3 \cdot C_6H_9=CH_2$, Kp.$_{75}$ 120—121°, D.$^{20}_4$ 0,7945, n_{20} = 1,4483. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 48—51. 1933. Moskau.) Bersin.

James Melville, *Azulen*. Vf. untersuchte Azulen, das teilweise aus den Sesquiterpenen des äth. Öls von *Wintera colorata* u. teilweise aus Guajacholzöl durch Dehydrierung mit S entstanden war ($C_{15}H_{18}$, Kp.$_{12}$ 169°). Die *Pikrate* beider Verbb. schmolzen bei 121—122°. Das untersuchte Prod. entspricht scheinbar dem von Ruzicka beschriebenen *S-Guajazulen* (C. **1931**. II. 3337). Das Hydrierungsdiagramm zeigt eine kurze Induktionsperiode, dann starkes Ansteigen der Hydrierungsgeschwindigkeit bis zu einem maximalen Wert, darauf sehr schwache Abnahme der Geschwindigkeit bis zum krit. Punkt, an dem die blaue Farbe des KW-stoffs verschwindet (55%ig. Hydrierung). Gleich nach dem krit. Punkt steigt die Kurve deutlich an (vgl. Diisopropenyl u. Piperylen), um dann schwach zu sinken bis 72% der Sättigung (3,6 Doppelbindungen). Bei 80% tritt kein deutlicher Absatz auf (vgl. Sherndal, J. Amer. chem. Soc. **37** [1915]. 1537), u. die als *Octahydroazulen* beschriebenen Verbb. sind scheinbar Mischungen dieser Verb. mit *Hexa-* u. *Dekahydroazulen*. Die Bldg. von Formaldehyd, Ameisensäure u. Aceton bei Oxydation mit O_3 (vgl. Ruzicka, l. c.) wird bestätigt, sie zeigt, daß die Verb. sowohl eine Methylen-, als auch eine Isopropylengruppe enthält. Bis zum krit. Punkt reduziertes Azulen (Kp.$_{11}$ 124—127°, wahrscheinlich eine Mischung von viel Hexa- mit weniger Di-, Tetra-, Octo- u. Dekahydroazulen) liefert mit O_3 weder Aceton, noch Ameisensäure u. Formaldehyd. Die stark eingedampfte wss. Lsg. gibt die Schiffsche Probe, u. mit Semicarbazidacetat ein gelbes Semicarbazon (F. 234° unter Zers.). Der neutrale Anteil der in Ä. l. Spaltprodd. (Kp.$_3$ ca. 130°) reagierte nicht mit CO-Reagenzien, u. ist sicher ein Analogon zum Oxyd $C_{15}H_{22}O$, das Ruzicka aus dem *Guajolozonid* isoliert hat (vgl. Ruzicka u. Haagen-Smit, C. **1931**. II. 3338), u. kann vom Hexahydroazulen abgeleitet werden. Aus der sauren Fraktion konnten nach Dest. *Isobuttersäure* (*p-Phenylphenacylester*, $C_{18}H_{18}O_3$, aus 80%ig. A. Blättchen, F. 84°) u. eine *Säure* $C_{14}H_{21} \cdot COOH$ (*p-Phenylphenacylester*, $C_{29}H_{32}O_3$, aus A. lederfarbene Nadeln, F. 144,5°) isoliert werden. Die letztere Verb. enthält die gleiche Anzahl C-Atome wie Azulen, u. 8 H-Atome weniger, als die entsprechende Fettsäure. Die COOH-Gruppe ist durch Oxydation der Methylengruppe entstanden, ähnlich wie bei der Oxydation von *Fenchen* mit O_3. Wahrscheinlich ist die Verb. bicycl. u. enthält 2 Doppelbindungen, die, wie in der von Ruzicka erhaltenen Verb. $C_{15}H_{22}O$, der Ozonisation widerstehen. Unter Zugrundelegung der Ruzickaschen Formel für *Elemazulen* verläuft die Rk. wie folgt:



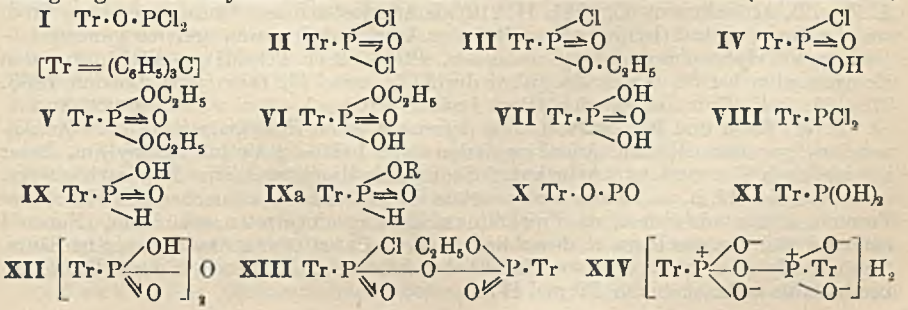
Die blaue Farbe der Ä.-Lsg. von Azulen geht beim Schütteln mit Na-Pulver in Graubraun über, u. ein feines Pulver setzt sich ab. Bei Luftzutritt erscheint sofort die blaue Farbe wieder, aber OH-haltige Lösungsmm. regenerieren nicht mehr Azulen (vgl. dagegen Kremers, C. **1923**. III. 48). Einw. von CO_2 gibt eine Säure (F. ca. 100°) $(C_{15}H_{18})_2 \cdot (COOH)_2$. O_3-Oxydation der Säure gab kein Aceton, dagegen Formaldehyd u. Ameisensäure; folglich hat sich Na an die Isopropylendoppelbindung addiert. Unter der Annahme der Fulvenstruktur für Azulen nach Ruzicka verläuft die Bldg. der Na-Verb. in Analogie zum *Dimethylfulven* (vgl. Schlenk u. Mitarbeiter, C. **1928**. II. 654) wie folgt:



Mit A. gibt das Na-Deriv. eine grüne Verb., die kein Pikrat gibt. Maleinsäureanhydrid gab nur eine grüne, amorphe M. Die Rk.-Trägheit derart hochkonjugierter Systeme beruht wahrscheinlich auf dem bicycl. Charakter des Azulens. Azulen ist l. in 50%ig. H_2SO_4 u. 80%ig. H_3PO_4. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3288—92. Aug. 1933. London, Univ. of Otago.) Corte.

John J. Ritter, *Eine neue Camphersynthese.* Die neue, vom α-Pinen ausgehende Synthese besteht in der Umsetzung von Bornylchlorid mit Anilin zu Isobornylanilin I (vgl. Lipp u. Stutzinger, C. **1932**. I. 2027), Dehydrierung zu Campheranil u. Hydrolyse. I entsteht auch aus Camphen u. Anilin; es zerfällt bei der Dest. mit HCl-Anilin vollständig in Camphen u. Anilin. Die Umkehrbarkeit der Rk. beweist, daß das System Anilin-I-Camphen-Anilinhydrochlorid ein Gleichgewichtsgemisch ist; die geringe Ausbeute, die Ullmann u. Schmidt (Ber. dtsch. chem. Ges. **43** [1910]. 3202) erhielten, läßt sich erhöhen, indem man Bornylchlorid mit einem entsprechenden Überschuß an Camphen, Anilin u. Anilin-HCl umsetzt; dies läuft prakt. auf eine Wiederverwendung des von I befreiten Rk.-Gemisches hinaus. — Auch bei der Umsetzung von α-Pinen mit Anilin u. Anilin-HCl entsteht ein Amin, das sich zu Campheranil dehydrieren läßt; das Hauptprod. ist ein Isomeres, das anscheinend nicht zur Bornyl- oder Isobornylreihe gehört. — Die Dehydrierung von I zu Campheranil erfolgt am besten durch Erhitzen mit S; reduziertes Ni bewirkt bei 340° Spaltung in Anilin u. Camphen; man kann jedoch die Spaltung durch Zusatz von Alkalien zurückdrängen u. fast vollständige Dehydrierung erzielen. Die neue Camphersynthese hat vor den bisherigen Verff. erhebliche Vorzüge; die Zwischenprodd. sind frei von KW-stoffen, das Endprod. enthält weder Camphen, noch Isoborneol. — *Isobornylanilin* (I), aus 1 Mol. Bornylchlorid u. 4 Moll. Anilin unter Rückfluß; man versetzt das von I befreite Rk.-Prod. wieder mit Bornylchlorid, Anilin u. Anilin-HCl u. kocht usw. $Kp._1$ 131°. *Campheranil*, aus I beim Erhitzen mit S auf 215—235°, oder mit Ni u. KOH auf 340°. Gelbliche Fl. von knoblauchartigem Geruch. $Kp._1$ 118—120°. Gibt bei kurzem Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 Campher, F. 173—174° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3322—26. Aug. 1933. New York, Univ., Washington Square College.) Ostertag.

Harold H. Hatt, *Die Konstitutionen einiger Phosphorderivate des Triphenylmethans.* (Vgl. C. **1930**. I. 1785.) Es ist bisher nicht möglich gewesen, zwischen den Formeln I (Boyd, C. **1923**. III. 36. **1924**. II. 1340) u. II (Arbusow, C. **1929**. I. 2729) für das Prod. der Einw. von PCl_3 auf Triphenylcarbinol zu entscheiden. Die Alkoholyse dieser Verb. führt über III—VI zu VII; die Formel I würde also eine Umlagerung voraussetzen. Da man die Verbb. III—VI auch von VII aus erhalten kann, ist eine Umlagerung unwahrscheinlich; die Formel II ist wohl als richtig anzusehen. Zur weiteren Klärung der Konst.-Frage wurde versucht, II durch Oxydation von VIII darzustellen. VIII erhält man aus der Säure IX bei längerem Kochen mit $POCl_3$; IX scheint in Lsg. teilweise als XI vorzuliegen; die von Schmidlin [Das Triphenylmethyl (Stuttgart 1914). S. 135] vorgeschlagene Formel X ist unhaltbar. Die Oxydation von VIII zu II gelang zunächst nicht, weil die C-P-Bindung sehr leicht gespalten wird. VIII gibt jedoch mit Bzl. oder Ä. gelbe Lsgg., die O aufnehmen u. Triphenylmethylperoxyd bilden, ist also teilweise in Radikale dissoziiert; das Hauptprod. der Einw. von O ist II. Auch diese Bldg. ist eine Stütze für die letztere Konst. II entsteht auch bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3C \cdot OK$ mit PCl_3, bei der man eigentlich I erwarten sollte. II scheint sich bei vielen Rkk. wie ein Pseudosalz zu verhalten u. ähnelt dem $(C_6H_5)_3CCl$. Es gibt mit $AlCl_3$ in Bzl. ein rotes Öl, dessen Farbe der der Verb. aus $AlCl_3$ u. $(C_6H_5)_3CCl$ gleichkommt. — Bei der Einw. von PCl_3 auf $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ treten $(C_6H_5)_3CCl$ u. VII als Nebenprodd. auf; theoret. dazu vgl. Original. — Im Lauf der Unters. wurden einige Derivv. der Triphenylmethylpyrophosphonsäure (XII) erhalten. Das Äthylesterchlorid XIII entsteht in geringer Menge bei der Äthylierung von IV in Xylollsg. Die Methyl- u. Äthylester von XII (mit R statt H) entstehen bei der Einw. von PCl_5 auf die entsprechenden Phosphonsäureester; sie sind infolge Ggw. von 2 asymm. P-Atomen Gemische von Diastereoisomeren (unscharfer F.,



undeutliche Krystallform); der Äthylester ließ sich in 2 Formen zerlegen. Die P·O·P-Brücke ist in diesen Verbb. sehr beständig; der Methylester u. die beiden Äthylester liefern dieselbe Pyrophosphonsäure XIV.

Versuche. [Tr. in Formeln = $(C_6H_5)_3C$; in Namen = Triphenylmethyl.] *Triphenylmethylchlorphosphonsäure* (IV), aus Tr.-phosphonsäure u. PCl_5. F. 219—220° (Zers.). Bei der Einw. von PCl_5 gehen IV u. II in Tr.-Cl über. Sd. PCl_3 wirkt auf IV nicht ein. II wird durch Cl, Br u. J in Chlf. nicht verändert. — *Triphenylmethylchlorphosphonsäureäthylester* (III), neben XIII aus IV u. Diäthylsulfat u. K CO_3 in sd. Xylol; neben IV aus Tr.-OH u. C_2H_5·$OPCl_2$ auf dem Wasserbad; ferner aus II u. A.-freiem $NaOC_2H_5$ in sd. Bzl. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 140—141°. Der F. wird durch geringe Beimengungen stark herabgesetzt; die bei 125—126° schm. Verb. von A. u. B. Arbusow (C. **1929**. I. 2979) ist also kein Isomeres. — *Triphenylmethylchlorpyrophosphonsäureäthylester*, $C_{40}H_{35}O_4ClP_2$ (XIII), Krystalle mit 1 C_6H_6 aus Bzl.-PAe., F. 221—222,5° (langsame Zers.). Gibt mit H_2SO_4 Tr.-OH. — *Triphenylmethylphosphonsäuredimethylester*, $C_{19}H_{15}OP(OCH_3)_2$, aus Tr.-phosphonsäure, $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in sd. Toluol. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 154,5—155,5°; ein Isomeres (Arbusow) konnte nicht beobachtet werden. Der *Diäthylester* wird analog erhalten. — VI gibt mit PCl_5 in Bzl. auf dem Wasserbad neben anderen Prodd. III, dessen Bldg. durch Überführung in *Triphenylmethylchlorphosphonsäure* (IV) nachgewiesen wurde. F. 227—229° (Zers.), *Anilinsalz*, F. 181,5—182°. — II gibt mit A.-freiem $NaOC_2H_5$ in sd. Bzl. hauptsächlich III, in sd. Xylol hauptsächlich *Triphenylmethylphosphonsäuremonoäthylester* (VI), F. 250 bis 255°. — *Triphenylmethylphosphonyldichlorid* (II), aus Tr.-OK u. PCl_3 in Bzl., erst in der Kälte, dann auf dem W.-Bad. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 187—189°. — *Triphenylmethylhydrophosphonsäure*, $C_{19}H_{17}O_2P$ (IX), aus Tr.-OH durch Umsetzung mit Na-Hypophosphit u. H_2SO_4 in Eg. bei 50—60°, Verdünnen mit W., Kochen des Rk.-Prod. mit 0,3-n. NaOH u. Ansäuern. Nadeln aus Eg., schm. nach öfterem Umkrystallisieren bei 245—248°; bei 255—260° erfolgt Gasentw., dann Opalescenz, zuletzt Ausscheidung eines orangen Pulvers. $AgC_{19}H_{16}O_2P$, weißer, käsiger Nd. *Methylester*, $C_{20}H_{19}O_2P$ (IXa, R = CH_3), mit $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in Toluol. Nadeln aus Toluol + etwas PAe., F. 163—164°. *Äthylester*, $C_{21}H_{21}O_2P$, analog oder aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J. Prismen, F. 118—121,5°. — *Triphenylmethylphosphonsäure* (VII), aus IX mit J in sd. Eg. oder mit alkal. $KMnO_4$. F. 283—283,5°. — *Triphenylmethyldichlorphosphin*, $C_{19}H_{15}Cl_2P$ (VIII), aus IX u. sd. PCl_3 in N-Atmosphäre. Krystalle aus PCl_3 + PAe. F. 138—140°, Zers. bei 240°. Gegen k. W. ziemlich beständig, gibt mit wss. NaOH IX, mit 0,5-n. u. 2,5-n. $NaOC_2H_5$ Triphenylmethan (F. 90—92°), mit H_2SO_4 Triphenylcarboniumsulfat (daraus mit W. *Triphenylcarbinol*, F. 161°). — Tr.-dichlorphosphin liefert in sd. Ä. oder Bzl. im O_2-Strom neben etwas Phenol, Tr.-OH u. Benzophenon *Triphenylmethylperoxyd* (Prismen aus CS_2, F. 184—186°) u. *Triphenylmethylphosphonylchlorid*, $C_{19}H_{15}OCl_2P$, F. 188—190°, aus Chlf.-Ä. — *Triphenylmethylpyrophosphonsäureäthylester*, $C_{42}H_{40}O_5P_2$, aus Tr.-phosphonsäureäthylester u. PCl_5 in sd. Bzl, oder aus der Pyrophosphonsäure mit $(C_2H_5)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in Xylol. *α-Form*, Tafeln aus Bzl. + Ä., F. 222—223°, etwas von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. *β-Form*, flächenreiche Krystalle aus Bzl.-Ä., F. 228—231°; krystallisiert gelegentlich mit Lösungsm. *Triphenylmethylpyrophosphonsäuremethylester*, $C_{40}H_{36}O_5P_2$, aus Tr.-phosphonsäuremethylester u. PCl_5 in sd. Bzl., oder aus der Pyrophosphonsäure, $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in Xylol. Krystalle aus Chlf.-Ä., F. 227—233°. $Ag_2C_{38}H_{30}O_5P_2$, kleine Prismen. Die Ester liefern beim Kochen mit HJ (D. 1,7) u. Eg. *Triphenylmethylpyrophosphonsäure*, $C_{38}H_{32}O_5P_2$, Krystallpulver aus Bzl.-Ä., F. 266—270°, zers. sich bei ca. 280°. Das von A. E. u. B. A. Arbusow (C. **1931**. II. 216) als Äthylester dieser Säure angesehene Prod. aus Tr.-Br u. Tetraäthylpyrophosphit ist wahrscheinlich etwas anderes gewesen. — *Verb. aus Triphenylmethylphosphonsäure u. $POCl_3$*, 2 Tr.-$PO(OH)_2$ + $POCl_3$, aus den Komponenten bei 0°. Krystalle. Wird durch W. zers. (J. chem. Soc. London **1933**. 776—86. Juli. Univ. of London, East London College.) Ostertag.

J. W. Cook und **W. Lawson**, *Die Reformatskysche Reaktion mit Anisil.* Die Anwendung genannter Rk. auf Anisil ergab den Ester I (R = p-Methoxyphenyl), u. dieser lieferte, nach Clemmensen reduziert, 2 Säuren, als Hauptprod. eine Monocarbonsäure, wahrscheinlich II, u. außerdem die erwartete Dicarbonsäure, wahrscheinlich III. Diese Formeln stehen nicht fest, da Pinakolinumlagerung eingetreten sein kann. Neben I entstand viel viscoses Harz, u. dieses lieferte, nach Clemmensen reduziert, eine Säure, deren Analysen zeigten, daß nur ein CO des Anisils in Rk. getreten war. Die Säure besitzt also wahrscheinlich Formel IV.

$R{\cdot}C(OH){\cdot}CH_2{\cdot}CO_2C_2H_5$ $R{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$ $R{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$ $R{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$
$R{\cdot}C(OH){\cdot}CH_2{\cdot}CO_2C_2H_5$ $R{\cdot}CH{\cdot}CH_3$ $R{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$ $R{\cdot}CH_2$
I II III IV

Versuche. *β,β'-Dioxy-β,β'-di-[p-methoxyphenyl]-adipinsäureäthylester* (1), $C_{24}H_{30}O_8$. Anisil, Bromessigester, Zn-Späne u. Spur J in trockenem Bzl. 2 Stdn. gekocht, auf Eis gegossen, Bzl.-Schicht mit verd. H_2SO_4 gewaschen, getrocknet, im Vakuum verdampft u. mit A. versetzt. Aus Bzl.-A. Nadeln, F. 153—154°. — *Säure* $C_{18}H_{20}O_4$ (IV?). Alkoh. Mutterlauge verdampft, Sirup mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl reduziert, Harz mit Soda ausgezogen, mit Säure gefällt. Aus A., Bzl., A. krystallin, F. 167 bis 168°. Mit CH_3OH-HCl der *Methylester*, $C_{19}H_{22}O_4$, aus Cyclohexan Nadeln, F. 63—64°. — *Säure* $C_{20}H_{22}O_6$ (III?). I in konz. HCl mit amalgamiertem Zn 24 Stdn. gekocht, Prod. mit Soda extrahiert, mit HCl gefällt, aus Bzl. umkrystallisiert. Der wl. Teil bildete aus Xylol Nadeln, F. 248—249°. *Dimethylester*, $C_{22}H_{26}O_6$, aus CH_3OH krystallin, F. 108 bis 109°. — *Methylester* $C_{20}H_{24}O_4$ (nach II?). Vorige Bzl.-Mutterlauge stark eingeengt, Prod. aus Bzl. umkrystallisiert u. mit CH_3OH-HCl verestert. Aus CH_3OH Nadeln, F. 99 bis 100°. — *Säure* $C_{19}H_{22}O_4$ (II?). Durch Verseifen des vorigen. Aus Bzl.-Cyclohexan Prismen, F. 160,5—161,5°. (J. chem. Soc. London **1933**. 827—28. Juli. London, Cancer Hosp. u. Middlesex Hosp.) Lindenbaum.

Arthur W. Chapman und **Cyril C. Howis**, *Studien über die Beckmannsche Umlagerung.* I. *Die spontane Umlagerung von Oximpikryläthern.* Die Wirkungsweise der verschiedenen Reagenzien bei der Beckmannschen Umlagerung ist bisher noch nicht aufgeklärt. Kuhara (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. **1** [1914]. 105. 349. **3** [1917]. 1) fand, daß Arylsulfoester einiger Ketoxime sich beim Erhitzen für sich oder in Lsg. in Verbb. umlagern, die bei der Hydrolyse Amide liefern. Eine nähere Unters. dieser Rk. war wünschenswert, weil bei Ausschluß der durch die Umlagerungsreagenzien bewirkten Komplikationen eine gewisse Aufklärung des Rk.-Mechanismus möglich erschien. Da die Umlagerungsprodd. der Arylsulfoester ölig sind u. nicht genügend charakterisiert werden können, mußten Verbb. gesucht werden, die einer ähnlichen Umwandlung fähig sind, aber krystallin. Prodd. liefern. Benzophenonoximbenzoat lagert sich zwar oberhalb 200° in Dibenzanilid um, doch erfolgt nebenher erhebliche Zers. Verbb. mit den gewünschten Eigg. wurden dann in den Pikryläthern gefunden. *Benzophenonoximpikryläther* (I) geht beim F. fast explosionsartig in N-Pikrylbenzanilid (II) über; in geeigneten Lösungsmm. verläuft die Rk. quantitativ; es entstehen nur Spuren eines gefärbten Nebenprod. Als Zwischenprod. ist N-Phenylbenziminopikryläther (III) anzunehmen; dieser ist aber zu unbeständig, um isoliert werden zu können; bei Verss. zur Darst. von III erhält man selbst bei gewöhnlicher Temp. II.

I $(C_6H_5)_2C{:}N{\cdot}O{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3$ II $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}C_6H_2(NO_2)_3$

III $C_6H_5{\cdot}C(:N{\cdot}C_6H_5){\cdot}O{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3$

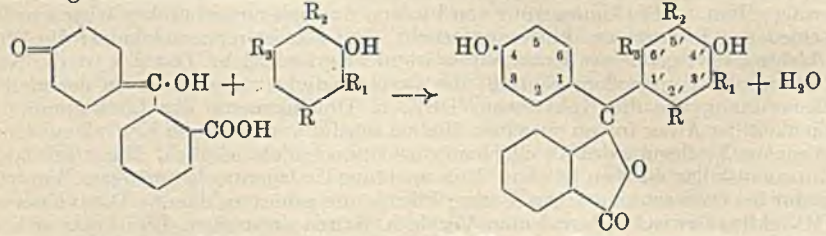
Acetophenonoximpikryläther gibt N-Pikrylacetanilid; die Pikryl- u. Trinitro-m-tolyläther einer Reihe anderer Ketoxime lagern sich in ähnlicher Weise um. Das α-Oxim des p-Chlorbenzophenons gibt mit PCl_5 p-Chlorbenzanilid, das β-Oxim liefert Benz-p-chloranilid u. etwas p-Chlorbenzanilid (Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 56); in analoger Weise liefern die Pikryläther der beiden Oxime N-Pikryl-p-chlorbenzanilid u. N-Pikrylbenz-p-chloranilid. Die Beziehung zwischen Konfiguration des Oxims u. Konst. des Umlagerungsprod. ist also beim Oxim die gleiche wie beim Pikryläther; die spontane Umlagerung der Pikryläther kann als eine wahre Beckmannsche Umlagerung gelten. — Die Umlagerung von I u. von Acetophenonoximpikryläther wurde in verschiedenen Lösungsmm. kinet. untersucht. Die Rk. ist monomolekular; die Wrkg. des Lichts oder irgendeines Katalysators ist nicht erforderlich. Dagegen ist die Natur des Lösungsm. von großem Einfluß; die Geschwindigkeiten wachsen in der gleichen Größenordnung wie die Kohäsionen, DEE. u. Dipolmomente der Lösungsmm. Die Löslichkeit der Äther in den einzelnen Medien scheint von geringem Einfluß zu sein. — Eine genaue Festlegung des Rk.-Mechanismus ist noch nicht möglich. Man wird die Rk. als intramolekular ansehen können. Eine spontane Umlagerung bei mäßigen Tempp. erfolgt nur bei Oximestern starker Säuren; Pikrinsäure gehört zu diesen. Diese Ester sind als Mitteldinge zwischen kovalenten Verbb. u. Salzen anzusehen. Dies deckt sich mit der Ansicht von Brady u. Dunn (C. **1926**. II. 3093), daß die sich umlagernde Substanz ein Salz oder eine salzartige Verb. ist. Zwischen der Beckmannschen u. der Wagner-Meerweinschen Umlagerung besteht eine ziemlich weitgehende Analogie.

Versuche. *Benzophenonoximbenzoylester*, $C_{20}H_{15}O_2N$, aus dem Oxim nach

Schotten-Baumann. Nadeln aus A., F. 99°. Geht bei 230—235° (2 Stdn.) in *Dibenzanilid*, F. 160—161°, über. *Benzophenonoxim-o-nitrobenzoylester*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, F. 185 bis 188°, verkohlt beim Erhitzen. — Darst. der Oximpikryläther aus den in Aceton gel. Oximen durch portionsweises Zufügen von je 1 Mol. 0,5-n. NaOH u. Pikrylchlorid u. Verdünnen mit W.; Reinigung durch Auflösen in k. Bzl., Chlf. oder Aceton u. Fällen mit $CH_3 \cdot OH$ oder A. *Benzophenonoximpikryläther*, $C_{19}H_{12}O_7N_4$ (I), schwach gelbliches Krystallpulver; Nadeln mit 1 C_6H_6 aus Bzl. F. 103—105°; wird wieder fest u. schm. bei 195—197° (Umwandlung in II); die Umwandlung erfolgt unter starker Wärmeentw. u. tritt auch beim Eindampfen einer Bzl.-Lsg. auf dem Wasserbad ein. Löslichkeit (L.) (g in 100 ccm gesätt. Lsg. bei 25°) in CCl_4, Bzl., Chlf. u. $C_2H_4Cl_2$ 2,05, 5,5, 39,2 u. 36,5. Bei der Hydrolyse mit k. alkoh. KOH entsteht Benzophenon. — *N-Pikrylbenzanilid* (II), entsteht außer beim Erhitzen von I auch beim Schütteln von Benzanilidimidchlorid in Ä. mit Na-Pikrat in W. F. 198—199°. L. in CCl_4 0,10. — *Acetophenonoximpikryläther*, $C_{14}H_{10}O_7N_4$, gelbliche Tafeln, F. 112°. L. in CCl_4, Bzl., Chlf. u. $C_2H_4Cl_2$ 0,65, 21,3, 15,8 u. 17,3. Gibt beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsm. *N-Pikrylacetanilid*, gelbe Schuppen, F. 198°, L. in CCl_4 0,07. — *p-Chlorbenzophenon-α-oxim*, F. 163°. *Pikryläther*, $C_{19}H_{11}O_7N_4Cl$, gelbliches Krystallpulver, F. 117°, gibt in sd. Bzl. *N-Pikryl-p-chlorbenzanilid* (auch aus p-Chlorbenzanilidimidchlorid u. Na-Pikrat), gelbliche Krystalle, F. 223—224°. *p-Chlorbenzophenon-β-oxim* wurde nicht rein erhalten (F. 91—95°), weil es beim Erhitzen in das α-Oxim übergeht. *Pikryläther*, Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 109—110°, lagert sich um in *N-Pikrylbenz-p-chloranilid* (auch aus Benz-p-chloranilidimidchlorid u. Na-Pikrat), gelbe Blätter, F. 208—210°. — *Benzophenonoxim-2,4,6-trinitro-m-tolyläther*, $C_{20}H_{14}O_7N_4$, aus dem Oxim u. 3-Chlor-2,4,6-trinitrotoluol, gelbliche Blätter, F. 127°. Lagert sich um in *N-[2,4,6-Trinitro-m-tolyl]-benzanilid*, $C_{20}H_{14}O_7N_4$, gelbliches Krystallpulver aus Methyläthylketon, F. 255° (Zers.). Die Umlagerungsgeschwindigkeit beträgt ca. $^1/_7$ von der des Pikryläthers. — *Di-p-tolylketoximpikryläther*, $C_{21}H_{16}O_7N_4$, gelbliche Nadeln, F. 106—107°. Liefert *p-Toluylsäure-N-pikryl-p-toluidid*, citronengelbe Tafeln, F. 166—169°, l. in CCl_4 bei 17° zu 0,7%. — *Di-p-tolylketoxim-2,4,6-trinitro-m-tolyläther*, $C_{22}H_{18}O_7N_4$, fast farblose Nadeln, F. 114°. Gibt *p-Toluylsäure-N-[2,4,6-trinitro-m-tolyl]-p-toluidid*, gelbe Nadeln aus A., F. 144°, erstarrt wieder u. schm. erneut bei 168—170° (anscheinend dimorph). — *Di-p-chlorphenylketoximpikryläther*, $C_{19}H_{10}O_7N_4Cl_2$, gelbliche Krystalle, F. 129°. Lagert sich ca. 20-mal langsamer um als I u. liefert *p-Chlorbenzoesäure-N-pikryl-p-chloranilid*, F. 194—195°, l. in CCl_4 bei 17° zu 0,1%. — *Di-p-chlorphenylketoxim-2,4,6-trinitro-m-tolyläther*, $C_{20}H_{14}O_7N_4Cl_2$, fast farblose Blätter, F. 129°, liefert *p-Chlorbenzoesäure-N-[2,4,6-trinitro-m-tolyl]-p-chloranilid*, gelbe Krystalle, F. 166—168°. — *p-Chloracetophenonoximpikryläther*, $C_{14}H_9O_7N_4Cl$, gelbliche Krystalle, F. 133°, liefert *p-Chlor-N-pikrylacetanilid*, gelbliche Blätter, F. 191°. (J. chem. Soc. London **1933**. 806—11. Juli. Sheffield, Univ.) Ostertag.

Narendranath Ghatak, *Farbe und chemische Konstitution: Die Wirkung auxochromer Gruppen auf den Phthalophenonkern.* (Vgl. C. **1929**. II. 1668.) Zum Studium der Farbwrkg. auxochromer Gruppen auf Phthalophenon hat Vf. eine Reihe aromat. Oxy- u. Aminooxyverbb. mit p-Oxybenzoylbenzoesäure kondensiert.

Der Farbstoffcharakter wird nur durch den Substituenten in Nachbarstellung zur Chinonbindung bestimmt. In alkal. Lsg. sind die Substanzen (ähnlich wie Phenolphthalein) intensiv carminrot gefärbt, das α-Naphtholderiv. blau. Nur das Resorcinderiv. zeigt schwache Fluorescenz.



Versuche. *p-Oxybenzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_4$. Darst. nach Friedländer (J. chem. Soc. London **1** [1893]. 273). F. 210°. — *4,4'-Dioxyphthalophenon* aus vorigem mit Phenol u. konz. H_2SO_4 bei 125°. F. 252°. Absorptions-Maximum der alkal. Lsg. λ = 556,0 mμ. — *4,4',5'-Trioxyphthalophenon* grau. F. 148—149°. λ = 560,5 mμ. —

4,4',6'-Trioxyphthalophenon. Gelb. F. 164°. λ = 559,0 mμ. — *4,3',6'-Trioxyphthalophenon.* F. 153—155°. λ = 559,5 mμ. — *4,3',4',5'-Tetraoxyphthalophenon.* F. 247 bis 248°. λ = 557,5 mμ. *4,2',4',6'-Tetraoxyphthalophenon.* F. 256°. λ = 566,0 mμ. *4,4'-Dioxy-5'-methylphthalophenon.* F. 117°. λ = 573,0 mμ. *4,4'-Dioxy-6'-methylphthalophenon.* F. 131°. λ = 562,0 mμ. *4,6'-Dioxy-3'-methylphthalophenon.* F. 135°. λ = 561,5 mμ. *4,4'-Dioxy-6'-methyl-3'-isopropylphthalophenon.* F. 231—232°. λ = 582,5 mμ. *4,4'-Dioxy-3'-methyl-6'-isopropylphthalophenon.* F. 178—179°. λ = 579,0 mμ. *4,4'-Dioxy-2',3'-phenylenphthalophenon.* Braungelb. F. 171°. λ = 612,5 mμ. *4,6'-Dioxy-3',4'-phenylenphthalophenon.* Rot. F. 153°. λ = 560,5 mμ. *4,6'-Dioxy-3',4'(4''-oxy)-phenylenphthalophenon.* Violett. F. 261°. λ = 563,5 mμ. *4,6'-Dioxy-4'-dimethylaminophthalophenon.* Rotviolett. F. 142°. λ = 603,0 mμ. *4,6'-Dioxy-4'-diäthylaminophthalophenon.* F. 93°. λ = 606,0 mμ. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **2**. 253—58. Mai 1933. Allahabad, Univ.) Schön.

Erich Mosettig und **Jacob van de Kamp**, *Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. V. 9-Acetylphenanthren. Reduktionsprodukte von 2-, 3- und 9-Acetylphenanthren.* (IV. vgl. C. **1933**. II. 2128.) Es wird die Darst. von *9-Acetylphenanthren* durch Kondensation nach Claisen von 9-Phenanthrencarbonsäuremethylester + Äthylacetat in großem Überschuß u. Na bei 170° u. folgende Spaltung des Ketosäureesters mit verd. H_2SO_4 beschrieben u. dieses mit dem von Willgerodt u. Albert (J. prakt. Chem. [2] **84** [1911]. 383) für 9-Acetylphenanthren gehaltenen Prod. verglichen, desgleichen mit *2-* u. *3-Acetylphenanthren*, die Vff. bei Wiederholung der Friedel-Craftsschen Rk. unter den Vers.-Bedingungen von Willgerodt u. Albert erhielten (vgl. Mosettig u. van de Kamp, C. **1930**. II. 3403). Die gefundenen Daten machen es schwer, die Identität des von Willgerodt u. Albert erhaltenen Prod. festzustellen. — Weiter werden die Red.-Prodd. (Phenanthrylmethylcarbinole u. Äthylphenanthrene), die nach verschiedenen Methoden aus 2-, 3- u. 9-Acetylphenanthren erhalten wurden, beschrieben.

Versuche. *9-Acetylphenanthren* $C_{16}H_{12}O$, Nadeln, aus CH_3OH, F. 74—74,5°. — *Semicarbazon* $C_{17}H_{15}ON_3$, Platten, aus CH_3OH, F. 199—201°. — *Oxim* $C_{16}H_{13}ON$, Nadeln, aus CH_3OH, F. 154—154,5°. — *Pikrat* $C_{22}H_{15}O_8N_3$, gelbe Nadeln, aus CH_3OH, F. 107—108°. — Das 9-Acetylphenanthren gibt mit Chromsäure in Eg. bei 70—80° *Phenanthren-9,10-chinon*, F. 201—204°. — Oxydation mit 2%ig. Natriumhypochloritlsg. gibt *9-Phenanthrencarbonsäure*, F. 250—252°. — 2-, 3- u. 9-Acetylphenanthren werden durch Erhitzen im Rohr mit gelbem Ammoniumsulfid auf 170° (24 Stdn.), Ansäuern u. Behandeln mit 25%ig. CH_3OH—KOH in die entsprechenden Phenanthrylessigsäuren umgewandelt: *Phenanthryl-2-essigsäure*, F. 181—183°. — *Methylester*, F. 78—78,5°. — *Phenanthryl-3-essigsäure*, F. 175—177°. — *Methylester*, fl. — *Methylesterpikrat*, F. 103,5 bis 104°. — *Phenanthryl-9-essigsäure*, F. 219—221°. — *Methylester*, F. 75—75,5°. — Die Red. der Acetylphenanthrene mit Zn in Essigsäure in ammoniakal. u. alkal. alkoh. Lsg. u. mit Al-Amalgam in neutraler Lsg. gibt kaum ein Carbinol, da die Bldg. komplexer Verbb., besonders von Pinakolen, vorwiegt. Die katalyt. Red. mit PtO_2 in A. führt quantitativ zu den Carbinolen mit Ausnahme beim 3-Isomeren, bei dem neben dem Carbinol zu 10% ein noch nicht identifiziertes Nebenprod. A. entsteht. — Die Hochdruckhydrierung mit Cu—Cr—Ba-Oxydkatalysator scheint zur Herst. größerer Mengen von Phenanthrylmethylcarbinolen am geeignetsten zu sein; bei ca. 100° werden die Ketone zu den Carbinolen, bei ca. 150° zu den entsprechenden Äthylphenanthrenen reduziert. — Das 3-Carbinol wurde auch aus Phenanthren-3-aldehyd mit CH_3MgJ u. die 2- u. 3-Äthylphenanthrene durch Red. der Ketone mit amalgamiertem Zn nach Clemmensen dargestellt. — *Phenanthryl-2-methylcarbinol* $C_{16}H_{14}O$, Blättchen, aus Bzl., F. 135 bis 135,5°. — *Phenanthryl-3-methylcarbinol* $C_{16}H_{14}O$, Nadeln, aus Lg. (Kp. 58—70°), F. 83—85,5°. — Das Nebenprod. A. bildet Blättchen, aus Bzl., F. 109—109,5°. — *Pikrat von Phenanthryl-3-methylcarbinol* $C_{22}H_{17}O_8N_3$, orangerote Nadeln, aus A., F. 118 bis 119°. — *Phenanthryl-9-methylcarbinol* $C_{16}H_{14}O$. Nadeln, aus Bzl., F. 135,5—136°. — *2-Äthylphenanthren* $C_{16}H_{14}$, Blättchen, aus CH_3OH, F. 67—68°. — *Pikrat* $C_{22}H_{17}O_7N_3$, gelbe Nadeln, aus A., F. 95,5—96°. — *3-Äthylphenanthren* $C_{16}H_{14}$, fl. — *Pikrat* $C_{22}H_{17}O_7N_3$, orangerote Nadeln, aus A., F. 121,5—122°. — *9-Äthylphenanthren* $C_{16}H_{14}$, Nadeln, aus Bzl. + PAe. (Kp. 40—60°), F. 62,5—63°. — *Pikrat* $C_{22}H_{17}O_7N_3$, orangerote Prismen, aus A., F. 123—124°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3442—48. Aug. 1933.) Busch.

Erich Mosettig und **Jacob van de Kamp**, *Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. VI. ω-Aminoacetylphenanthrene und Aminomethylphenanthrylcarbinole.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von Phenanthrenderivv. mit den pharmakolog. interessierenden Substituenten $-COCH_2NR_2$ u. $-CHOHCH_2NR_2$ gelang leicht u. glatt durch Bro-

mierung der Acetylphenanthrene in absol. Ä., Austausch des ω-Halogens in den so erhaltenen 2-, 3- u. 9-ω-Bromacetylphenanthrenen durch Dimethylamin, Diäthylamin u. Piperidin u. katalyt. Red. dieser tertiären ω-Aminoketone zu den entsprechenden Aminoalkoholen. Direkter Austausch des Halogens durch $-NH_2$ u. $-NHR$ gelang bisher noch nicht.

Versuche. *2-ω-Bromacetylphenanthren* $C_{14}H_9COCH_2Br$, aus 2-Acetylphenanthren in absol. Ä. + Br bei 0°; weiße Rhomben, aus A. oder CH_3OH, F. 142,5—143°. — *3-ω-Bromacetylphenanthren*, Nadeln, aus CH_3OH oder Bzl.-PAe., F. 87—88°. — *Pikrat* $C_{22}H_{14}O_8N_3Br$, gelbe Nadeln, F. 104,5—105,5°. — *9-ω-Bromacetylphenanthren*, Nadeln, aus A. oder CH_3OH, F. 93—93,5°. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 122—122,5°. — Oxydation mit 2%ig. Na-Hypochloritlsg. gibt die *2-*, *3-* u. *9-Phenanthrencarbonsäuren*; Bromierung im Kern ist also nicht erfolgt. — Die Darst. der tertiären ω-Aminoketone erfolgte aus den Lsgg. von ω-Bromacetylphenanthren in absol. Ä. + einer 10%ig. absol. äth. Lsg. des entsprechenden Amins bei 0° bzw. Zimmertemp. Fast keines der Aminoketone, außer dem 2-ω-Piperidinoacetylphenanthren, konnte krystall. erhalten werden; die deshalb hergestellten Hydrochloride u. Perchlorate wurden aus A.-Ä. umkrystallisiert. — Die Darst. der Aminomethylphenanthrylcarbinole aus den ω-Aminoacetylphenanthrenen erfolgte durch katalyt. Red. in absol. A. mit PtO_2 als Katalysator. Die Aminoalkohole wurden aus A., in einigen Fällen + etwas W., die Hydrochloride aus A.-Ä. umkrystallisiert. — *2-ω-Chloracetylphenanthren* $C_{16}H_{11}OCl$, Nadeln, F. 139 bis 139,5°. — *3-ω-Chloracetylphenanthren* $C_{16}H_{11}OCl$, Nadeln, F. 93,5—94°. — Die aus diesen Chlorverbb. erhaltenen Piperidinverbb. sind mit den entsprechenden aus den Bromverbb. ident. — *2-ω-Dimethylaminoacetylphenanthren* $C_{18}H_{17}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{18}ONCl$, Rhomben, F. 227—228°. — *Pikrat* $C_{24}H_{20}O_8N_4$, gelbe Rhomben, F. 198—199°. — *2-ω-Diäthylaminoacetylphenanthren* $C_{20}H_{21}ON$. — *Perchlorat* $C_{20}H_{22}O_5NCl$, Rhomben, F. 182—182,5°. — *Pikrat* $C_{26}H_{24}O_8N_4$, gelbe Platten, F. 176,5—178°. — *2-ω-Piperidinoacetylphenanthren* $C_{21}H_{21}ON$, Blättchen, F. 94—95°. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{22}ONCl$, Prismen, F. 276—277°. — *Pikrat* $C_{27}H_{24}O_8N_4$, gelbe Platten, F. 192—193°. *3-ω-Dimethylaminoacetylphenanthren* $C_{18}H_{17}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{18}ONCl$, Nadeln, F. 228—230°. — *Pikrat* $C_{24}H_{20}O_8N_4$, F. 189—189,5°. — *3-ω-Diäthylaminoacetylphenanthren* $C_{20}H_{21}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{20}H_{22}ONCl$, Prismen, F. 231—232°. — *Pikrat* $C_{26}H_{24}O_8N_4$, gelbe Platten, F. 181—182°. — *3-ω-Piperidinoacetylphenanthren* $C_{21}H_{21}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{22}ONCl$, Nadeln, F. 259,5—261°. — *Pikrat* $C_{27}H_{24}O_8N_4$, gelbe Prismen, F. 189—190°. — *9-ω-Dimethylaminoacetylphenanthren* $C_{18}H_{17}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{18}ONCl$, Nadeln, F. 199—201°. — *Pikrat* $C_{24}H_{20}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 189 bis 190°. — *9-ω-Diäthylaminoacetylphenanthren* $C_{20}H_{21}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{20}H_{22}ONCl$, Rhomben, F. 158—159°. — *Pikrat* $C_{26}H_{24}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 138—139°. — *9-ω-Piperidinoacetylphenanthren* $C_{21}H_{21}ON$. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{22}ONCl$, Nadeln, F. 250—251°. — *Pikrat* $C_{27}H_{24}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 150—151°. — *Dimethylaminomethyl-2-phenanthrylcarbinol* $C_{18}H_{19}ON$, Platten, F. 100—101°. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{20}ONCl$, Nadeln, F. 222—223°. — *Pikrat* $C_{24}H_{22}O_8N_4$, gelbe Platten, F. 235—236°. — *Diäthylaminomethyl-2-phenanthrylcarbinol* $C_{20}H_{23}ON$, Platten, F. 75—76°. — *Hydrochlorid* $C_{20}H_{24}ONCl$, Nadeln, F. 194—195°. — *Pikrat* $C_{26}H_{26}O_8N_4$, orange Nadeln, F. 154—155°. — *Piperidinomethyl-2-phenanthrylcarbinol* $C_{21}H_{23}ON$, Nadeln, F. 126 bis 127°. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{24}ONCl$, Blättchen, F. 254,5—255,5°. — *Pikrat* $C_{27}H_{26}O_8N_4$, gelbe Rhomben, F. 180,5—181,5°. — *Dimethylaminomethyl-3-phenanthrylcarbinol* $C_{18}H_{19}ON$, Platten, F. 76—76,5°. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{20}ONCl$, Platten, F. 179,5 bis 180,5°. — *Pikrat* $C_{24}H_{22}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 218—218,5°. — *Diäthylaminomethyl-3-phenanthrylcarbinol* $C_{20}H_{23}ON$, Rhomben, F. 59—60°. — *Hydrochlorid* $C_{20}H_{21}ONCl$, Nadeln, F. 168—169°. — *Pikrat* $C_{26}H_{26}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 163—164°. — *Piperidinomethyl-3-phenanthrylcarbinol* $C_{21}H_{23}ON$, Prismen, F. 108—109°. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{24}ONCl$, Prismen, F. 242—243°. — *Pikrat* $C_{27}H_{26}O_8N_4$, gelbe Prismen, F. 174—175°. — *Dimethylaminomethyl-9-phenanthrylcarbinol* $C_{18}H_{19}ON$, Prismen, F. 93 bis 94°. — *Hydrochlorid* $C_{18}H_{20}ONCl$, Prismen, F. 211—211,5°. — *Pikrat* $C_{24}H_{22}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 210—211°. — *Diäthylaminomethyl-9-phenanthrylcarbinol* $C_{20}H_{23}ON$, Rhomben, F. 87—88°. — *Hydrochlorid* $C_{20}H_{24}ONCl$, ölig. — *Pikrat* $C_{26}H_{26}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 178,5—179,5°. — *Piperidinomethyl-9-phenanthrylcarbinol* $C_{21}H_{23}ON$, Prismen, F. 111,5—112°. — *Hydrochlorid* $C_{21}H_{24}ONCl$, Platten, F. 216—216,5°. — *Pikrat* $C_{27}H_{26}O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 196—196,5°. — *Dimethylaminomethyl-2-phenanthrylcarbinolbenzoat* $C_{25}H_{23}O_2N$, Nadeln, F. 108,5—109°. — *Hydrochlorid* $C_{25}H_{24}O_2NCl$, Nadeln, F. 244—245°. — *Dimethylaminomethyl-3-phenanthrylcarbinolbenzoat, Hydrochlorid*

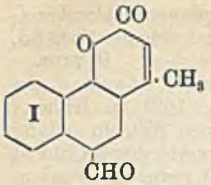
$C_{25}H_{24}O_2NCl$, Nadeln, F. 223—224°. — *Dimethylaminomethyl-9-phenanthrylcarbinolbenzoat, Hydrochlorid* $C_{25}H_{24}O_2NCl$, Platten, F. 228—229°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3448—53. Aug. 1933. Virginia, Univ., Cobb Chem. Lab.) Busch.

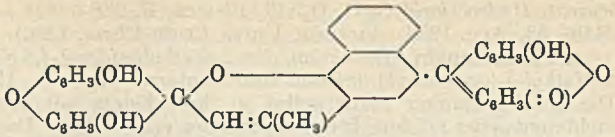
Y. Tamamushi, *Reduktion der 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure. Synthese der 2-Methyl-5-[oxymethyl]-imidazol-4-carbonsäure.* (Vgl. C. **1933**. II. 1681 u. früher.) Die Red. genannter Säure selbst u. ihres Esters mit verschiedenen Mitteln gelang nicht; entweder erfolgte kein Angriff oder völlige Zers. Dagegen konnte das 5-Chlorid der Säure (l. c.) mit Sn-Feilicht u. 36%ig. HCl (erst k., dann w.) reduziert werden. Das mittels Phosphorwolframsäure isolierte Prod. war *2-Methyl-5-[oxymethyl]-imidazol-4-carbonsäure*, $C_6H_8O_3N_2$, farblose Nadeln, Zers. 237°, l. in W., wl. in A., Ä., unl. in Chlf. Mit HCl das *Hydrochlorid*, $C_6H_9O_3N_2Cl$, Nadeln, Zers. 225°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. (J. pharmac. Soc. Japan **53**. 126—28. Juli 1933 [Orig.: japan. Ausz.: dtsch.]) Lindenbaum.

Tara C. Chadha und **Krishnasami Venkataraman**, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe.* Teil 8. *Derivate von o-Oxy-, 2,5-Dioxy- und 2,4,5-Trioxyacetophenon.* (7. vgl. C. **1932**. II. 1629.) *2,4,5-Trioxyacetophenon* wurde dargestellt aus Oxyhydrochinon mit Acetonitril, $ZnCl_2$ u. HCl in Ä., aus Oxyhydrochinontriacetat mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf dem Wasserbad u. aus Oxyhydrochinon mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ in Essigsäure bei 145—150° (1 Stde.), F. 206—207°; Triacetylderiv., F. 110° (Mauthner, C. **1933**. I. 2679, gibt F. 106—107°). — *Flavon*, $C_{15}H_{10}O_2$, aus o-Oxyacetophenon, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat bei 180—185° (6 Stdn.) u. nachfolgendes Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH (½ Stde.), F. 99°. — *3',4',5'-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5 \cdot 2\,H_2O$, ebenso aus Trimethylgallussäureanhydrid, Nadeln F. 150—151°; wasserfrei F. 174—175°. — *6-Oxy-4'-methoxyflavon*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus 2,5-Dioxyacetophenon, Anissäureanhydrid u. Na-Anisat, Nadeln aus A., F. 249°. Acetylderiv., $C_{18}H_{14}O_5$, F. 161°. — *6-Oxy-3',4',5'-trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_6$, ebenso mit Trimethylgallussäureanhydrid, Platten aus wss. A., F. 232—233°. Acetylderiv., $C_{20}H_{18}O_7$, Nadeln aus A., F. 185°. Daraus mit sd. HJ u. Acetanhydrid *6,3',4',5'-Tetraoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_6 \cdot 2\,H_2O$, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 347°, das über das Acetylderiv., $C_{23}H_{18}O_{10}$, F. 258 bis 259°, gereinigt wurde. Hellgelb l. in H_2SO_4, hellrot in wss. NaOH, die Färbungen auf gebeizter Wolle mit Al, Cr, Fe u. Sn sind cremefarben, gelblichbraun, dunkelgrün bzw. citronengelb. — *6,7-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus 2,4,5-Trioxyacetophenon, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat u. folgendes Kochen mit wss. NaOH, Nadeln aus wss. Essigsäure-A., F. 254°, farblos l. in H_2SO_4 ohne Fluorescenz, hellgelb l. in wss. NaOH. Mit Al-, Cr-, Fe- u. Sn-Beizen sind die Färbungen cremefarben, gelblichbraun, schokoladefarben u. gelblich. Acetylderiv., $C_{19}H_{14}O_6$, F. 201°. (J. chem. Soc. London **1933**. 1073 bis 1076. Aug.) Behrle.

K. C. Gulati und **K. Venkataraman**, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe.* Teil 9. *Eine Synthese von 5,7,4'-Trioxy-3',5'-dimethoxyflavon, das für identisch mit Tricin gehalten wird.* (8. vgl. vorst. Ref.) *Tricin*, der Farbstoff des „Khapli"-Weizens (Anderson u. Perkin, C. **1932**. I. 84; Anderson, C. **1932**. II. 3899), ist nach Farbrkk., seinem F. u. dem seines Triacetylderiv. als ident. anzusehen mit *5,7,4'-Trioxy-3',5'-dimethoxyflavon* (I), das synthetisiert wurde aus dem aus Phloracetophenon, O-Benzylsyringasäureanhydrid u. Na-O-Benzylsyringat (180—185°, 7 Stdn.) u. nachfolgende starke alkal. Hydrolyse erhaltenen *5,7-Dioxy-3',5'-dimethoxy-4'-benzoxyflavon*, $C_{24}H_{20}O_7$, hellorangefarbene Nadeln aus wss. Aceton, das mit konz. HCl in Essigsäure (Wasserbad) entbenzyliert wurde zu **I**, $C_{17}H_{14}O_7$, hellgelbe Nadeln aus 70%ig. A., F. 286—287°. Triacetylderiv., $C_{23}H_{20}O_{10}$, F. 249—251°. — *5,7,3',4',5'-Pentaacetoxyflavon*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, aus dem Pentaoxyflavon, Nadeln aus A., F. 241—242°, in einem Falle wurde die Schmelze erst bei 246—248° völlig klar. (J. chem. Soc. London **1933**. 942—43. Aug. Lahore, Forman Christian Coll.) Behrle.

Rajendra Nath Sen und **Gopal Chandra Mukherjee**, *6-Aldehydo-4-methyl-α-naphthopyron und davon abgeleitete Farbstoffe.* Vff. stellten *6-Aldehydo-4-methyl-α-naphthopyron*, $C_{15}H_{10}O_3$ (I) durch Einw. von Chlf. u. NaOH auf 4-Methyl-α-naphthopyron (aus α-Naphthol, Acetessigester u. H_2SO_4) dar. Braune mikrokrystalline Nadeln, F. > 280°. *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 125°. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{13}O_3N_3$, schokoladenbraune Nadeln aus verd. A., F. 260°. *Oxim*, $C_{15}H_{11}O_3N$, rote Nadeln aus A., schm. nicht bis 280°. Der Aldehyd liefert mit Dimethylanilin u. konz. HCl auf dem Wasserbad eine *Leukobase* $C_{31}H_{30}O_2N_2$, grünlichweißes Pulver aus A., schm. nicht bis 250°. Der daraus mit PbO_2 erhaltene Farbstoff färbt Seide grünlichblau. Mit Resorcin u. konz. H_2SO_4 bei 100—130° gibt I den *Pyronin-*



II 

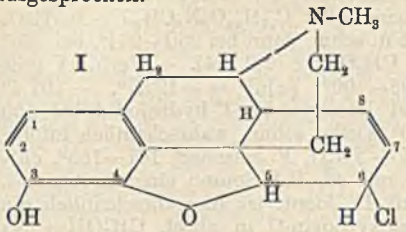
farbstoff $C_{39}H_{24}O_7$ (wahrscheinlich II). Dieser schm. nicht bis 280°; das Na-Salz färbt Seide orange. (J. Indian chem. Soc. **10**. 271—73. Juni 1933. Calcutta, Presidency College [Orig.: engl.].) Ostertag.

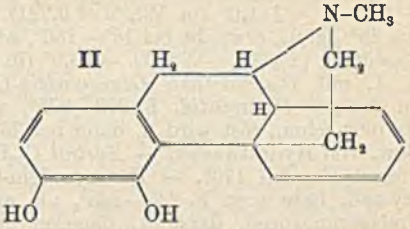
Eugen Macovski und **Eugen Ramonteanu**, *Heterocyclische Acetylcholine*. Frühere Unterss. (C. **1932**. II. 3892) ließen vermuten, daß der Austausch der $(CH_3)_3N$-Gruppe in den biolog. wichtigen Substanzen durch Pyridin, Chinolin usw. zu Verbb. führen wird, welche physiol. den $(CH_3)_3N$-Verbb. gleich oder ähnlich sind. Zur Prüfung dieser Frage haben Vff. zuerst das Acetylcholin, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$, gewählt u. einige *heterocycl. Acetylcholine* der allgemeinen Formel $[CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\leqslant]X$ dargestellt, welche durch Anlagerung von Essigsäurecestern der Glykolhalogenhydrine an Pyridin, Chinolin usw. leicht erhältlich sind. Die physiol. Vorprüfungen haben gezeigt, daß diese Verbb. eine blutdruckerniedrigende Wrkg. besitzen, welche der des Acetylcholinchlorids vergleichbar ist. Die Chloroplatinate besitzen die Zus. $[B]_2PtCl_6$.

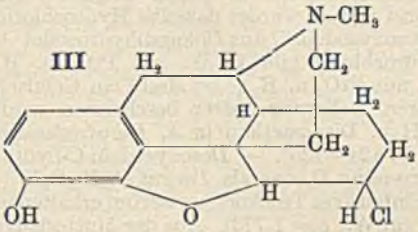
Versuche. *Glykolchlorhydrinacetat* (I), $C_4H_7O_2Cl$. Aus Glykolchlorhydrin u. $CH_3 \cdot COCl$, $Kp._{735}$ 140—143°. — *Glykoljodhydrinacetat* (II), $C_4H_7O_2J$. Durch Kochen des vorigen mit KJ (vgl. Bogert u. Slocum, C. **1924**. I. 2419). $Kp._{13}$ 75—77°, $Kp._{80}$ 108—112°. — *Pyridinacetylcholinchlorid*, $C_9H_{12}O_2NCl$. 3 g Pyridin u. 4,65 g I im Rohr 3 Stdn. auf 130—150° erhitzen, in 10 ccm Essigester u. etwas A. lösen, mit Kohle kochen, hellgelbes Filtrat mit Ä. oder Essigester fällen, gründlich waschen, i. V. bei 50° halten. Dickfl., hellgelb, i. V. über H_2SO_4 nach langer Zeit farblose, sehr hygroskop. Nadeln, ll. in W. u. A., gegen kurzes Kochen mit A. beständig (auch die folgenden Verbb.). *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{21}O_4N_2Cl_6Pt$, F. 185—186° (Zers.). — *α-Picolinacetylcholinchlorid*, $C_{10}H_{14}O_2NCl$. Analog, aber länger erhitzen. Gelb, dickfl., allmählich krystallin erstarrend. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{28}O_4N_2Cl_6Pt$, hellgelbes Pulver, gegen 120° dunkel, F. 196—199° (Zers.). — *Pyridinacetylcholinjodid*, $C_9H_{12}O_2NJ$. Analog mit II (W.-Bad, 1 Stde.). Sehr dickfl., rötlich, nicht krystallisierend. — *α-Picolinacetylcholinjodid*, $C_{10}H_{14}O_2NJ$. 3 Stdn. bei 130—140°; in wenig CH_3OH mit Kohle kochen, mit viel Essigester verd. u. reiben. Gelbliche Krystalle, F. 117—118°. — *Chinolinacetylcholinjodid*, $C_{13}H_{14}O_2NJ$. Wie vorst. Hellgelbe Krystalle, F. 122—123°. Durch Schütteln der methylalkoh. Lsg. mit frisch gefälltem AgCl, Verd. des Filtrats mit W. u. Fällen mit H_2PtCl_6 das *Chloroplatinat*, $C_{26}H_{28}O_4N_2Cl_6Pt$, hellrosafarbiges Pulver, F. 202—203° (Zers.). — *Chinaldinacetylcholinjodid*, $C_{14}H_{16}O_2NJ$, hellgelbe Krystalle, F. gegen 137°, nicht rein erhalten. (J. prakt. Chem. [N. F.] **138**. 92—98. 19/8. 1933. Cluj, Univ.) Lindenbaum.

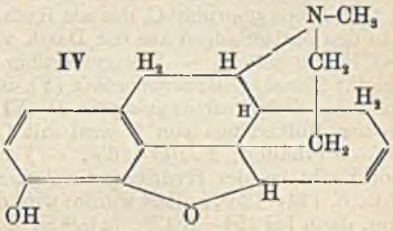
Lyndon F. Small und **David E. Morris**, *Die Desoxymorphine*. (Vgl. Small u. Cohen, C. **1932**. I. 1789.) Die elektrolyt. Red. von *α-Chloromorphid* (I) führt zum *Desoxymorphin-A* (II), dem Morphinanalogen von Desoxycodein-A; II kann ebenso wie V nur am OH in 3 methyliert werden, nicht in 4, augenscheinlich infolge Mangel an Acidität der 4-OH-Gruppe in den Desoxy- u. gewissen anderen Reihen. — Entfernung des HCl aus *Chlorodihydromorphid* (III) führt zum *Desoxymorphin-C* (IV). Diese Base entspricht dem *γ-Isomorphin* mit einem H an Stelle der alkoh. OH-Gruppe; IV entsteht auch durch Demethylieren von *Desoxycodein-C*; Verb. IV ist wahrscheinlich ident. mit der von Knoll & Co. (D. R. P. 414598; C. **1925**. II. 783) als *Dihydrodesoxymorphin* beschriebenen Verb. — Hydrierung von II oder IV in organ. Lösungsmm. führt unter Aufnahme von $2H_2$ zum *Tetrahydrodesoxymorphin* (V); V entsteht auch durch Demethylierung von Tetrahydrodesoxycodein. — Verb. IV u. sein Methyläther, das Desoxycodein-C, können unter gewissen Bedingungen Dihydroderivv. bilden, in denen die 4,5-Ätherbrücke noch vorhanden ist; es entsteht aus IV das *Dihydrodesoxymorphin-D* (VI) mit einer Phenolgruppe. — Das sogenannte *Desoxycodein-B* (vgl. Small u. Cohen, C. **1931**. II. 2016) besteht anscheinend hauptsächlich aus *Desoxycodein-A*, begleitet von einer Base mit niedrigerer spezif. Drehung, die wohl das wirkliche Desoxycodein-B darstellt. — Die physiol. Wrkg. der Desoxymorphine u. vom Tetra-

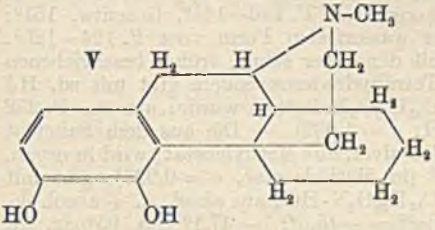
hydrodesoxymorphin wurde von **N. B. Eddy** untersucht. Desoxymorphin-C ist eine sehr giftige, aber außerordentlich akt. Substanz, besonders bzgl. ihrer Wrkg. auf die Atmung u. Magen u. Darm. Beim Tetrahydrodesoxymorphin ist Giftigkeit usw. weniger ausgesprochen.

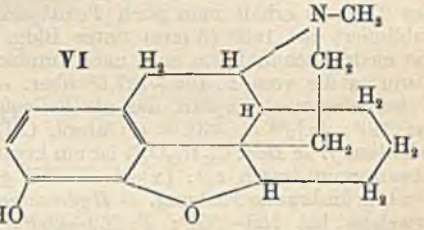












Versuche. *α-Chloromorphid*; $[\alpha]_D^{27} = -372{,}4^0$ (in CH_3OH; c = 0,529); gibt bei der Elektrolyse in 20%ig. H_2SO_4 bei 10—20° das *Desoxymorphin-A* (II), das als *Salicylat* $C_{17}H_{19}O_2N \cdot C_7H_6O_3$ isoliert wurde; aus 95%ig. A., F. 248—251° (Zers.); $[\alpha]_D^{26} = +84{,}0^0$; + 85,1° (in absol. CH_3OH; c = 0,881). Daraus die *freie Base* $C_{17}H_{19}O_2N$; weiß krystallin.; unbeständig in organ. Lösungsmm. unter Färbung außer in Ä.; F. 260—262°; $[\alpha]_D^{28} = +105{,}9^0$; + 106,1° (in 10%ig. Essigsäure; c = 2,333); gibt mit $FeCl_3$ eine olivgrüne Färbung, die bald braun wird. *Benzoat* $C_{17}H_{19}O_2N \cdot C_7H_6O_2$; sintert bei 215—223°; F. 240—245° (Zers.); $[\alpha]_D^{31} = +81{,}9^0$; + 82,9° (in 95%ig. A.; c = 0,537). — *Sulfat* $(C_{17}H_{19}O_2N)_2H_2SO_4$; aus W., erweicht bei 130°; F. 145—151°; eine gesätt. Lsg. in W. bei 27° enthält 0,698 g in 100 ccm; $[\alpha]_D^{32} = +61{,}6^0$ (in W., c = 0,698). — Methylierung ist nur möglich unter Verwendung des Benzoats mit Diazomethan in Ä. unter Bldg. von *Desoxycodein A* $C_{18}H_{21}O_2N$; wird bei 0,001 mm u. 135° sublimiert; F. 152—155°; unl. in $^3/_1$-n. NaOH, l. bei Zufügen von Alkali im Überschuß zu der Lsg. in Säure; wird durch NH_4Cl aus alkal. Lsg. gefällt. — *Salicylat*, F. 219—220°. — Desoxymorphin-A-salicylat gibt mit H_2 in A. + PtO_2 das *Salicylat von Tetrahydrodesoxymorphin*; aus A., F. 237—239°; $[\alpha]_D^{28} = -30{,}2^0$; — 30,6° (in CH_3OH; c = 1,126). — α-Chloromorphid gibt mit Na + A. oder mit Zn u. A. am Rückfluß nur amorphe Prodd., mit Sn u. konz. HCl ein blaßgelbes Hydrochlorid, aus dem wenig einer krystall. Base, anscheinend *β-Chloromorphid*, erhalten wurde. — *Dihydromorphinhydrat* (F. 132°, nach dem Wiederfestwerden 204—206°) gibt mit $SOCl_2$ am Rückfluß *Chlorodihydromorphid* (III); aus A., sintert bei 155°; F. 228—229°; $[\alpha]_D^{30} = -144{,}3^0$; — 145° (in absol. A., c = 1,421). — *Hydrochlorid* $C_{17}H_{21}O_2NCl_2$, aus W., F. 323—326°; $[\alpha]_D^{28} = -131{,}0^0$ (in W., c = 0,966). — Verb. III gibt mit Diazomethan *Chlorodihydrocodid*, F. 173—175°. — Verb. III gibt mit Na in absol. CH_3OH (dest. über KOH) im Autoklaven im sd. Xylolbad *Desoxymorphin-C* (IV); *Hydrochlorid* $C_{17}H_{19}O_2N \cdot HCl + 1{,}5H_2O$, Nadeln aus W., F. 240—245° (Zers.), wenn frisch dargestellt; nach längerem Stehen F. 291—294° (Zers.), wohl infolge Verlust

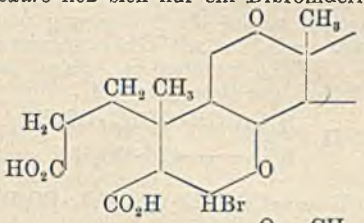
von W.; das Hydrat hat $[\alpha]_D^{30} = -146{,}3^0$; -147^0 (in W., c = 2,262). Die freie Base $C_{17}H_{19}O_2N + 0{,}5H_2O$, aus dem Hydrochlorid + NH_3, hat, aus Äthylacetat, F. 189—190° (sintert leicht bei 130°); $[\alpha]_D^{31} = -155{,}7^0$ (in 95%ig. A., c = 1,188); $FeCl_3$-Rk.: blaugrün. — *Hydrojodid* $C_{17}H_{19}O_2N,HJ$, aus W., F. 292—294°; $[\alpha]_D^{32} = -109{,}6^0$, $-111{,}0^0$ (in W., c = 0,721). — *Jodmethylat* $C_{17}H_{19}O_2N,CH_3J + 0{,}5H_2O$, aus 85%ig. A., erweicht bei 155—160°, wird fest u. schm. dann bei 260—264°, bei 265° Gasentw.; $[\alpha]_D^{32} = -98{,}2^0$; $-96{,}9^0$ (in absol. CH_3OH, c = 0,774). — Verb. IV gibt in Ä. mit Diazomethan *Desoxycodein-C*, F. 98—100°; $[\alpha]_D^{31} = -192{,}7^0$, $-197{,}4^0$ (in A.). — *Hydrojodid*, F. 272—275°, während Desoxycodein-C-hydrojodid bei 155 bis 160° schm., fest wird u. dann bei 268—270° wieder schm., wahrscheinlich infolge Ggw. von Hydratwasser. — *Tartrat* $C_{22}H_{27}O_8N + 2H_2O$, F. unscharf 161—165°, entwickelt Gas bei 170°. — Desoxycodein-C gibt mit sd. HJ Spuren einer in Alkali l. krystall. Base vom F. 235—245°, die nicht mit IV ident. ist u. wahrscheinlich ein Umlagerungsprod. darstellt; dagegen gibt Desoxycodein-C in absol. CH_3OH + Na bei 140° Desoxymorphin-C, das als Hydrochlorid isoliert wurde; dasselbe Hydrochlorid ist in den Mutterlaugen aus der Darst. von Desoxycodein-C aus Chlorodihydrocodid + $NaOCH_3$ enthalten. — Desoxymorphin-C-hydrochlorid gibt in W. mit PtO_2 u. H_2 (2 Moll.) *Tetrahydrodesoxymorphin* (V), in Eg. mit PtO_2 u. H_2 (1,54 Moll.) ein Gemisch von V u. *Dihydrodesoxymorphin-D* (VI), deren Isolierung später beschrieben wird. Aus der Mutterlauge von V wird mit CH_3OH u. Diazomethan in Ä. *Dihydrodesoxycodein-D* erhalten; F. 103—105°. — *Tartrat*, F. 124—125°. — Desoxycodein-C-hydrochlorid gibt bei der Hydrierung *Dihydrodesoxycodein-D*, das als *Tartrat* $C_{22}H_{29}O_8N + 2H_2O$, F. 124—125°, isoliert wurde; wird durch intensives Trocknen wasserfrei erhalten u. schm. dann bei 154—154,5°; $[\alpha]_D^{18} = -29{,}9^0$ (in W., c = 1,773). Aus der Mutterlauge des Tartrats erhält man noch *Tetrahydrodesoxycodein*, F. 143—145°, Gasentw. 151°; sublimiert bei 160° (3 mm) unter Bldg. der wasserfreien Form vom F. 124—125°; die niedrig schm. Form geht nach Impfen mit der höher schm., früher beschriebenen Form in die vom F. 156—157,5° über. — Tetrahydrodesoxycodein gibt mit sd. HJ *Tetrahydrodesoxymorphin*, das als *Salicylat* $C_{24}H_{29}O_5N$ isoliert wurde; aus A., F. 238 bis 240°; $[\alpha]_D^{31} = -31{,}0^0$ (in absol. CH_3OH; c = 1,032). — Die aus dem Salicylat erhaltene *freie Base* $C_{17}H_{23}O_2N$ ist ein krystall. Pulver, aus Methylacetat; wird in organ. Lösungsmm. rasch rot; $[\alpha]_D^{24} = -77^0 \pm 5^0$ (in Methylacetat, c = 0,923); gibt mit $FeCl_3$ grün-braune Färbung. — *Hydrochlorid* $C_{17}H_{23}O_2N \cdot HCl$, aus absol. A. + absol. Ä., erweicht bei 255—260°; F. 260—262°; $[\alpha]_D^{24} = -45{,}5^0$; $-47{,}1^0$ (in 95%ig. A. (c = 1,254). — *Hydrojodid* $C_{17}H_{23}O_2N,HJ$, aus W., F. 268—271°; $[\alpha]_D^{24} = -32{,}7^0$ (in W., c = 0,963). — *Jodmethylat* $C_{17}H_{23}O_2N,CH_3J$, aus 95%ig. A., gelbe Prismen, F. 269—271° (Zers.); $[\alpha]_D^{31} = -31{,}4^0$; $-29{,}9^0$ (in absol. CH_3OH; c = 0,797). — Tetrahydrodesoxymorphin gibt beim Methylieren des Hydrochlorids in CH_3OH + Diazomethan in Ä. im Dunkeln (24 Stdn.) Tetrahydrodesoxycodein, F. 157—158°. — *Desoxycodein-A* $C_{18}H_{21}O_2N + 0{,}5H_2O$, kommt außer in der beschriebenen Form mit 0,5 H_2O vom F. 122—126° noch in einer zweiten, ebenfalls mit 0,5 H_2O vom F. 151—152° (Gasentw. bei 153°) vor. Beide Hemihydrate haben Neigung, spontan W. zu verlieren unter Bldg. der wasserfreien Form, F. 159—161°; $[\alpha]_D = -118{,}8^0$ (in A., c = 2,268). Die wasserfreie Form wird durch Lösen in w. 95%ig. A. in das hochschm. Hemihydrat zurückverwandelt. — *Desoxycodein-A-salicylat* $C_{25}H_{27}O_5N$, F. 220,5—221°; $[\alpha]_D = +104{,}4^0$. — *Jodmethylat* $C_{18}H_{21}O_2N,CH_3J + 0{,}5H_2O$, aus A. oder Ä., F. 219—221°; $[\alpha]_D = +95{,}7^0$. — Die niedrig drehende Verunreinigung im „*Desoxycodein-B*" wurde aus den Salicylatfiltraten isoliert. Die freie Base, aus Ä., hat nach zahlreichen Sublimationen im Hochvakuum F. ca. 115°; $[\alpha]_D^{26} = +6{,}6^0$ (10% CH_3COOH; c = 0,610). — Die Lsg. absorbiert H_2 (mit Pd) unter Bldg. von Tetrahydrodesoxycodein. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2874—85. Juli 1933. Virginia, Univ., Cobb Chem. Lab.) Busch.

Felix Haurowitz und **Herbert Kittel**, *Magnetisches Verhalten einiger Hämoglobinderivate. Mesoporphyrindimethylester* u. *Protoporphyrin* sind *diamagnet.* Wenn also ihr Mol. 2 Radikalstellen enthält, wie Clar u. Haurowitz (C. **1933**. I. 2956) annehmen, so sind diese offenbar so angeordnet, daß ihre magnet. Momente sich gegenseitig aufheben. 3 *Hämin*präparate (Chlor- u. Oxyhämin) ergaben Werte, die einem Paramagnetismus von etwa 5 Bohrschen Magnetonen entsprechen. Man findet also überall den Magnetismus des Fe^{+++}-Ions. Offenbar sind die Hämine also keine besonders festen Komplexe, sondern das Eisenion ist nur durch die eigenartige Struktur des Porphyrinskeletts geschützt. Dem Fe im *Hämoglobin* dürfte etwa der gleiche Magnetismuswert zukommen wie im Hämin. — Die eigenartige Bindungsweise des

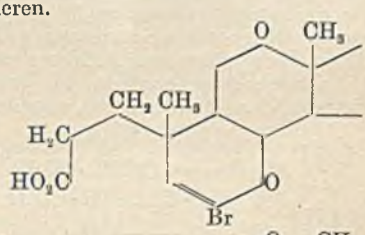
Blutfarbstoffeisens dürfte irgendwie mit seiner biolog. Funktion als O_2-Überträger zusammenhängen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 1046—49. 2/8. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.) Klemm.

Heinrich Wieland und **Mary Antonius Kennelly**, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren.* 51. Mitt. *Die Bromierung der Biliansäure und einiger anderer Ketosäuren.* (50. Mitt. vgl. C. **1933**. I. 3578.) *Biliansäure*, $C_{24}H_{31}O_8$ liefert bei der Bromierung mit Br in Eg. *6-Brombiliansäure* (I). Die Haftung des Br an der 6-Stellung ergibt sich aus deren Oxydierbarkeit zu Biloidansäure, wodurch die Bromierung an der 8-Stelle ausgeschlossen erscheint. Erfolgt die Bromierung der Biliansäure bei erhöhter Temp., so entsteht *6,6-Dibrombiliansäure*, die mit Pyridin unter Abspaltung von CO_2 in II übergeht. Bei der katalyt. Hydrierung entsteht aus II die *Diketodicarbonsäure* $C_{23}H_{34}O_6$ (III), die mit rauchender HNO_3 ebenfalls in Biloidansäure übergeht. II läßt sich mit Zn + HCl zu einer *Monoketodicarbonsäure* $C_{23}H_{36}O_5$ oder $C_{23}H_{34}O_5$, reduzieren u. liefert mit rauchender HNO_3 *Bromnitrodiketodicarbonsäure* (IV). An Stelle der Dibrombiliansäure wurde in einzelnen Bromierungsverss. eine Verb. erhalten, die auf eine *Mol.-Verb. von Mono- u. Dibrombiliansäure* stimmt; aus Eg. hexagonale Säulen, F. 180°. Die Monobromkomponente ist mit II wahrscheinlich stereoisomer u. liefert mit NaOH *Oxydiketodicarbonsäure* $C_{23}H_{34}O_7$; aus Eg., F. 222 bis 223°. Methylester, aus Ä. Nadeln, F. 105°. Die Dibromkomponente liefert mit Pyridin nur ein Harz, das mit 1-n. NaOH in eine Säure vom F. 151—152° übergeht. *3-Oxy-6-ketocholansäure* sowie die stereoisomere Allosäure lassen sich nur mit mäßiger Ausbeute in die Monobromsubstitutionsprodd. überführen. Von ersterer konnte auch das Dibromderiv. erhalten werden. Aus den Bromierungsprodd. von *3,6-Diketoallocholansäure* ließ sich nur ein Dibromderiv. isolieren.

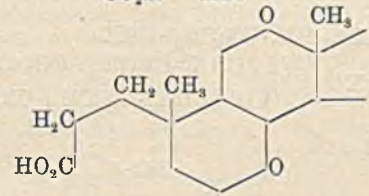
I



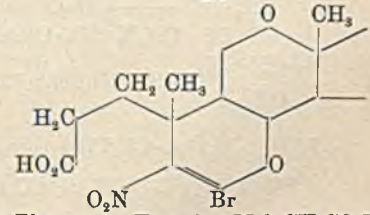
II



III



IV



Monobrombiliansäure, $C_{24}H_{33}O_8Br$ (I), prismat. Platten aus Eg. mit 1 Mol. CH_3CO_2H, Aufschäumen bei 125—127°, F. (Zers.) 180—190°. — *Dibrombiliansäure*, $C_{24}H_{32}O_8Br_2$, aus Eg. Stäbchen, F. 208—209°. Methylester aus CH_3OH, F. 133°. — *Monobromsäure* $C_{23}H_{31}O_6Br$ (II). Nadeln aus Ä., F. 213°. *Säure* $C_{23}H_{34}O_6$ (III), aus Eg. Nadeln, F. 221—222°. Methylester, aus CH_3OH, Nadeln. F. 109—110°. *Ketodicarbonsäure* $C_{23}H_{36}O_5$, aus II mit Zn + HCl. Sechsseitige Täfelchen aus Eg. F. unscharf 198—200°. — *Bromnitrosäure* $C_{23}H_{30}O_8NBr$ (IV). Hexagonale Krystalle aus Eg., F. 215°. — *Dibrom-3,6-diketoallocholansäure*, $C_{24}H_{34}O_4Br_2$, aus 3,6-Diketocholansäure mit 3 Moll. Br, aus Eg. Nadeln in Rosetten, F. 194—195°. Erfolgt die Bromierung mit 1 Mol. Br, so entsteht *Monobrom-3,6-diketoallocholansäure*, F. 164—165°. Eine *Tribromsäure*, F. 219—220°, entstand in einem Vers. mit 3 Moll. Br. — *Brom-3-oxy-6-ketocholansäure*, $C_{24}H_{37}O_4Br$. Platten aus Eg., F. unscharf bei 193°. — *Dibrom-3-oxy-6-ketocholansäure* aus Eg. oder aus Ä. + PAe. Nadeln, F. 175°. Methylester, F. 130°. *Brom-3-oxy-6-ketoallocholansäure*, $C_{24}H_{37}O_4Br$, verfilzte Nadeln aus Eg., F. 162°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**. 138—47. 8/8. 1933. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.) Guggenheim.

John W. Baker, *Synthese von Substanzen, die den Abbauprodukten der Gallensäuren analog sind.* II. *Synthese einiger geradkettiger Polycarbonsäureester.* (I. vgl. C. **1931**. II. 1694.) Nach den neueren Arbeiten über die Konst. des Cholans kommen

für die Säure $C_{13}H_{20}O_6$ von Wieland u. Vocke (C. 1928. II. 1443) nur noch die Formeln I u. II, vielleicht auch noch III in Frage. Die Synthese von Cyclopentanonestern, deren CO-Gruppe als Anknüpfungsstelle der Seitenkette R dienen kann, bietet keine großen Schwierigkeiten; es ist aber, wie früher befürchtet, nicht möglich gewesen, die Kette R nach den üblichen Kondensationsmethoden einzuführen. Bei der Kondensation nach Reformatsky (mit Zn oder Mg) oder Grignard (s. folgendes Ref.) lieferten die Cyclopentanonester keine nennenswerten Mengen an Rk.-Prodd. Vorherige Red. der CO-Gruppe oder Kondensation nach Knoevenagel erscheint nicht sehr aussichtsreich. Inzwischen ist die Synthese von Verbb. des Typs I auf einem anderen Wege versucht worden. Ein acycl. Ester IV sollte bei der Dieckmannschen Rk. V liefern; daraus müßte durch Verseifung u. Red. von CO zu CH_2 I entstehen. Die durch Spaltung von IV bei a entstanden zu denkenden Bruchstücke VI u. VII konnten synthetisiert werden; ein Verf. zu ihrer Verknüpfung ist noch auszuarbeiten. Durch Kondensation von Na-Malonsäuredimethylester mit γ-Bromvaleriansäureester erhält man VI in 20—25%ig. Ausbeute. Die Darst von VII (X = CH_2CH_3, $COCH_3$, $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ oder CN) bietet größere Schwierigkeiten, weil die Prodd. leicht wieder in CH_2X_2 u. $CH_3 \cdot CX : CX_2$ zerfallen. So erhält man aus Na-Äthantricarbonsäureester u. β-Brompropan-α,β-dicarbonsäureester anscheinend Äthylcitraconat. Bei der Kondensation von α,β-Dibrompropan-α,β-dicarbonsäureester mit Na-Malonester entsteht hauptsächlich Äthantetracarbonsäureester. Cyanester des gesuchten Typs sind bekannt, konnten aber nicht in die entsprechenden Carbäthoxyderivv. übergeführt werden. Ein Ester vom Typ VII wurde schließlich aus Propan-α,α,β-tricarbonsäuretrimethylester erhalten. Der daraus erhältliche α-Bromester VIII liefert mit Pyridin IX. Verss., Acetessigsäuremethylester an IX anzulagern, lieferten infolge Selbstkondensation des letzteren Dioxy-p-toluylsäureester (XI). Dagegen verlief die Anlagerung von HBr an IX in der gewünschten Richtung unter Bldg. von X, das mit VIII isomer ist u. sich mit Na-Dimethylmalonat zu VII (mit X = CO_2CH_3) kondensiert. Beim Vers., X direkt mit VI zu kondensieren, entstand aus 2 Moll. des Bromesters XII.

I $H_2C \cdot CHR \cdot CH \cdot CO_2H$; H_2C———$C(CH_3) \cdot CO_2H$

II $H_2C \cdot CHR \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$; H_2C———$CH \cdot CO_2H$

III $H_2C \cdot CHR \cdot CH \cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot HC$———$CH \cdot CO_2H$

[R = $-CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$]

IV $CH_2X \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CX_2$—$CX_2 \cdot CX(CH_3) \cdot CHX_2$

V $CH_3 \cdot CX \cdot CX_2$; $CX_2 \cdot CO$ > $CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2X$

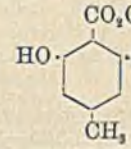
VI $CHX_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2X$

VII $CHX_2 \cdot CX(CH_3) \cdot CHX_2$

VIII $CH_3O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CBr(CO_2CH_3)_2$

IX $CH_3O_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2CH_3)_2$

X $CH_3O_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$

XI 

XII $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$

XIII HN< $CO \cdot CH \cdot CH_3$; $CO \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$

XIV N< $C(OH) \cdot CH_2$; $C(OH) : CH$ > $C(CH_3) \cdot CO_2H$

Versuche. *β-Methylbutan-α,α,δ-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_{11}H_{18}O_6$ (VI), aus Na-Dimethylmalonat u. γ-Bromvaleriansäuremethylester. Kp.$_3$ 145°. — *Propan-α,α,β-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{14}O_6$, aus Na-Dimethylmalonat u. α-Brompropionsäuremethylester. Prismen aus Ä.-Lg., F. 48—49°, Kp.$_{12}$ 135°. Liefert mit methylalkoh. NH_3 das *Triamid*, $C_6H_{11}O_3N_3$ (Krystallpulver aus verd. A., F. 249° [Zers.]) u. das *Amidimid*, $C_6H_8O_3N_2$ (XIII). Nadeln aus verd. A., F. 162°. — *α-Brompropan-α,α,β-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{13}O_6Br$ (VIII). Aus dem vorstehenden Ester u. unverd. Br. Kp.$_7$ 150°; enthält etwas unbromierten Ester. Wird bei der Einw. von Dimethylmalonat u. $NaOCH_3$ zum bromfreien Ester (F. 48—49°) reduziert; dieselbe Red. erfolgt beim Kochen mit $NaOCH_3$-Lsg. — *α-Propylen-α,α,β-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{12}O_6$ (IX), aus VIII durch wiederholte Einw. von Pyridin bei gewöhnlicher Temp. Kp.$_{53}$ 178°. Das zugehörige *Amid*, $C_6H_9O_3N_3$, bildet Knötchen aus verd. A., F. 198° (Zers.). Bei der Hydrolyse von IX entsteht *Mesaconsäure*, F. 202°.

Bei der Kondensation von IX mit Acetessigsäuremethylester erhält man neben fl. Prodd. u. geringen Mengen einer bei 250—251° (Zers.) schm. Substanz *p-Orsellinsäuremethylester* (XI), F. 97° aus Ä.-PAe. — *β-Brompropan-α,α,β-tricarbonsäuretrimethylester*, $C_9H_{13}O_6Br$ (X), aus IX u. HBr in Eg. Krystalle aus Ä.-PAe., F. 68°, Kp.$_5$ 158 bis 165°. Liefert mit NaJ in sd. A. den entsprechenden *Jodester*, $C_9H_{13}O_6J$, Nadeln aus Ä.-PAe., F. 72°, Kp.$_{10}$ 165—175°. — *β-Methylpropan-α,α,β,γ,γ-pentacarbonsäurepentamethylester*, $C_{14}H_{20}O_{10}$ (VII, X = CO_2CH_3), aus X u. Na-Dimethylmalonat. Prismen aus eiskaltem Ä., F. 58°. — *β,γ-Dimethylbutan-α,α,β,γ,δ,δ-hexacarbonsäurehexamethylester*, $C_{18}H_{26}O_{12}$ (XII), entstand beim Vers., X mit VI in $NaOCH_3$-Lsg. zu kondensieren. Krystalle aus $CH_3 \cdot OH$, F. 179°. — *β-Keto-n-pentan-γ,δ-dicarbonsäureester*, $C_9H_{14}O_5$, aus Acetessigsäuremethylester mit $NaOCH_3$-Lsg. u. α-Brompropionsäuremethylester. Kp.$_{30}$ 146°, gibt schwach violette $FeCl_3$-Rk. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}O_5N_3$, Nadeln aus verd. A., F. 159°. — *Butan-α,β,γ,γ,δ-pentacarbonsäurepentaäthylester*, $C_{19}H_{30}O_{10}$, bei der Einw. von Brombernsteinsäureester auf die Na-Verb. des Äthan-α,α,β-tricarbonsäureesters in $CH_3 \cdot OH$. Kp.$_5$ 210°. — *β-Brompropan-α,β-dicarbonsäurediäthylester*, aus Citraconsäureanhydrid u. HBr in A. (im Original Methylalkohol. D. Ref.). Kp.$_{25}$ 124°. Liefert bei der Einw. auf die Na-Verb. des Äthan-α,α,β-tricarbonsäureesters in $CH_3 \cdot OH$ Citraconsäureäthylester u. Äthantricarbonsäureester; auch bei Ausführung der Rk. in Toluol entsteht kein Kondensationsprod. — *γ-Brom-β-methylpropan-α,γ,γ-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{13}H_{21}O_6Br$, aus β-Methylpropan-α,γ,γ-tricarbonsäureester u. Br ohne Verd.-Mittel. Kp.$_9$ 184°. Gibt mit der K-Verb. des α,β-Dicyan-β-methylglutarsäureesters ein dunkles, zähfl. Prod., aus dem man bei der Verseifung mit HCl u. H_2SO_4 nur β-Methylglutarsäure (F. 82°) erhält. — *α,β-Dicyan-β-methylglutarsäurediäthylester* liefert bei der Verseifung mit gesätt. alkoh. HCl u. etwas konz. H_2SO_4 u. Auskochen des amorphen Rk.-Prod. (Kp.$_1$ 194—198°) eine krystalline Substanz, F. 109—110°; diese gibt bei weiterer Hydrolyse mit sd. konz. HCl eine *Säure* $C_7H_9O_4N$ (Krystalle aus Ä. + etwas Aceton, F. 133°), in der wahrscheinlich das Pyridinderivat XIV vorliegt (vgl. dazu Kon u. Nanji, C. **1933**. I. 591). (J. chem. Soc. London **1933**. 811—15. Juli.) Ostertag.

John W. Baker und **Harold Burton**, *Synthese von Substanzen, die den Abbauprodukten der Gallensäuren analog sind.* III. *Die versuchte Anwendung von Diallyl als Mittel zur Einführung der bei der Synthese der Säure $C_{13}H_{20}O_6$ notwendigen Seitenkette.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. versuchten, die Seitenkette VI in geeignete Cyclopentanoncarbonsäureester durch Grignardsche Rk. mit einem ungesätt. Bromid VII u. nachfolgende oxydative Spaltung der Doppelbindung einzuführen. Als Bromid wurde Diallylmonohydrobromid angewandt, dessen Konst. (V) sich aus der des entsprechenden Jodids (Griner, Ann. Chim. **26** [1892]. 331) ergibt. Diallyl gibt mit <1 Mol. HBr in Eg. ein Gemisch aus 47% Mono- u. 53% Dihydrobromid, die sich leicht durch Dest. trennen lassen. Das Monohydrobromid wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Mg u. 2-Methylcyclopentanon-2,3-dicarbonsäureester kondensiert; die Prodd. wurden ohne weitere Reinigung ozonisiert u. mit k. alkal. H_2O_2-Lsg. weiteroxydiert, es konnte aber weder der ungesätt. Ester VIII noch die gesuchte Säure IX isoliert werden. Bei der Zers. der Ozonide trat neben dem erwarteten CH_2O Acetaldehyd auf; dies führte zu einer erneuten Unters. von Diallyl u. Diallylmonohydrobromid. Bei der Ozonspaltung von Diallyl erhielten Vff. neben CH_2O u. Succindialdehyd (Harries u. Türk, Liebigs Ann. Chem. **343** [1905]. 360) auch etwas Acetaldehyd; dies deutet auf die Ggw. geringer Mengen der KW-stoffe II u. III, die auch die öfters beobachtete Bldg. von $CH_3 \cdot CO_2H$ bei der Oxydation von Diallyl erklären würde. Bei der Oxydation der nichtflüchtigen Rk.-Prodd. mit H_2O_2 erhält man fast reine Bernsteinsäure, keine Malonsäure u. nur eine Spur Oxalsäure. II u. III können also nur in geringen Mengen im Diallyl vorhanden sein. Ozonspaltung des Monohydrobromids liefert neben CH_2O etwas Acetaldehyd u. einen zu Tränen reizenden Bromaldehyd, der bei der Dest., auch im Vakuum, HBr abspaltet u. deshalb nicht rein erhalten wurde. Verss. zur Darst. krystalliner, Br-haltiger Prodd. waren erfolglos. Bei der Oxydation der nichtflüchtigen Ozonspaltungsprodd. mit H_2O_2 entstanden geringe Mengen Bernsteinsäure u. eine Spur Oxalsäure. Als Acetaldehyd liefernde Substanz kommt wahrscheinlich IV in Frage; der Rest des Mol. müßte in β-Brombutyraldehyd übergehen. Beim Vers. zur Synthese dieses Aldehyds aus Crotonaldehyd u. HBr entstand das Trimere. Da dieses bei den Ozonisierungsverss. auch nicht spurenweise auftritt, kann IV nur in geringer Menge vorliegen. Diallyl besteht also tatsächlich überwiegend aus I, das Monohydrobromid überwiegend aus V. — Die Einführung der

Seitenkette VI in Cyclopentanoncarbonsäureester läßt sich vielleicht durch Einw. von V auf Na-Cyclopentanoncarbonsäureester, Ringspaltung zum α-Alkyladipinsäureester u. neuen Ringschluß mit Hilfe der Dieckmannschen Rk. u. nachfolgende Oxydation an der Doppelbindung bewirken (vgl. Darst. von 5-Alkylcyclopentanon-2-carbonsäureestern, Bouveault u. Locquin, Bull. Soc. chim. France **3** [1908], 442); durch Kondensation von V mit Na-Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester u. Ringspaltung wurde eine geringe Menge eines Esters erhalten, in dem anscheinend α-[α-Methyl-α-pentenyl]-adipinsäureester vorliegt.

I $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ II $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$

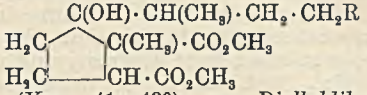
III $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ IV $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$

V $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ VI $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

VII $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CR_2$

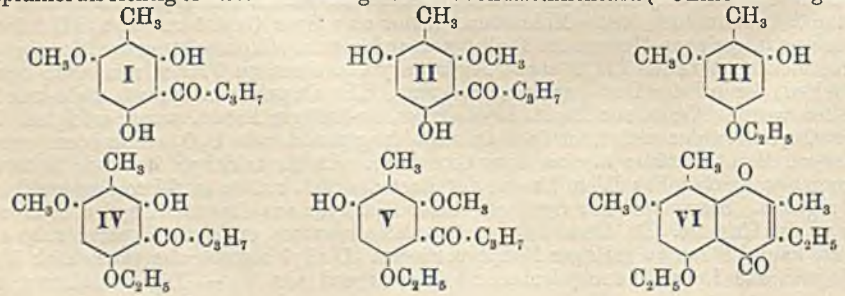
VIII (R = $CH:CH_2$)

IX (R = CO_2H)



Diallylmonohydrobromid, $C_6H_{11}Br$ (Kp.$_{13}$ 41—43°) u. *Diallyldihydrobromid*, $C_6H_{12}Br_2$ (Kp.$_5$ 82—84°), aus Diallyl u. HBr in Eg. bei gewöhnlicher Temp. Ozonspaltung von Diallyl u. Diallylmonohydrobromid s. Original. — *Trimerer β-Brombutyraldehyd*, $(C_4H_7OBr)_3$, aus Crotonaldehyd u. HBr in Eg. Nadeln aus Lg. bei 0°, F. 98°. — *Cyclopentanon-2,3-dicarbonsäuredimethylester*, $C_9H_{12}O_5$, aus Butantricarbonsäuretrimethylester nach dem von Kay u. Perkin (J. chem. Soc. London **89** [1906]. 1642) zur Darst. des Äthylesters benutzten Verf. Kp.$_{15}$ 162°; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_5N_3$, F. 188—189°, aus CH_3OH. Der Ester gibt bei der Methylierung *2-Methylcyclopentanon-2,3-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{10}H_{14}O_5$, Kp.$_1$ 146°, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}O_5N_3$, F. 234° (Zers.). *Butantricarbonsäuretrimethylester*, $C_{10}H_{16}O_6$, Kp.$_{16}$ 168°. Der Methylcyclopentanondicarbonsäureester wird bei der Umsetzung mit Mg u. V größtenteils unverändert zurückgewonnen; er gibt beim Kochen mit konz. HCl *Pentan-α,γ,δ-tricarbonsäure*, F. 177°. (J. chem. Soc. London **1933**. 815—18. Juli. Leeds, Univ.) Ostertag.

Alexander Robertson und **William F. Sandrock**, *Bestandteile von Filix mas. I. Aspidinol.* Die chem. Natur der verschiedenen Bestandteile des Wurmfarns ist noch unklar. Dem von Boehm (1897) aufgefundenen einfachsten phenol. Bestandteil, *Aspidinol*, wird die Konst.-Formel I zugeschrieben. Karrer u. Widmer (C. **1920**. III. 378) haben durch Kondensation von Methylphloroglucin-β-methyläther mit Butyronitril die beiden Ketone I u. II erhalten, deren eines mit Aspidinol ident. war. Vff. haben diese Kondensation wiederholt u. gefunden, daß fast ausschließlich Aspidinol u. nur eine Spur Pseudoaspidinol entsteht. Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß Aspidinol wirklich Formel I besitzt: Ersetzt man bei obiger Kondensation das Butyronitril durch Acetonitril, so bildet sich nur 2,6-Dioxy-4-methoxy-3-methylacetophenon (unveröffentlicht); Curd u. Robertson (C. **1933**. I. 3722) haben aus Methylphloroglucin-α-dimethyläther u. Acetonitril ebenfalls nur das o-Oxyketon erhalten; Aspidinol ist in verd. Soda fast unl. Vff. haben die Richtigkeit der Formel durch folgende Synthese bewiesen: Vom 2,6-Dinitro-p-kresol aus dargestellte Verb. III wurde mit Butyronitril kondensiert u. lieferte hauptsächlich das Keton IV, daneben wenig des Isomeren V. IV gab eine $FeCl_3$-Rk., ließ sich durch energ. Acetylierung zum Chromon VI cyclisieren u. war ident. mit dem *Aspidinolmonoäthyläther*, womit Formel I für Aspidinol als richtig erwiesen ist. Einige Proben von natürlichem I (Boehmsche Original-



präparate) wurden mit dem synthet. Prod. identifiziert. — Da obige Chromonsynthese zuerst erhebliche Schwierigkeiten bereitete, haben Vff. noch einige derartige Synthesen durchgeführt.

Versuche. *2,6-Dinitro-4-äthoxytoluol*, $C_9H_{10}O_5N_2$. Aus 2,6-Dinitro-p-kresol (l. c.), C_2H_5J u. K_2CO_3 in sd. Aceton (6 Stdn.). Aus PAe. hellgelbe Prismen, aus wss. A. strohgelbe Blättchen, F. 108—109°. — *6-Nitro-4-äthoxy-o-toluidin*, $C_9H_{12}O_3N_2$. 1. Voriges in A. allmählich mit HCl-gesätt. alkoh. $SnCl_2$-Lsg. versetzt, 2 Stdn. erhitzt, A. abdest., W. zugegeben, Sn-Salz mit KOH zers. 2. In w. A. mit NH_4OH u. H_2S. Aus PAe. erst orangene Nadeln, dann Platten, F. 89—90°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$, aus wss. A. Nadeln, F. 192—193°. — *6-Nitro-4-äthoxy-o-kresol*, $C_9H_{11}O_4N$. Voriges in verd. H_2SO_4 bei unter 0° diazotiert, Lsg. allmählich in sd. 20%ig. H_2SO_4 eingetragen. Aus PAe. gelbe Nadelbüschel, F. 117—118°. — *2-Nitro-4,6-diäthoxytoluol*, $C_{11}H_{15}O_4N$. Aus vorigem mit C_2H_5J u. K_2CO_3 in sd. Aceton. Aus wss. A. gelbe Prismen, F. 103°. — *4,6-Diäthoxy-o-toluidin*. Voriges in 50%ig. A. mit Na_2S 7 Stdn. gekocht, mit W. verd., ausgeäthert, fl. Amin in das *Sulfat*, aus W. Nadeln, übergeführt. *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{19}O_3N$, aus verd. A., dann PAe.-Essigester Nadeln, F. 134—135°. — *Methylphloroglucin-α-diäthyläther*, $C_{11}H_{16}O_3$. Voriges Sulfat in verd. H_2SO_4 diazotiert, Filtrat in sd. 18%ig. H_2SO_4 eingetragen, ausgeäthert, im Vakuum dest. Aus PAe. seidige Nadeln, F. 64 bis 65°. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. — *2-Oxy-4,6-diäthoxy-3-methylbutyrophenon*, $C_{15}H_{22}O_4$. Vorigen, Butyronitril u. $ZnCl_2$ in Ä. mit HCl behandelt, nach 36 Stdn. isoliertes Ketimidgemisch mit W. gekocht, Prod. mit k. 1%ig. NaOH 4 Stdn. extrahiert, mit W. gewaschen. Aus PAe. Platten, F. 103,5—104,5°. Mit alkoh. $FeCl_3$ braun. Mit Acetanhydrid-Pyridin das *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{24}O_5$, aus Lg. Prismen, F. 82—83°. — *4-Oxy-2,6-diäthoxy-3-methylbutyrophenon*, $C_{15}H_{22}O_4$. Aus dem NaOH-Extrakt mit Säure; Nd. mit Sodalsg. verrieben. Aus verd. A. (Kohle), dann PAe. Nadelbüschel, F. 68°. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. — *5,7-Diäthoxy-2,8-dimethyl-3-äthylchromon*, $C_{17}H_{22}O_4$. Vorvoriges mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 16 Stdn. auf 230—240° erhitzt, in W. gegossen, später ausgeäthert. Aus Lg., A. (Kohle), PAe. Blättchen, F. 140—141°. H_2SO_4-Lsg. hellgelb, schwach grün fluorescierend.

2-Nitro-6-methoxy-4-äthoxytoluol, $C_{10}H_{13}O_4N$. Aus 6-Nitro-4-äthoxy-o-kresol mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 15%ig. KOH. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 89—90°. — *6-Methoxy-4-äthoxy-o-toluidin*. Aus vorigem wie oben als *Sulfat*. *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{17}O_3N$, aus verd. A. Nadeln, F. 132—133°. — *6-Methoxy-4-äthoxy-o-kresol* (III), $C_{10}H_{14}O_3$, H_2O. Aus vorigem wie oben. Aus feuchtem PAe. Nadelbüschel, F. 52°, nach Vakuumsublimation wasserfrei, F. 59—60°. — *2-Oxy-4-methoxy-6-äthoxy-3-methylbutyrophenon* (IV), $C_{14}H_{20}O_4$. Aus III u. Butyronitril wie oben. Aus PAe. Platten, F. 114—115°. *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{22}O_5$, aus PAe. Prismen, F. 72—73°. — *4-Oxy-2-methoxy-6-äthoxy-3-methylbutyrophenon* (V), $C_{14}H_{20}O_4$. Aus dem alkal. Auszug von IV. Aus PAe. Nadeln, F. 59°. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. — *7-Methoxy-5-äthoxy-2,8-dimethyl-3-äthylchromon* (VI), $C_{16}H_{20}O_4$. Aus IV wie oben. Aus verd. A. (Kohle), dann Lg. Nadelbüschel, F. 132—133°. — *Aspidinol* (I). Aus Methylphloroglucin-β-methyläther, Butyronitril, $ZnCl_2$ u. HCl in Ä. wie oben; Rohprod. 9 Stdn. mit 10%ig. Sodalsg. behandelt. Aus Xylol, dann Bzl. hellgelbe Nadeln, dann Platten, F. 143°, E. 139—140°, im Hochvakuum sublimierbar. *Diacetylderiv.*, $C_{16}H_{20}O_6$, aus Lg. Prismen, F. 68°. Mit C_2H_5J u. K_2CO_3 in sd. Aceton der *Monoäthyläther*, ident. mit IV. — *Methylphlorbutyrophenon*. Nach Karrer (C. **1920**. I. 420); wss. Lsg. des rohen Ketimids mit NH_4OH neutralisiert u. erhitzt. — *2-Oxy-4,6-dimethoxy-3-methylbutyrophenon*, $C_{13}H_{18}O_4$. Aus vorigem oder Phlorbutyrophenon (C. **1931**. II. 853) mit CH_3J u. K_2CO_3 in sd. Aceton (5—8 Stdn.). Aus Lg. oder A. Nadeln, F. 111—112°. Mit alkoh. $FeCl_3$ rotbraun. *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{20}O_5$, aus Lg. dicke Prismen, F. 61—62°. — *5,7-Dimethoxy-2,8-dimethyl-3-äthylchromon*, $C_{15}H_{18}O_4$. Aus vorigem wie oben bei 200—210°. Aus A. (Kohle), dann PAe. Platten, F. 171—172°. H_2SO_4-Lsg. hellgelb, schwach grün fluorescierend. — Wasserfreies Methylphlorbutyrophenon wurde mit äth. CH_2N_2 bei 0° behandelt, Rohprod. mit 10%ig. Sodalsg. verrieben u. in h. 50%ig. A. gel. Beim Erkalten obiger 4,6-Dimethyläther; aus der Mutterlauge mit W. I. (J. chem. Soc. London **1933**. 819—23. Juli. London, Univ.) Lb.

Catherine M. Bridgham und **C. G. King**, *Die Zusammensetzung des Pektins aus dem Weißen der Citrone*. Das durch Extraktion mit W. u. Fällung mit A. u. etwas NaCl gewonnene Pektin aus dem weißen Anteil der Citronenschalen liefert bei der Hydrolyse mit 3%ig. H_2SO_4 *d-Galakturonsäure* (Brucinsalz, F. 180—183°), *l-Arabinose* (Osazon, F. 160°), *d-Galaktose* (Osazon, F. 195°; Überführung in Schleimsäure) u. *Methanol*. Auf 1 Mol. Arabinose u. 1 Mol. Galaktose kommen 4 Moll. Galakturonsäure. Aus den

CH_3O-Beststs. ist zu schließen, daß die Galakturonsäurereste hauptsächlich als Methylester vorliegen. Die Zus. stimmt weitgehend mit der bei anderen Pektinen gefundenen überein. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3319—22. Aug. 1933. Univ. of Pittsburgh [Penns.].) Ostertag.

Johannes Peter Becker und **Siegfried Freytag**, *Umwandlungen einiger biologisch wichtiger Stoffe durch Röntgenstrahlen.* Durch Röntgenbestrahlung (7 cm Abstand, ungefiltert, Metwa-Metalixröhre, Röhrenstromstärke 7 Milliamp. u. 60 kV Effektivspannung, 18—30 Stdn. Bestrahlungsdauer) wird die Fluorescenzfähigkeit von *Eiereiweiß*, einem *Aminosäuregemisch* (*Alanin, Asparagin, Arginin, Cystin, Glutaminsäure, Glykokoll* u. *Tyrosin*) u. von *Histidin* gesteigert. Das Absorptionsspektrum von Histidin wird durch Röntgenstrahlen ähnlich wie nach Ultraviolettbestrahlung verändert. Ebenso entsteht durch die Röntgenbestrahlung ein physiolog. wirksamer Stoff (Darm erregend, Blutdruck senkend) aus Histidin, wie er schon als Folge der Ultraviolettbestrahlung beschrieben ist. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **231**. 26—32. 1932. Greifswald, Univ., pharmak. Inst.) Oppenheimer.

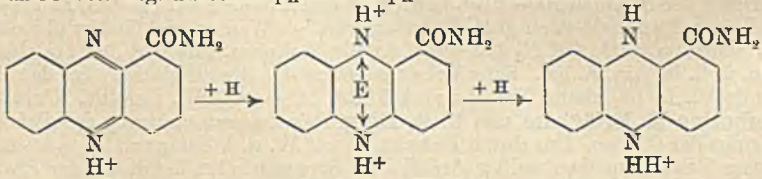
[russ.] **Boris Alexejewitsch Pawlow**, Lehrbuch der organischen Chemie. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (303 S.) Rbl. 3.75.

[russ.] **Alexander Wassiljewitsch Stepanow**, Lehrbuch der organischen Chemie. Für Biologen u. Mediziner. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Gos. med. isd. 1933. (351 S.) 4 Rbl.

E. Biochemie.

B. Elema, *Die Theorie der reversiblen zweistufigen Oxydation.* Es wird gezeigt, wie die vom Vf. früher entwickelte Theorie der zweistufigen Oxydation (C. **1932**. I. 1384) mit der Ansicht von Michaelis (C. **1932**. II. 3379) übereinstimmt. Die mathemat. Ableitung eignet sich nicht für ein kurzes Referat. (J. biol. Chemistry **100**. 149 bis 153. März 1933. Delft, Holland, Laboratory of Microbiology of the Technical University.) Schöberl.

B. Elema, *Oxydations-Reduktionspotentiale von Chlororaphin.* (Vgl. vorst. Ref.) Kögl u. Postowsky (C. **1930**. II. 748) hatten *Chlororaphin* (I) für eine chinhydronartige Mol.-Verb. von Phenazin-α-carbonamid (II) u. seiner Dihydroverb. angesehen. Vf. hatte bei Unterss. über das Redoxpotential von *Pyocyanin* (C. **1932**. I. 1384) vermutet, daß I als *Semichinon* (vgl. Michaelis, C. **1932**. I. 2473) u. nicht als *Merichinon* aufzufassen ist, während Kögl u. Tönnis (C. **1932**. II. 2972) vermuteten, daß in den grünen mineralsauren Lsgg. von I ein organ. Radikal (-Kation) vorliege. — Vf. sucht die Frage durch Best. des Redoxpotentials von I (Präparat von Kögl) zu entscheiden. Vers.-Anordnung wie Elema (l. c.); Reinigung des N_2 nach E. C. Kendall (C. **1931**. II. 1837); Beststs. bei 29,5°; Pufferlsgg. 0,1-n. Die Red. von I erfolgte mit kolloidalem Pd nach L. Michaelis u. H. Eagle (C. **1930**. II. 3607), zur Oxydation diente *Benzochinon* oder $Na_3Fe(CN)_6$. Bei der Red. von II bei $p_H = 1$ u. 0,01 geht die Farbe von hellgelb über gelbgrün, smaragdgrün, braungelb nach orangegelb (Dihydro-II), bei der Oxydation umgekehrt. Als Deutung der bei der Titration erhaltenen Ergebnisse ist es nur möglich, eine Zweistufenoxydation anzunehmen, wobei das grüne Halbreduzierte ein Semichinon (= I) ist. Eine Merichinonbldg. läßt sich aus den Kurven nicht entnehmen, da bei jeder der Oxydationsstufen je ein Elektron bewegt wird. Bei $p_H \leqq 1$ zeichnen sich die beiden Stufen klar ab, bei $p_H = 1—3$ tritt eine deutliche Überschneidung ein, bei $p_H \geqq 4$ ist keine Semichinonbldg. mehr zu entdecken. Das Ergebnis bestätigt die Annahme von Michaelis u. Hill (C. **1933**. II. 2002), daß Semichinone oder Phenazinderivv. grün sind. Entsprechend seinem Schema ist für II in wss. Lsg. zwischen $p_H = 0$ u. $p_H = 3$ zu formulieren:



Nun ist aber in *B. chlororaphis* (III)-Kulturen das p_H gewöhnlich höher, d. h. ein Milieu liegt vor, in dem keine Semichinonbldg. eintritt. Zur Bldg. von I muß das Redox-

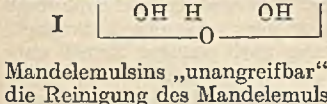
potential in der Kultur niedrig genug sein, damit Dihydro-II entsteht, das dann mit II das Semichinon bildet. Vf. konnte an *B. Pseudomonas pyocyanea Gessard*, das mit III verwandt ist, noch niedrigere Potentiale finden (Diss. Delft 1932, S. 71), so daß auch für III ein so niedriges Potential wahrscheinlich ist. Weiter spricht dafür, daß I ja nur in fester Form u. z. B. wss. Lsg. grün ist, in Campher dagegen (Kögl u. Postowsky, l. c.) braun ist. Die Semichinonform kommt aber nur im grünen Prod. vor. In den Kulturen tritt I in Krystallen auf, u. die eigentlichen Kulturen sind nicht grüngefärbt. Was für wss. Lsgg. von I gilt, braucht in organ. Milieu nicht zuzutreffen. Hierin sieht Vf. die Erklärung für die Bldg. von I in einem Milieu, das entsprechend seinen Befunden eigentlich für die Bldg. von I ungeeignet ist. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**([4]14). 569–83. 15/7. 1933. Delft, Lab. f. Mikrobiol. der Techn. Univ.) Reut.

Jahresbericht Wissenschaftliche Biologie. Bibliogr. Jahresreg. der Berichte über die wissenschaftl. Biologie. Hrsg. von Tibor Péterfi. Bd. 6. Bericht über d. J. 1931. Berlin: J. Springer 1933. (VIII, 561 S.) 4°. M. 98.—.

E_1. Enzymchemie.

Georg-Maria Schwab, Bruno Rosenfeld und **Louis Rudolph**, *Zur Frage des Kettencharakters der Katalasewirkung.* Im Hinblick auf die Radikalkettentheorie von Haber-Willstätter ist es wichtig, den angenommenen Kettencharakter überhaupt oder doch die unspezif. Natur der Kettenträger nachzuprüfen. Eine einfache Möglichkeit, wenigstens die Nichtspezifität der Kettenträger zu untersuchen, ist die Prüfung des Verh. als gleichartig angesehener Rkk. gegenüber denselben Hemmungskörpern. Vff. haben diese Methode auf den Vergleich der Wrkg. *tier. Katalase* mit *Autoxydationsrkk.* angewandt, da bei allen diesen Rkk. nach der Haber-Willstätterschen Theorie das kettenfortpflanzende Radikal (OH) ident. sein sollte. Als Hemmungskörper wurden Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Benzylalkohol, Mannit, Stilben, Resorcin, Hydrochinon angewandt. Die hemmende Wrkg. dieser Körper auf die katalat. Hydroperoxydspaltung wurde gleichzeitig zu der hemmenden Wrkg. auf andere Rkk., wie Photolyse des H_2O_2, Photopolymerisation des Vinylacetats, Autoxydation von Sulfit u. Benzaldehyd in Beziehung gesetzt. Mit der Photolyse des Hydroperoxyds steht die Reihe bei der Katalase der Richtung nach in Übereinstimmung, jedoch ist die Hemmung durch primäre Alkohole, besonders Benzylalkohol, bei der Photolyse größenordnungsmäßig stärker. Gegenüber der Polymerisation des Vinylacetats im Licht u. der Autoxydation des Sulfits, die untereinander ungefähr übereinstimmen, fällt Resorcin durch seine starke Hemmung der Katalase heraus. Dasselbe gilt beim Vergleich mit Benzaldehyd. Angesichts der deutlichen Unterschiede in den angestellten Verss. können die Hemmungskörper *nicht an einem ident.* Kettenträger angreifen. Es besteht die Möglichkeit, daß der Verlauf der Kettenrk. spezif. u. durch den Mechanismus ihrer Auslsg. bedingt ist, was im Hinblick auf die *Spezifität von Enzymrkk.* von Wichtigkeit ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 661 bis 664. 3/5. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) Weidenhagen.

B. Helferich und **O. Lang**, *Über Emulsin.* XI. (X. vgl. C. **1933**. I. 2706.) In der vorliegenden Arbeit wurde das *3-Methylätherphenol-β-d-glucosid* (I) auf seine Spaltbarkeit durch Mandelemulsin geprüft. Auch bei hoher Fermentkonz. u. langer Versuchsdauer wurde keine Spaltung verursacht. Die Methylierung des 3-Hydroxyls macht also β-d-Glucoside für die β-Glucosidase des Mandelemulsins „unangreifbar". Gleichzeitig wurde die Frage geprüft, welchen Einfluß die Reinigung des Mandelemulsins nach der Silbermethode (C. **1932**. II. 2978) auf die diastat. Wrkg. des Emulsins hat. Dabei konnte keinerlei diastat. Wrkg. mehr nachgewiesen werden, während das Ausgangsmaterial, das Rohemulsin, Stärke zu spalten imstande war. Die präparative Herst. des 3-Methylphenol-β-d-glucosids geschah durch Schmelzen der β-Tetracetyl-3-methyl-d-glucose (1 Mol.) mit Phenol (4 Moll.) unter Zusatz von p-Toluolsulfosäure. Ausbeute: 35% der Theorie. Zur Gewinnung des acetylfreien Glucosids wurde das Acetat in Acetonlsg. durch NaOH bei Zimmertemp. verseift. Ausbeute: 63% der Theorie. $[\alpha]_D^{21}$ des Acetats in Chlf. = —37,6°, $[\alpha]_D^{24}$ des Glucosids in W. = —59,0°. F. des Acetats = 144—145° (korr.); F. des Glucosids = 148,5—150°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 123—26. 13/4. 1933. Leipzig, Univ., Chem. Lab.) Weidenhagen.



I

Andrew Hunter und **Joseph A. Morrell**, *Untersuchungen über die Arginase.*

I. *Die Beziehung zwischen Enzymaktivität und p_H.* Der meßbare Wirksamkeitsbereich der Arginase liegt zwischen p_H = 4,8—11,5. Das Maximum der Aktivität ist in der Nähe von p_H = 9,8. Im alkal. Bereich erleidet das Enzym, auch in Ggw. von Substrat, rasch steigende Zerstörung. Vff. schließen aus ihren p_H-Aktivitätskurven, daß die Aktivität mit der Ionisation des Enzyms auftritt u. steigt wie bei einer mehrwertigen Säure. Hieraus folgt auch, daß jede Dissoziationsgruppe in gleicher Weise katalyt. wirksam ist. (Quart. J. exp. Physiol. **23**. 89—117. 10/8. 1933.) Nord.

Andrew Hunter und **James A. Dauphinee**, *Untersuchungen über die Arginase.* II. *Einfluß der p_H auf die Stabilität des Enzyms.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus bei verschiedenem p_H ausgeführten Messungen folgt, daß bei 20 oder 37° u. in Abwesenheit des Substrats die Stabilität der Arginase zwischen p_H = 6,6—7,8 am größten ist. Unter einer p_H von 4,0 u. oberhalb von p_H = 12,0 wird das Enzym bei 37° in 10 Min. prakt. vollständig inaktiviert. (Quart. J. exp. Physiol. **23**. 119—26. 10/8. 1933.) Nord.

R. Takahashi, *Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des Pneumokokkenempyemeiters.* VI. Mitt. *Über glykolytisches Ferment.* Vf. konnte feststellen, daß im Eiter des Pneumokokkenempyems glykolyt. Ferment vorkommt. (Orient. J. Diseases Infants **13**. 32. März 1933. Kyoto, Univ. [Auszug: dtsch.].) Nord.

Richard Willstätter und **Margarete Rohdewald**, *Über pankreatisches Desmotrypsin.* II. *Zur Kenntnis zellgebundener Enzyme der Gewebe und Drüsen.* (I. vgl. C. **1933**. I. 69.) Bei mehrfacher Behandlung der vorsichtig getrockneten Pankreasdrüse von Tieren verschiedener Arten mit Glycerin bleiben die Gewebsreste enzymhaltig. Der unl. Anteil „Desmotrypsin" beträgt zwischen 20 u. 30% der ganzen Enzymmenge. Er ist begleitet von Desmopeptidasen. Das Mengenverhältnis des Enzyms zu den Begleitstoffen ändert sich ständig beim Behandeln des Drüsenmaterials mit Glycerin. Besonders bei kurzer Glycerinbehandlung im Anfang fällt die Ausbeute an Desmoenzym in den Organresten höher aus als bei langdauernden ersten Behandlungen. Es scheint, daß es schwerer l. Anteile des Trypsins gibt, die in der Lsg. der Begleitstoffe in Glycerin leichter als in reinem Glycerin in Lsg. gehen. Aber die Glycerinlöslichkeit des Trypsins ist nicht nur durch seine Begleitstoffe bedingt. Die aus den Glycerinauszügen gefällten u. auch die glycerinunl. Fraktionen des Trypsins zeigen bedeutende Löslichkeitsunterschiede. Das Trypsin läßt sich auch mit W. in einen l. u. unl. Anteil fraktionieren, doch dürfte die Verwendung von Glycerin dem natürlichen Zustande näher kommen, besonders durch die Unterdrückung autolyt. Vorgänge. Das Desmotrypsin liegt in vollkommen inakt. Zustande vor, es verwandelt sich beim Stehen in Glycerinsuspension langsam in akt., schließlich vollakt. Enzym, das teils in Lsg. geht, teil ungel. bleibt. Es bedarf also nicht zusätzlicher Kinase. Durch den Übergang in den akt. Zustand werden die Bedingungen für eine Umwandlung von Desmo- in Lyotrypsin geschaffen. Der Komplex Trypsin-Proenterokinase geht in Trypsinkinase über, so daß Behandlung mit weiterer Kinase keine Wirkungssteigerung mehr ergibt. Das Desmotrypsin ist nicht einheitlich. Es ist bei 0° zu einem beträchtlichen Teile l. in annähernd neutralen Elektrolytlsgg., z. B. Citrat u. Acetat, ferner in Na_2CO_3 u. HCl. Die in Salzen l. Fraktion α ist auch in Soda u. in Säure l. Die nach vollständigem Abtrennen des salzlöslichen Enzyms übrigbleibende Fraktion β ist nur in verd. Soda sowie HCl l. Desmotrypsin zeigt das Lösungsverh. u. die bekannten Farbrkk. der Proteine. Das aus der Sodalsg. durch Ansäuern gefällte Desmoenzym gibt mit Millons Reagens einen dunkelroten Nd., mit Sulfosalicylsäure u. Ferrocyanwasserstoffsäure starke Flockung. Das aus dem Desmotrypsin durch Autolyse gewonnene Lyoenzym zeigt dagegen nur sehr schwache Eiweißrkk. Hiernach ist in den Trypsinpräparaten der Größenordnung nach weniger Eiweiß enthalten als in den Krystallisationen von Northrop u. Kunitz, die von diesen als von Protein unabtrennbares Trypsin betrachtet werden. Die großen Proteingehh. dieser Krystallisate kommen durch Assoziationen des Enzyms, aus einer akt. Gruppe u. dem notwendigen kolloiden Träger noch unbekannter Art bestehend, mit verschiedenen hochmolekularen Stoffen, z. B. Proteinen, zustande. Die Analyse von Desmo- u. Lyotrypsin erfolgte durch alkoh.-alkalimetr. Messung der Caseinspaltung. Die Inkonstanz der Menge-Umsatzbeziehung machte es für die genaue Best. erforderlich, für jedes gegebene Einzelpräparat die besondere Menge-Umsatzkurve aufzustellen. Für die präparative Darst. des Desmotrypsins aus Pankreas ist es wichtig, zur Abtrennung eines Extrakts von den Organresten die Glycerinsuspension stark abzukühlen, ehe sie mit dem doppelten Volumen H_2O von 0° verd. wird. Gegenüber der früheren Mitt. (C. **1933**. I. 69) hat sich ergeben, daß Desmo p e p s i n zum Unterschied von T r y p s i n weder durch neutrale Elektrolyte, wie Citrat, noch durch Na_2CO_3 oder HCl quantitativ aufgel. wird. Ein

Teil des Desmoenzyms, der nur nach verschiedenen Methoden der Proteolyse in Lsg. gebracht werden kann, bleibt in den Gewebsresten zurück. Zur Vermeidung von Fehlern bei der Pepsinbest. soll nicht schwächer sauer als bei $p_H = 2{,}0$—$2{,}2$ gearbeitet werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218**. 77—94. 23/6. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) Weidenhagen.

T. H. Milroy, Florence J. R. Beattie und **W. F. Lyle**, *Störungen des Enzymsystems der Muskelglykolyse.* Fermentauszüge aus totenstarrem Kaninchenmuskel bewirken in erster Linie Esterifizierung, dagegen nur unbedeutende Milchsäureentstehung. Das Hinzufügen von Adenosintriphosphat stellt die n. Glykolyse wieder her. Auszüge aus „Monojodacetat"-Muskel bewirken fast ausschließlich Esterifizierung, welche durch das vorerwähnte Nucleotid gesteigert werden kann, ohne die Glykolyse in Gang zu setzen. Inakt. Frischmuskelextrakte werden durch zugesetztes Nucleotid aktiviert, u. bei gleichzeitiger Esterifizierung ist auch die Milchsäureproduktion n. Durch ausgedehnte Dialyse inaktivierte Muskelauszüge benötigen Mg-Ionen. Die Co-Enzymwirksamkeit von gekochtem Frischmuskelauszug entspricht der extrahierten Adenosintriphosphatmenge. Die angewandten Methoden waren die folgenden: 1. Enteiweißung u. Säureextraktion. Ein Teil Muskelhachée wurde mit grobem Quarzsand vermischt, mit 3 Teilen 5%ig. Trichloressigsäure extrahiert, filtriert u. neutralisiert. 2. P-Best. nach Fiske u. Subbarow. 3. Milchsäurebest. nach Friedemann, Cotonio u. Shaffer. 4. Adenosintriphosphat nach Fiske u. Subbarow. Einzelheiten im Original. (Quart. J. exp. Physiol. **23**. 55—81. 10/8. 1933.) Nord.

K. Linderstrøm-Lang und **Heinz Holter**, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* IV. **K. Linderstrøm-Lang**, *Der Peptidasegehalt einiger mariner Invertebraten.* (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **19**. Nr. 13. 13 Seiten. 1933. — C. **1933**. I. 2961.) Weidenh.

K. Linderstrøm-Lang und **Heinz Holter**, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* V. *Eine Mikromethode für die Bestimmung von Zuckern.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Best. von Glucose u. Maltose mit alkal. Jodlsg. in der verbesserten Form von Auerbach u. Bodländer mit Carbonat-Bicarbonatpuffer vom $p_H = 10$ wurde als Mikromethode ausgebildet, deren Ausführung im Original eingehend beschrieben u. durch Abbildung der benutzten Apparatur erläutert ist. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **19**. Nr. 14. 12 Seiten. 1933.) Weidenhagen.

K. Linderstrøm-Lang und **Heinz Holter**, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* VI. *Eine Mikroammoniakbestimmung.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Methode ist eine Dest.-Methode, bei der das NH_3 in der Vorlage durch Titration bestimmt wird. Die größten Ammoniakmengen, die sich vorteilhafterweise mit dem neuen Verf. bestimmen lassen, sind 2×10^{-6} Mol. oder $2{,}8 \times 10^{-2}$ mg N, die Grenze nach unten liegt bei etwa $0{,}0135 \times 10^{-6}$ Mol. NH_3. Die Genauigkeit liegt bei etwa 10^{-9} Mol. NH_3 oder $1{,}4 \times 10^{-5}$ mg N (größte Abweichung zwischen individuellen Beistst.). Der dem Mittelwert anhaftende Fehler ist bedeutend geringer. Die Ausführung der Best. u. die benötigte Apparatur sind im Original eingehend beschrieben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 5—12. 7/9. 1933. Kopenhagen, Carlsberg Lab.) Weidenhagen.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

U. N. Chatterjee, *Untersuchungen über den Einfluß von Phosphaten auf die Atmung grüner Blätter.* 1. *Eugenia Jambolana*, 2. *Allium tuberosum.* Sowohl Zuckerinjektionen als auch Injektionen von Phosphaten erhöhen die CO_2-Abgabe der Blätter, am meisten aber Injektionen beider Stoffe zusammen. Der Effekt ist anfänglich am stärksten u. nimmt mit der Zeit ab. Injektion von Phosphat in Hungerblättern bewirkt nur geringe Schwankungen der CO_2-Menge. Nach Phosphatinjektion verwerten die Blätter mehr Zucker als vorher. Das Phosphat wirkt durch seine Bedeutung als Hexosephosphat: sein Einfluß ist bei geringen vorhandenen Zuckermengen nur gering. (Bull. Acad. Sci. Agra. Oudh. Allahabad. **2**. 179—92. Febr. 1933. Botany Departement, University of Allahabad.) Linser.

Friedel von Hofe, *Permeabilitätsuntersuchungen an Psalliota Campestris.* An *Psalliota campestris* wurden nach der Turgorverkürzungsmethode, die näher beschrieben ist, also an unplasmolysierten Zellen Permeabilitätsbestimmungen gemacht, nachdem durch besondere Vers. der Dehnungsmechanismus von *Psalliota* u. seine Abhängigkeit von äußeren Faktoren untersucht worden ist. Auch bei *Psalliota* besteht kein durchgehender Parallelismus zwischen Permeabilität u. Molekülgröße einerseits oder Ätherlöslichkeit anderseits. An „indifferenten" Stoffen zeigte sich, daß die Porenweite gering ist, da bereits Malonamid (Vol. 104) die Grenze erreicht. Infolge dieser

Engporigkeit spielen an *Psalliota* die Löslichkeitseigenschaften des permeierenden Stoffes eine noch größere Rolle als bei *Rhoeo*. Lipoidlösliche Stoffe, deren Molekül größer ist als das des Malonamids, vermögen noch zu permeieren, doch ist ein Einfluß der Molekülgröße auch hier noch zu beobachten. Harnstoff, Methyl- u. Thioharnstoff lassen besondere Verhältnisse erkennen. Es liegt wahrscheinlich adsorptive Bindung vor, die das Permeiervermögen nicht auf osmotischem Wege erfassen läßt. Die Ergebnisse stehen mit der Lipoidtheorie ebenso im Einklang wie mit der Adsorptionstheorie. Grundsätzlich verhält sich *Psalliota* ebenso wie *Beggiatoa*, *Rhoeo* u. wie Blutkörperchen. (Z. wiss. Biol., Abt. E, Planta Arch. wiss. Bot. **20**. 354—90. 3/8. 1933. Jena, Botan. Inst., Univ.) Linser.

Ferd. Herčik, *Polonium und die Treffertheorie bei Bakterien*. Durch Anwendung der von verschiedenen Autoren entwickelten Treffertheorie auf die Bestrahlung von Bac. prodigiosus durch die α-Strahlen eines Poloniumpräparates ergibt sich, daß nur die Hälfte des Bakterienleibes strahlenempfindlich ist, derart, daß das Auftreffen eines α-Teilchens auf diesen Bezirk tödlich wirkt, während bei beliebigem Auftreffen erst zwei α-Teilchen zum Tode führen. (Strahlentherapie **47**. 374—79. 7/6. 1933. Brünn, Radiol. Station d. Masaryk-Univ.) Zeise.

H. Bechhold und **M. Schlesinger**, *Die Adsorption des Bakteriophagen an Kieselsäurepräparate*. (Vgl. C. **1932**. I. 2057.) Durch *Kieselsäuregel* oder stärker durch *AgCl-Kieselsäuregel* (*Silargel*) werden Bakteriophagen adsorbiert, wenn die Verdd. mit sauren Pufferlsgg. hergestellt sind. Bei alkal. Rk. (p_H = 8,2) tritt der adsorbierte Phage fast quantitativ wieder aus. In unverd. Phagenbouillon oder bei nur schwach saurer Rk. in Verdd. mit Bouillon erfolgt keine Adsorption, die aber bei Zusatz des gleichen Vol. Pufferlsg. einsetzt. Offenbar handelt es sich hierbei um gewisse Änderungen des Lsg.- oder Dispersionszustandes des Phagen bei Verd. der Bouillon durch eine Salzlsg., nicht um einfache Adsorptionsverdrängung. Durch quantitative Verfolgung der Adsorption nach wiederholten Verdd. des Adsorbens mit adsorbierten Phagen mit frischen Pufferlsgg. ließ sich erkennen, daß es sich um echte reversible, rasch von beiden Seiten sich einstellende Adsorptionsgleichgewichte handelt. Im Bereich von $6{,}3 \cdot 10^4$ bis $10 \cdot 10^8$ Bakteriophagenteilchen pro ccm ist die adsorbierte Menge der Gleichgewichtskonz. proportional. Der lineare Verlauf der Adsorptionskurve wird mit den extrem niedrigen „molaren" Konzz. (10^{-13} bis 10^{-16}) der Bakteriophagenlsgg. erklärt. (Kolloid-Z. **57**. 180—83. 1931. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) Opp.

S. L. Cummins und **Cicely Weatherall**, *Die Wirkungen kolloider Kieselsäure auf experimentelle Tuberkulose bei Meerschweinchen*. Vorliegende Verss. bestätigen die von Gye u. Kettle (vgl. C. **1923**. III. 1107), daß Zusatz von gel. SiO_2 zu Tuberkelbazillen bei Impfung in den ersten Tagen nach der Einspritzung zu stärkerem lokalem Wachstum der Bazillen führt. Die Wrkg. der gel. SiO_2 scheint in einer lokalen, vorübergehenden Reizung zu bestehen; eine Neigung zur weiteren Bazillenaussaat wird anscheinend durch Bindegewebsbldg. ausgeglichen. Dies entspricht der Erfahrung, daß Tuberkulosesterblichkeit in den Steinstaubindustrien im späteren mittleren Alter u. nach mehrjähriger Staubeinatmung am größten ist. (J. of Hyg. **33**. 295—306. August 1933. Cardiff, Welsh National School of Med.) Groszfeld.

Gottfried Pyl, *Die Bedeutung der kolloidalen Träger für die Beständigkeit des Virus der Maul- und Klauenseuche*. Haltbarkeitsproben mit dem Virus der Maul- u. Klauenseuche ergaben, daß im gesamten p_H-Bereich 2 Optima, bei 3,0 u. bei 7,6, vorhanden sind. Es gelang nicht, mit Sicherheit den isoelektr. Punkt durch Elektrophorese zu bestimmen; der ermittelte Wert (p_H = 3,5—3,9), der mit einem unspezif. Flockungsoptimum zusammenfällt, ist wohl nicht derjenige des Erregers, dessen isoelektr. Punkt mehr im p_H-Bereich der minimalen Haltbarkeit zu suchen ist. Das Virus kann in alkal. Lsg. ohne Wirkungsverlust angesäuert werden, jedoch geht bei nachträglich hergestellter alkal. Rk. die Virulenz verloren. Die Gesamtheit der Beobachtungen führt Vf. zur Annahme, daß der Erreger enzymartig an kolloidale Träger gebunden ist, u. zwar bei saurer Rk. an ein anderes Koll. als bei alkal. Rk. Bei wiederholtem Trägerwechsel kann die Infektiosität verloren gehen. Entsprechend dem Ampholytcharakter ist das Virus wahrscheinlich ein Eiweißkörper. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218**. 249—62. 17/7. 1933. Insel Riems, Staatl. Forschungsanstalt.) Schnitzer.

M. S. Newman und **R. J. Anderson**, *Über die Polysaccharide der Leprabazillen*. Das rohe Polysaccharid des Leprabacillus wurde in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das so entstandene Rohacetat ließ sich aus Methylalkohol in einen amorphen u. einen krystallinen Anteil trennen. Letzterer wurde als *Trehaloseoctaacetat*

vom F. 80° erkannt u. die *Trehalose* durch Verseifung daraus isoliert. Der amorphe Anteil wurde aus Methylalkohol mit A. wiederholt gefällt u. das spezif. Kohlehydrat erhalten. Es gab die rote Farbrk. der *Pentosen* u. reagierte mit Tuberkuloseantiserum noch in einer Verd. von 1:10000. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 1—4. 7/9. 1933. New Haven, Yale Univ.) SCHNITZER.

E_5. Tierphysiologie.

Gowland Hopkins, *Die chemische Organisation der lebenden Zelle.* Es wird auf die Bedeutung, die spezif. gebaute chem. Stoffe für den Ablauf der Körperfunktionen haben, hingewiesen u. der innere Zusammenhang zwischen den einzelnen Gattungen dieser Wirkstoffe (Hormone, Vitamine, Auxine) aufgezeigt. (Lancet **225**. 573—75. 9/9. 1933. Cambridge, Univ.) WADEHN.

St. Huszák, *Über den Ascorbinsäuregehalt der Corpora lutea.* Auf Grund chem. u. biolog. Unters. wird festgestellt, daß das Ovarialgewebe (Interstitium) an Vitamin C ziemlich arm ist (0,23—0,29 mg Ascorbinsäure pro g Gewebe), ebenso der Follikel mit seinem Epithel u. seinem Inhalte. So wie sich das Gewebe zum *Corpus luteum* heranbildet, steigt auch der Vitamingeh. (bis 1,5 mg Ascorbinsäure beim Schwein). Sobald das Organ involviert (*Corpora lut. rubra*), verschwindet auch das Vitamin (0,19 mg). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**. 275—77. 26/8. 1933. Szeged, Univ., Inst. Med. Chem.) SCHWAIBOLD.

Erich Fels, *Indicationen und Erfolgsaussichten der Sexualhormontherapie bei Frauen.* (Med. Welt **7**. 1283—85. 9/9. 1933. Breslau, Univ.-Frauenklin.) WADEHN.

George K. Smelser, *Die Beeinflussung der Brustdrüsen von Meerschweinchen durch Injektion von Sexualhormonen oder durch Ovarialimplantate und die daraus für das Problem des Sexualhormonantagonismus sich ergebenden Folgerungen.* Die Brustdrüsen weiblicher u. männlicher Meerschweinchen haben die gleiche Ansprechbarkeit gegenüber Östrin; sie sind nicht sexuell-dimorph. Ein Antagonismus zwischen den beiden Sexualhormonen besteht nicht. Die Injektion von Östrin u. die Injektion von Östrin + Testishormon haben bei Verwendung gleicher Dosen Östrin den gleichen Effekt auf die Brustdrüsen bei Männchen u. Weibchen. Ovarialimplantate haben bei n. Männchen keinen Effekt auf die Brustdrüsen, sie sezernieren also kein Östrin. Erst nach der Kastration kann das Ovarialimplantat seine Wirksamkeit entfalten. Es liegt auch hier kein direkter Antagonismus der Sexualhormone vor, sondern erst nach der Entfernung der Hoden werden für das Ovarimplantat ausreichende Mengen des in der Hypophyse produzierten Sexualhormons verfügbar u. können hier ihre gonadotrope Wirksamkeit entfalten. (Physiol. Zoöl. **6**. 396—449. Juli 1933. Chicago, Univ., Hull Zoölig. Lab.) WADEHN.

John C. Hirst, *Der Einfluß des weiblichen Sexualhormons auf die Blutgerinnung beim Neugeborenen.* Injektion von krystallisiertem Sexualhormon (Theelin) hatte eine geringe aber eindeutig meßbare Verkürzung der Blutungs- u. Blutgerinnungszeit beim Neugeborenen zur Folge. Progynon hatte eigenartigerweise einen gegensätzlichen Effekt. Abnorm hohe Blutungs- u. Blutgerinnungszeiten wurden durch Theelin zur Norm gebracht. Die Theelininjektionen führten zu einer Anschwellung der Brustdrüsen u. zu vaginalen Blutungen. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. **26**. 217—23. Aug. 1933. Philadelphia.) WADEHN.

K. J. Anselmino, L. Herold und **Fr. Hoffmann**, *Über die pankreatrope Wirkung von Hypophysenvorderlappenextrakten.* Ratten erhielten innerhalb von 3 Tagen 6 Injektionen von wss. Extrakten aus je 20 mg Acetontrockenpulver der Prähypophyse. Histolog. Unters. des Pankreas am 4. Tag. Die LANGERHANSschen Inseln waren vergrößert u. die einzelnen Inselkomplexe zum Teil miteinander verschmolzen. Bemerkenswert war das vermehrte Auftreten von jungen, neugebildeten Inseln. Es ist noch zu untersuchen, ob diese pankreatrope Wrkg. der Prähypophyse einem von den bekannten Hormonen zu unterscheidenden Faktor zuzuschreiben ist. (Klin. Wschr. **12**. 1245—47. 12/8. 1933. Düsseldorf, Med. Akad. Frauenklin.) WADEHN.

W. Raab, *Wirkung der blutfettsenkenden Hypophysensubstanz („Lipoitrin") am Menschen.* Es wurden die Lipämiekurven nach Verabfolgung von 100 ccm Erdnußöl u. von verschiedenen Hypophsenpräparaten aufgenommen. Die Lipämiekurve wird abgeflacht oder umgekehrt durch Pituisan, Orasthin, Präphyson; sie bleibt unbeeinflußt durch Tonephin, durch die gereinigte uteruswirksame Fraktion des Hinterlappens, durch Intermedin, Prolan, Präpitan, Horpan u. den Extrakt nach MAGISTRIS. Die Abflachung der Lipämiekurve ist in einer gesteigerten intrahepatalen Absorption vom Nahrungsfett begründet. Der dieser Wrkg. zugrunde liegende Faktor, das *Lipoitrin*, ist mit einem der

bisher beschriebenen Hormone der Hypophyse, auch mit der von Anselmino u. Hoffmann beschriebenen ketonsteigernden Substanz, nicht ident. (Z. ges. exp. Med. **89**. 588—615. 10/8. 1933. Wien, Univ., I. Med. Klin.) Wadehn.

Hanshellmuth Wartenberg, *Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen über den Bau der Schilddrüse des Kaninchens, insbesondere über die Kastrationsfolgen beim männlichen Tier.* Es werden eine Reihe von Veränderungen an der Schilddrüse nach der Kastration beschrieben, aus denen auf eine Herabsetzung der Funktion der Schilddrüse zu schließen ist. (Kühn-Arch. **36**. 99—124. 1933. Halle a. S., Univ., Inst. f. Anatomie u. Physiol.) Wadehn.

I. Abelin und **C. I. Parhon jr.**, *Über die therapeutische Anwendung des Dibromtyrosins bei der Hyperthyreose.* Ratten erhielten Schilddrüsentabletten u. Dibromtyrosin (100 mg pro Tag) verfüttert. Der Grundumsatz stieg nicht so stark an wie bei der alleinigen Verfütterung von Schilddrüse u. der Glykogengeh. der Leber zeigte eine etwas schwächere Verminderung. Die Hauptwrkg. des Dibromtyrosins scheint aber in erster Linie in der Bekämpfung der allgemeinen Schädigungen zu liegen. Bei Verwendung von Dibromtyrosin kommt man mit geringen Mengen von Dijodtyrosin aus. (Klin. Wschr. **12**. 1167—68. 29/7. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst.) Wadehn.

Maria Färber, *Das Verhalten des Blutbildes unter dem Einfluß von Xylol.* Woronows Annahme (Virchows Arch. pathol. Anat. Physiol. **271**. H. 1. 1929), die Veränderung des Blutbildes nach *Benzol* u. *Xylol* sei in ihrem Wesen verschieden, wird widerlegt. Eine besondere Beeinflussung des Blutes durch eine oder mehrere Methylgruppen im Benzolkern wird nicht anerkannt. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **91**. 554—69. 1933. Wiesbaden, städt. Krankenh., pathol. Inst.) Oppenheimer.

Masao Toki, **Tohkichi Miyoshi** und **Nagao Uyeda**, *Studien über blutdrucksenkende Substanzen. I. Die Anwesenheit blutdrucksenkender Substanzen in Hefezellen.* Durch orale Gabe von 0,05 g Trockenhefe pro kg (*Sac. cerevisiae*) wird der Blutdruck mehr oder weniger gesenkt. Die akt. Substanz ist, wie an 10 verschiedenen Hefeproben gezeigt wird, durch organ. Substanzen wie A., Ä. u. Aceton extrahierbar. Verss. mit bei 40° 100 Stdn. autolysierter Hefe geben ein unübersichtliches Bild, da es den Anschein hat, als wenn während der Autolyse intermediär blutdruckerhöhende Substanzen instabiler Natur entstehen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**. 78—79. April/Juni 1933.) Reuter.

Masao Toki und **Tohkichi Miyoshi**, *Studien über blutdrucksenkende Substanzen. II. Hefe-Nucleinsäuren.* Wird *nucleinsaures Na* einem Kaninchen intravenös, subcutan, per os oder rectal gegeben, so wird in jedem Fall der Blutdruck gesenkt. Von den intermediären Hydrolysenprodd. sind *Nucleotide* u. *Nucleoside* wirksam. Von allen Hydrolysenendprodd. sind deutlich wirksam *Adenin, Uracil* u. *Cytosin*; bei *Guanin* ist es zweifelhaft. Da bekanntlich 2 synthet. Pyrimidine, *2,6-Dioxy-5-nitro-* u. *2,6-Dioxy-5-aminopyrimidin* wirksam sind, nehmen Vff. an, daß den Pyrimidinen eine blutdrucksenkende Wrkg. eigen ist. Bei den *Pentosen* zeigt sich unerwarteterweise, daß wss. Lsgg. von *l-Xylose* u. *d,l-Arabinose* nach intravenöser Injektion wirksam sind. Aus der Ähnlichkeit der Wrkgg. schließen Vff., daß allgemein *Aldopentosen*, die *d-Ribose* enthalten, blutdrucksenkende Wrkg. haben. Wird *Na-Phosphat* intravenös, subcutan, per os oder rectal gegeben, so tritt eine bemerkenswerte Blutdrucksenkung ein. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**. 79—82. April/Juni 1933.) Reuter.

M. Larget, **J. P. Lamare**, **R. Claude Weyl** und **R. Lecoq**, *Über die blutgerinnungshemmende Wirkung des Trinatriumcitrates.* Von den Stoffen, die in vitro eine blutgerinnungshemmende Wrkg. ausüben, ist in vivo fast ausschließlich das Na_3-Citrat brauchbar. Gaben: 8—16 g in 4%ig. Lsg. per os. (Bull. Sci. pharmacol. **40** (35). 408 bis 416. Juli 1933. St.-Germain-en-Laye, Krankenhaus.) Degner.

F. Högler, *Beiträge zur zentralen Blutzuckerregulation. I. Mitt. Über die Wirkung des Pyramidons auf den Blutzucker.* 0,1—0,27 g/kg *Pyramidon* verursacht beim Kaninchen Hyperglykämie u. Temp.-Senkung. Erstere wird durch *Veronal* u. *Luminal* vermindert oder aufgehoben, durch *Ergosterin* gehemmt, durch *Atropin*, gelegentlich auch durch *Ca-Salze* u. durch *Parathormon* verstärkt. Die Temp.-Wrkg. des Pyramidons wird durch die genannten Substanzen nicht wesentlich beeinflußt. (Z. ges. exp. Med. **84**. 14—28. 1932. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Spital, I. med. Abt.) Oppenheimer.

F. Högler, *Beiträge zur zentralen Blutzuckerregulation. II. Mitt. Über den Einfluß von Veronal bzw. Luminal auf den Blutzucker.* (I. vgl. vorst. Ref.) Der Blutzuckerspiegel wird durch *Veronal* u. *Luminal* nicht wesentlich beeinflußt, aber die Hyperglykämie auf *Adrenalin* kann durch die beiden Körper verstärkt werden. Allein un-

wirksame *Ergotamin*dosen bewirken mit Veronal eine Hypoglykämie u. *Atropin* eine Hyperglykämie. Die Hypoglykämie kleiner *Insulin*dosen wird durch beide Hypnotika verstärkt u. verlängert, aber nicht die von großen Dosen. (Z. ges. exp. Med. **84**. 29 bis 49. 1932.) Oppenheimer.

F. Högler, *Beiträge zur zentralen Blutzuckerregulation.* III. Mitt. *Über die Wirkung kleiner Pyramidonmengen auf den Blutzucker.* (II. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu größeren Pyramidondosen führen kleinere zu Hypoglykämie u. Hyperthermie. (Z. ges. exp. Med. **84**. 50—61. 1932.) Oppenheimer.

F. Högler, *Beiträge zur zentralen Blutzuckerregulation.* IV. Mitt. *Über die Wirkung von Magnesiumsalzen auf den Blutzucker.* (III. vgl. vorst. Ref.) Durch *Ergotamin* wird die Mg-Hyperglykämie eingeschränkt, durch *Veronal, Luminal, Atropin* u. *Insulin* kaum beeinflußt. *Ca* unterbricht sowohl die Mg-Narkose, als die Mg-Hyperglykämie, *Parathormon* verhindert sie. $MgSO_4$ beseitigt hypoglykäm. Krämpfe auch in narkot. Mengen nicht. (Z. ges. exp. Med. **84**. 62—73. 1932.) Oppenheimer.

M. Mishkis, E. B. Ritchie und **A. B. Hastings**, *Bromid- und Chloridverteilung zwischen Serum und Cerebrospinalflüssigkeit.* Das Verhältnis $(Br + Cl)_{Serum}$: $(Br + Cl)_{Cerebrospinal\text{-}Fl.}$ war prakt. konstant 0,85—0,89 in 5 Fällen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 473—75. Jan. 1933. Univ. of Chicago, Lasker Found. f. med. Research u. Dep. of Med.) Reuter.

Raymond C. Ingraham und **Maurice B. Visscher**, *Die umgekehrten Konzentrationsverhältnisse für Natrium und Kalium in Magensaft und Blutplasma.* (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 464—66. Jan. 1933. Univ. of Illinois, Dep. of Physiol.) Reuter.

I. A. Parfentjev und **William A. Perlzweig**, *Die Zusammensetzung des Urins weißer Mäuse.* (Vgl. C. **1933**. II. 1549.) (J. biol. Chemistry **100**. 551—55. April 1933. Durham, Duke Univ. School of Med.) Oppenheimer.

I. M. Rabinowitch, mit Unterstützung von **Eleanor V. Bazin**, *Der Kupfergehalt des Urins normaler Individuen.* Der Cu-Geh. schwankt zwischen Spuren u. 0,4 mg pro l, bzw. 0,7 mg in 24 Stdn. (J. biol. Chemistry **100**. 479—83. April 1933. Montreal, Gener. Hosp.) Oppenheimer.

Ichimatsu Takahashi, *Embryochemische Untersuchungen mittels der Injektionsmethode.* VI. *Über das Verhalten des Kreatins bzw. Kreatinins im Hühnerei bei der Aminosäureinjektion.* (V. vgl. C. **1932**. I. 1680.) Der Durchschnittswert des Kreatingeh. bei 59 Unterss. von bebrüteten Hühnereiern betrug am 17. Bruttag 105 mg (±15 mg) pro 100 g Ei. Auf Injektion von kleinen Mengen von *Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Tryptophan* trat eine geringe (innerhalb der Fehlergrenzen) Verminderung des Kreatinins ein. Eine unbedeutende Vermehrung ist bei den mit *Tyrosin, Glutaminsäure, Serin, Histidin* u. *Carnitin* behandelten Eiern festgestellt worden. Größeres Ausmaß nahm die *Kreatinin*vermehrung auf die *Kreatin-* u. *Arginin*injektion an. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**. 31—33. 31/7. 1933. Nagasaki, Med. Fak., physiol.-chem. Inst.) Oppenheimer.

Vernon A. Wilkerson und **Ross Aiken Gortner**, *Die Chemie des embryonalen Wachstums.* III. *Eine biochemische Untersuchung des embryonalen Wachstums des Schweines mit besonderer Beziehung zu den stickstoffhaltigen Substanzen.* (II. vgl. C. **1914**. II. 792.) Die Unterss. ergaben, daß der Säugetierembryo sich mehr oder weniger unabhängig von der Ernährung des Muttertieres hinsichtlich seines chem. Aufbaues entwickelt u. daher die Vorgänge an diesem ebenso wie an isolierten Embryonen niederer Tiere studiert werden können. Es ergab sich auch ein Zusammenhang mit der Chemie der Tumoren, indem wie bei diesen der Embryo im jüngsten Stadium den höchsten Argininggeh. aufweist. (Amer. J. Physiol. **102**. 153—66. 1932.) Schwaib.

G. Ingham, *Die Ernährung des Menschen.* Ausführungen über die Entw. u. den gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse über diesen Gegenstand. (J. South-Afric. chem. Inst. **16**. 27—40. Juli 1933.) Schwaibold.

P. Mulzer, *Ein für die Prophylaxe genügend „entgiftetes" Speisesalz.* (Vgl. Daitz, C. **1933**. II. 1204.) Hinweis auf Ergebnisse, die beweisen, daß mit 5—6% Kali versetztes Kochsalz nicht ausreichend „entgiftet" ist. — Erwiderung von **W. Daitz**, daß dieses Salz nur als ein für die Prophylaxe bei gesunden Menschen hinreichend „entgiftetes" Gebrauchssalz anzusehen ist. (Chemiker-Ztg. **57**. 664—65. 23/8. 1933. Hamburg, Univ., Hautklinik.) Schwaibold.

Katharine H. Coward, *Die Vitamine.* Kurze, übersichtliche Zusammenstellung. (Pharm. J. **131** ([4] 77). 293—94. 2/9. 1933. London, Univ.) Schwaibold.

Th. Wagner-Jauregg, *Die Chemie der Vitamine.* Übersichtsbericht. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 369—82. Juni 1933. Heidelberg, Univ.) SCHWAIBOLD.

Werner Kollath, *Wie wirken die Vitamine? Ein Versuch einer einheitlichen Darstellung.* (Vgl. C. **1933**. II. 1701.) (Med. Klinik **29**. 1231—34. 8/9. 1933. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

Hazel E. Munsell und **Grace M. De Vaney**, *Der Vitamin B- und G-Gehalt von Weizenkeimling, Putzreis, Baumwollsamenmehl und den Rückständen vergorener Roggenmaische.* Der Geh. an Vitamin B von Weizenkeimlingen, Putzreis u. Baumwollsamenmehl ist ca. 1,5-mal so groß wie der von getrockneter Hefe. Der Geh. an Vitamin G beträgt im Weizenkeimling $^1/_6$, im Baumwollsamenmehl $^1/_{10}$, im Putzreis $^1/_{20}$ desjenigen in Trockenhefe. Die Rückstände der Roggenbrennerei sind sehr arm an Vitamin G. (Cereal Chem. **10**. 287—97. Juli 1933. Washington, D. C., United States Department of Agriculture.) HAEVECKER.

I. Abelin, *Über die Beziehungen zwischen Carotin (Vitamin A) und Thyroxin.* Die Leber von hyperthyreoidisierten Tieren kann mehrere lebenswichtige Stoffe (Glykogen, Fette, Lipoide usw.) teils gar nicht u. teils nur in ungenügender Menge ablagern. Vf. zeigt durch Verss. an Meerschweinchen, daß auch die Ablagerung des Carotins bzw. seine Umwandlung in Vitamin A in der Leber durch einen Überschuß an Thyroxin gehemmt wird. — Beim Aufbewahren von Gemischen von kolloidalem Carotin u. Thyroxin im Brutofen bei Luftzutritt nimmt der Thyroxingeh. um etwa 19% ab. Vf. vermutet eine Umsetzung zwischen Carotin u. Thyroxin. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 109—14. 31/5. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

E. Wieland, *Versagen des Carotins? — Heilwirkung von Vollmilch und Lebertran bei Säuglings-A-Avitaminose.* Ein Fall von A-Avitaminose (14-tägiger Säugling mit Entwöhnungsdyspepsie, der im Verlaufe einer zu lange dauernden Fastenperiode mit abgerahmter Frauenmilch atroph. wurde u. Keratomalazie bekam) wurde ohne Erfolg mit Pro-Vitamin A (Carotin) behandelt. Allmähliche Heilung erfolgte durch Rahm- u. Lebertranzusatz. (Münch. med. Wschr. **80**. 1389—92. 8/9. 1933. Basel, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

G. Joachimoglu und **G. Logaras**, *Chemische Verschiedenheiten zwischen Mann und Frau.* Auf Grund eines statist. Nachweises in Griechenland werden die Beobachtungen BIRNBACHERS (C. **1928**. II. 909), daß Hemeralopie als Folge von Vitamin-A-Mangel bei Frauen viel seltener auftritt als bei Männern, bestätigt. (Praktika **8**. 16—19. Jan. 1933 [Orig. griech.].) HELLRIEGEL.

Katharine Hope Coward, *Über den Einfluß der Dauer der Versuchsperiode auf die Genauigkeit, die bei der Prüfung auf Vitamin A erreicht werden kann.* (Vgl. C. **1933**. I. 802; **1931**. II. 262.) Auf Grund entsprechender Verss. an Ratten wird festgestellt, daß die Zunahme der Genauigkeit des Ergebnisses bei einer Ausdehnung der Vers.-Dauer über 3 Wochen hinaus so gering ist, daß dieser Aufwand an Zeit nicht gerechtfertigt ist. Der wahrscheinliche Fehler bei Verwendung von 10 männlichen Tieren liegt 44, 28, 21, 19 u. 17% über, oder 31, 23, 18, 16 u. 15% unter dem wirklichen Wert bei einer Vers.-Dauer von jeweils 1, 2, 3, 4 u. 5 Wochen. Bei weiblichen Vers.-Tieren liegen die Fehler 51, 34, 30, 27 u. 24% über, oder 34, 25, 23, 21 u. 19% unter dem wahren Wert bei den gleichen entsprechenden Vers.-Zeiten. (Biochemical J. **27**. 445—50. 1933. London, Pharmaceut. Soc. Great Britain.) SCHWAIBOLD.

Ruth E. Corbet, **Helen H. Geisinger** und **Harry N. Holmes**, *Über Substanzen, die die Antimontrichloridprüfung auf Vitamin A stören.* Bei Behandlung einer Lsg. von Lebertran in $CHCl_3$ am Rückflußkühler mit verschiedenen Substanzen (aus der Reihe von Essigsäure bis Stearinsäure, Benzoesäure, Bromoform, CCl_4, CS_2 u. a.) ergab sich keine Einw. auf die nachfolgende $SbCl_3$-Rk. Ferner wurde die Wrkg. von Zusätzen entsprechender Mengen verschiedener Alkoholarten, Ä., Aceton u. a. zu den Lsgg. eines Vitamin-A-Konzentrats auf den Ausfall der $SbCl_3$-Rk. untersucht. Diese Substanzen ergaben für sich allein keine Färbung u. beeinflußten die Rk. des Konzentrats nur in manchen Fällen geringfügig. Eine größere Anzahl von Substanzen ergaben eine Färbung bei der $SbCl_3$-Rk. für sich allein u. störten entsprechend die Rk. des A-Konzentrats (Benzaldehyd, Benzyl- u. Allylalkohol, Amylen, ungesätt. Fettsäuren, Indol, Skatol u. a.). Das Maß der Störung wächst demnach mit dem Grad des Ungesättigtseins u. wird beeinflußt durch den Bau des Moleküls. (J. biol. Chemistry **100**. 657—66. Mai 1933. Oberlin Coll., Severance Chem. Labor.) SCHWAIBOLD.

Raoul Lecoq und **Henri Villette**, *Phosphor und Rachitis.* II. *Die Rolle des P_2O_5-Ions bei der antirachitischen Wirksamkeit der anorganischen Phosphorverbindungen.* (I. vgl. C. **1932**. II. 239.) Das P_2O_5-Ion hat keine antirachit. Wirksamkeit. Zur Erzielung gleicher Wrkg. ist von $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ 0,1%, von $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ 0,2% u. von $NaPO_3$ 0,3% im Futter nötig. Die Wrkg. der K-Salze ist derjenigen der Na-Salze ganz ähnlich, diejenige der NH_4-Salze scheint etwas geringer zu sein. Die verkalkende Wrkg. nimmt von den Mono- zu den Di- bzw. Trisalzen ab. Die Verss. wurden an jungen weißen Ratten durchgeführt. (J. Pharmac. Chim. [8] **18**. (125.) 192—97. 1/9. 1933. Hôpital Saint-Germain-en-Laye.) Schwaibold.

Takahisa Kikuzawa, *Antirachitische Wirkung der β-Cholsäure. Photobiologische Eigenschaften der Gallensäuren.* II. (I. vgl. C. **1932**. I. 3304.) Zugabe von α-Cholsäuremethylester (2 mg pro Tag) bzw. β-Cholsäuremethylester (20 mg pro Tag), beide Substanzen nach ultravioletter Bestrahlung, zu rachitogenem Futter bei jungen Ratten bewirkte eine schwache antirachit. Wrkg. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 54—56. 7/9. 1933.) Schwaibold.

Poul Schultzer, *Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D durch die Vorbeugungsmethode. Feststellung der Vorbeugungsdosis als Heildosis.* (Vgl. C. **1932**. I. 2603.) Prophylakt. Zugabe von Vitamin D zu rachitogenem Futter verhinderte Rachitis bei Ratten in verschiedenem Maße, indem bei der niedrigsten prophylakt. Dosis nach 8 Tagen noch mehr oder weniger Rachitis in Erscheinung trat (röntgenphotograph.), während bei einer gut wirksamen Dosis keine Rachitis mehr auftrat. Diese Dosis (Lebertran) kommt derjenigen sehr nahe, die Vf. früher als Heildosis festgestellt hatte. (Biochemical J. **27**. 376—81. 1933. Copenhagen, State Vitamin Labor.) Schwaibold.

Katharine Hope Coward und **Kathleen Mary Key**, *Über den durch den linetest erreichbaren Grad der Genauigkeit bei der Bestimmung von Vitamin D.* (Vgl. C. **1933**. I. 803.) Durch Prüfung von Ergebnissen von Verss. an 956 Ratten wurde festgestellt, daß bei Verwendung von 20 Paaren für einen Vergleich des D-Geh. von 2 Substanzen in einem von 2 Verss. der Fehler innerhalb von 12% liegt, bei 21 von 22 Verss. liegt das Ergebnis 33% über (oder 47% unter) dem wahren Wert. Bei Verwendung von 16 Paaren sind die entsprechenden Abweichungen 17 (oder 19) % u. 45 (oder 77 %. Das Maß der Heilwrkg. einer Dosis erscheint durch das Anfangsgewicht des betreffenden Tieres beeinflußt, weshalb Paare mit gleichem Gewicht zu benutzen sind, während die beiden Geschlechter auf gleiche Dosen gleich ansprechen. Verschiedenheiten in der Gewichtszunahme während des Vers. (5 Wochen) sind ohne Einfluß, Gewichtsverlust verursacht spontane Heilung nur, wenn er 5 g überschreitet. (Biochemical J. **27**. 451—65. 1933.) Schwaibold.

Clémentine Szymánska, *Über das Wachstumsvitamin B im Eigelb.* Durch Extraktion des entfetteten u. getrockneten Eigelbs mit W. geht etwa $^2/_5$ des Vitamin-B-Geh. in den Extrakt, jedoch erscheint der Rückstand nach solcher Extraktion inakt. Die ursprüngliche Aktivität wird durch Vereinigung von Extrakt u. Rückstand wieder erhalten. Vf. nimmt daher an, daß das Vitamin zusammengesetzter Natur ist u. schlägt für den Faktor, der sich im Extrakt findet, die Bezeichnung Co-Vitamin B, für denjenigen im Rückstand Co-Vitamin b vor. (Bull. Soc. Amis Sci. Poznań Ser. B: Sci. math. et nat. Nr. **5**. 15—37. 1932. Louvain, Univ., Poznań, Univ.) Schwaibold.

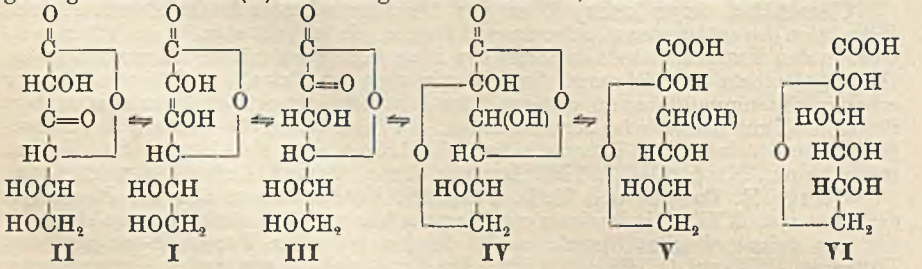
George R. Cowgill und **M. L. Palmieri**, *Untersuchungen über die Physiologie der Vitamine.* XXI. *Die Wirkung von Wasserzufuhr auf die Entwicklung von Anorexie und von polyneuritischen Symptomen bei Tauben mit einer Vitamin B-komplexfreien Fütterung.* (XX. vgl. C. **1932**. II. 1799.) Die Verabreichung von großen Wassermengen per os hatte keinen Einfluß auf die Zeitdauer, die zur Entw. von Anorexie infolge B-Mangel nötig war. Das Auftreten von antineurit. Symptomen wurde nur sehr geringfügig verzögert. (Amer. J. Physiol. **104**. 484—88. 1/5. 1933. New Haven, Univ., Dep. Physiol. Chem.) Schwaibold.

George R. Cowgill und **M. L. Palmieri**, *Untersuchungen über die Physiologie der Vitamine.* XXII. *Die Wirkung von experimentellem Hyperthyreoidismus auf den Vitamin-B-Bedarf der Taube.* (XXI. vgl. vorst. Ref.) Verss. an 12 Tauben, an denen zunächst der n. B-Bedarf (B-Konzentrat) festgestellt wurde. Bei täglicher Verabreichung von 100 mg trockener Schilddrüsensubstanz erhöhte sich der B-Bedarf in allen Fällen. Auf die Beziehung zwischen B-Bedarf zur Gewichtserhaltung u. dem Stoffwechsel des Organismus wird hingewiesen. (Amer. J. Physiol. **105**. 146—50. 1/7. 1933. New Haven, Univ., Dep. Physiol. Chem.) Schwaibold.

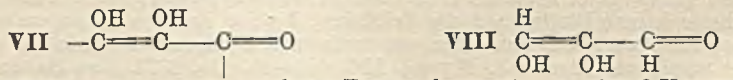
Raoul Lecoq und **Jean Savare**, *Über den Einfluß der Konstitution der Fettstoffe auf die Entwicklung der vollständigen B-Avitaminosis und den Bedarf an B-Vitaminen im allgemeinen für die Ausnutzung der Fettstoffe durch den Organismus der Taube.* (Vgl. C. **1933**. I. 2719.) Auch bei hohem Fettgeh. des Futters tritt auf Grund von B-Mangel typ. Polyneuritis auf. Die vollständige B-Avitaminosis tritt um so schneller auf, je größer die Menge an ungesätt. Fettsäuren der verfütterten Fette ist, wenigstens bei den Ölen. Zugabe von Vitamin B (Hefe) genügt, um Polyneuritis zu verhindern oder zu heilen (außer bei Ricinusöl). Ricinusöl verursacht eine Ernährungsstörung, die durch Vitamin B nicht behoben wird. Vitamin B wird demnach für die Ausnutzung der Fette vom Organismus benötigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1693—95. 29/5. 1933.) Schwaibold.

P. György, **R. Kuhn** und **Th. Wagner-Jauregg**, *Das Vitamin B_2.* Verfüttert man Lactoflavin (C. **1933**. II. 1363) zusammen mit Hefekochsaft, dem durch Schütteln mit Fullererde die Flavine entzogen sind, an Ratten, so tritt in Mengen von 5 γ Lactoflavin pro Tag u. Tier starkes Wachstum ein. Der im Hefekochsaft enthaltene Faktor, dessen Reinigung weitgehend gelang, ist wahrscheinlich Vitamin B_1. Ein nach Heard, Kinnersley, O'Brien, Peters u. Reader (C. **1933**. II. 1540) dargestelltes Vitamin B_1 Präp. (R. A. Peters), das zum größten Teil aus Adenin besteht, ist ebenso wirksam wie Hefekochsaft. Reines Adenin ist dagegen unwirksam. B_2-Mangel äußert sich bei Ratten vornehmlich in Wachstumsstörung; Haut u. Fellveränderungen sind nur selten u. in geringem Ausmaß beobachtet worden. — Isoliert man Flavine aus Leber oder Hefe unter Vermeidung von Erhitzen, so verhält sich ein Teil derselben wie ein hochmolekularer Stoff, der nicht dialysiert. In diesem Fall findet man B_2-Wirksamkeit im Dialysenrückstand. In Kochsäften ist alles B_2 dialysierbar. Ein Teil des Vitamins B_2 ist also an Polysaccharide oder Eiweiß prosthet. gebunden. — Das *gelbe Oxydationsferment* von Warburg u. Christian (C. **1933**. I. 1456) ist ein an einen kolloiden Träger gebundenes Flavin, das in diesem Zustand vermutlich gleichzeitig als Ferment u. Vitamin wirkt. Bei Absprengung des kolloiden Trägers geht nur die Fermentwrkg. verloren. Der durch Belichten chloroformlösl. gemachte Farbstoff ist auch kein Vitamin mehr. (Naturwiss. **21**. 560—61. 28/7. 1933. Heidelberg, Univ. Kinderklinik u. K.-W.-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Chemie.) Schön.

F. Micheel, *Über das Vitamin C.* Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Konst.-Ermittlung des Vitamin-C. Die Ergebnisse der Hydrierung (vgl. Micheel u. Kraft, C. **1933**. II. 1540) sind ein Beweis für die furanoide Formel I von Hirst (C. **1933**. I. 3732). Diese muß außer mit der 3-CO-Verb. (II), auch mit der 2-CO-Verb. (III) im Gleichgewicht stehen, die sich ihrerseits mit ihrer Lactolform (IV) u. der zugehörigen freien Säure (V) im Gleichgewicht befindet. 1,5-Lactole sind in der Reihe der



II I III IV V VI



VII VIII

Kohlenhydrate stets gegenüber anderen Formen begünstigt, u. eine 2-Ketosäure, die *2-Ketogluconsäure* (VI), ist bekannt (vgl. Ohle, C. **1930**. I. 3768), sie unterscheidet sich von V nur durch die Stellung der OH-Gruppe am C_5; denn die Verschiedenheit am C_3 fällt fort, da sich im Gleichgewicht mit der Ketoform (II) beide ster. möglichen Verbb. bilden können. Diese 2-Ketogluconsäure liegt nach Haworth in der Cycloform (VI) vor. Sie ist auch mit ihren übrigen Eigg. sehr deutlich von der *Ascorbinsäure* verschieden. Man muß also annehmen, daß die Kette der Gleichgewichte, die zur Lactolform führen müßte, an einer Stelle unterbrochen ist. — Für das ungewöhnliche Red.-Vermögen ist die Atomgruppierung VII verantwortlich, ähnlich wie beim *Glucoreducton*

von v. Euler (VIII). — Daß Ascorbinsäure wirklich das Vitamin C ist, geht besonders aus der Reinigung über die Monoacetonverb. hervor, die im Tiervers. unwirksam ist. Vf. konnte zeigen, daß die *Acetonascorbinsäure* bei subcutaner Verabreichung (bei der Ascorbinsäure dieselbe Wirksamkeit hat wie per os) völlig unwirksam ist. (Angew. Chem. **46**. 533—36. 19/8. 1933. Göttingen, Univ.) Corte.

Leslie Julius Harris und **Surendra Nath Ray**, *Über die Spezifität der Hexuronsäure (Ascorbinsäure) als antiskorbutischer Faktor.* (Vgl. C. **1933**. I. 454.) Die Unterss. ergaben, daß die antiskorbut. Aktivität verschiedener pflanzlicher u. tier. Prodd. sich etwa proportional derem Geh. an Hexuronsäure verhielt. Proben von Hexuronsäure, die aus Nebennierenrinde bzw. Paprika isoliert worden waren, waren biolog. gleichwertig. Hexuronsäure zeigte nach Reinigungsverf. u. Umkrystallisation unveränderte biolog. Aktivität. Die Gehh. von 30 verschiedenen natürlichen Prodd. mit relativen Werten an Hexuronsäure von 1—300 (chem. bestimmt) entsprachen quantitativ ihren bekannten antiskorbut. Werten. Bei verschiedenen Prodd. konnte der Geh. an Hexuronsäure durch die Absorptionsintensität bei 265 mμ bestimmt werden, wobei das Ergebnis mit der biolog. u. chem. Best. übereinstimmte. Das Maß der Zerstörung von Hexuronsäure unter verschiedenen Bedingungen (Luft, Hitze, Alkali) verhielt sich ähnlich wie hinsichtlich deren Wrkgg. auf die antiskorbut. Aktivität. Bei Meerschweinchen verschwand nach Maßgabe der Entw. des Skorbuts die antiskorbut. Wirksamkeit der Nebenniere u. in gleichem Maße deren Geh. an Hexuronsäure. Bei Tieren, die die Vitaminzufuhr nicht benötigen (Eigensynthese), bleibt die Wirksamkeit der Nebenniere unverändert. Nach verschiedenen biolog. Methoden entsprachen etwa 0,6 mg Hexuronsäure 1 ccm Orangensaft. Als Schutzdosis werden 0,9 mg pro Tier (Meerschweinchen) u. Tag festgestellt. (Biochemical J. **27**. 580—89. 1933. Cambridge, Univ., Nutrit. Lab.) Schwaib.

Poul Schultzer, *Die Behandlung des Skorbuts beim Menschen durch intravenöse Injektion von Ascorbinsäure.* Bei einem an Skorbut leidenden Mann führte die tägliche intravenöse Injektion von 40 mg Ascorbinsäure zur raschen Ausheilung. (Lancet **225**. 589—90. 9/9. 1933. Kopenhagen, Municipal Hosp., Med. Dep. II.) Wadehn.

F.-V. von Hahn und **J. Görbing**, *Einfluß der Düngung auf den C-Vitamingehalt von Spinat.* VI. (V. vgl. C. **1932**. II. 1649.) Nach ausgedehnten Unterss. am Meerschweinchenskorbut sind Kalkzustand u. Düngung eines Bodens von großem Einfluß auf den Vitamingeh. von Spinat. Ein durch CaO neutral eingestellter Boden liefert ohne Düngung mit K_2O, P_2O_5 oder N Spinat mit ausgesprochen geringem, bei ausgeglichener Grunddüngung mit höchstem Vitamingeh. Einseitige Überhöhung eines Bestandteiles außer der Grunddüngung bedingt Fallen des Vitamingeh., am wenigsten mit P_2O_5, am stärksten mit N. Abweichungen von den natürlichen Umweltsbedingungen für die Pflanze wirken sich so aus, daß der Vitamingeh. nicht der eingebrachten Kalkung u. Düngung entspricht, sondern auf sekundäre Einflüsse des Bodens im Sinne der Ernährungsdisharmonie der Pflanze hinweist. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 601—16. Juni 1933. Hamburg-Eppendorf, Kolloidbiolog. Station.) Groszfeld.

Ida Kraus-Ragins, *Der Anteil des freigemachten Ammoniaks bei tryptischer und peptischer Verdauung von Casein.* (Vgl. die Unterss. von A. Hunter u. R. A. Smith, C. **1925**. I. 1757.) Bei der trypt. Verdauung ist die Entbindung von NH_3 einer Enzymaktivität zuzuschreiben, die dem benutzten Präparat eigen war, während sie bei der pept. Verdauung auf die Acidität zurückzuführen ist. Die zu Beginn der pept. Verdauung eintretende höhere NH_3-Bldg. kann mit physikal. u. chem. Änderungen des Substrats erklärt werden. — *Nieren*extrakt erhöhte die NH_3-Bldg. nicht. Die amino- u. amidolyt. Aktivität des Extraktes war hoch u. ähnlich im Verlauf der tryptischen. Zugesetzte Antiseptica hinderten unter den angewandten Bedingungen nicht die Aktivität. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 452—57. Jan. 1933. Chicago, Univ. Dep. of Physiol. Chem.) Reuter.

Margaret Dann und **William H. Chambers**, mit Unterstützung von **James Evenden**, *Über Faktoren, die den Stoffwechsel zugeführter Glucose bei hungernden Hunden beeinflussen.* (Vgl. C. **1932**. II. 241.) Das durch 3-wöchentliche Hungerperiode gestörte Zuckeroxydationsvermögen des Hundeorganismus wird durch Weizenmehl, Weizenkeimextrakt schneller wieder hergestellt als mit *Glucose* oder *Maltose*. *Hefeextrakt* verbessert die Glucoseausnutzung in stärkerem Maß als *Insulin* (2—6 Einh./kg). (J. biol. Chemistry **100**. 493—514. April 1933. New York Cornell Univ. Med. Coll.) Opp.

Wilhelm Menschick und **Irvine H. Page**, *Der Abbau des Cholesterins durch den tierischen Organismus.* II. Mitt. *Bilanzversuche an Carnivoren bei starker Cholesterin-*

fütterung. (I. vgl. C. **1932**. II. 2842.) Etwa 3 wöchentliche Fütterungsverss. an Katzen mit Best. des ausgeschiedenen u. des in Gehirn, Leber, Nieren u. anderen Organen wiedergefundenen Cholesterins beweisen, daß ein Abbau des Cholesterins in derselben Größenordnung wie bei Kaninchen vor sich geht. Unterschiede zwischen Carnivoren u. Herbivoren bestehen im Ort der Cholesterinspeicherung. Bei den Katzen ist die Leber viel stärker, Muskel u. Knochen viel weniger an der Speicherung beteiligt als beim Kaninchen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218**. 95—103. 23/6. 1933. München, Dtsch. Forsch.-Anst. f. Psych., chem. Abt.) Oppenheimer.

Fritz Pendl und **Gerhard Berger**, *Über die Cholesterinausscheidung unter therapeutischen Einwirkungen auf den Darm.* Vergleichende Unterss. über die *Cholesterin*ausscheidung bei zwei etwa gleichschweren u. ähnlich behaarten Hunden ergaben, daß das eine Tier (ältere Hündin) 65—71% das andere Tier (jüngerer Hund) nur 34% des Nahrungscholesterins ausschied. Dieser Unterschied in der Cholesterinausscheidung blieb auch in der Reaktionsfähigkeit auf therapeut. Einww. (Verabreichung von *Marienbader Kreuzbrunn, Zellogen* u. *Istizin*) erhalten. Während die Cholesterinausscheidung bei der Hündin durch Zellogen von 65—71% nur auf 75% maximal gesteigert werden konnte, erhöhte sich die Ausscheidung bei dem Hunde unter den gleichen Bedingungen von 34 auf 100%. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **171**. 319—28. 22/7. 1933. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) Mahn.

O. Meyerhof und **H. Hartmann**, *Die Volumenschwankung des Muskels in Parallelismus mit den chemischen Vorgängen der Kontraktion.* Nach Meyerhof u. Möhle (C. **1933**. II. 1707) stimmten die bei der Reizung von Muskeln beobachteten Volumenänderungen nur ganz im Beginn der Ermüdung mit den auf Grund der durch chem. Spaltungsvorgänge zu erwartenden Volumenänderungen überein, dagegen nicht mehr bei zunehmender Ermüdung, bei Coffeinstarre usw. Insbesondere blieb die infolge der Milchsäurebldg. zu erwartende Dilatation aus. Völlige Übereinstimmung wird nun erhalten, wenn die Volumenänderung nicht in Ringerlsg., sondern in fl. Paraffin gemessen wird. Die Reizung in Ringerlsg. bewirkt eine zusätzliche Quellung, die mit Volumenkontraktion einhergeht. Die Verss. wurden mit n. u. mit Monojodessigsäure vergifteten Muskeln ausgeführt. (Naturwiss. **21**. 661. 8/9. 1933. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) Lohmann.

H. E. Jordan, *Die strukturellen Veränderungen im quergestreiften Muskel bei der Kontraktion.* Zusammenfassende Darst. Beschreibung der Entwicklungsgeschichte u. der Histologie von ruhenden u. kontrahierten Muskelfasern. Die Muskelkontraktion erfolgt im wesentlichen infolge der Teilung der dunklen färbbaren Substanzen der *Q*-Scheiben u. der Bewegung der so entstehenden Halbscheiben in entgegengesetzter Richtung gegen die begrenzenden Telophragmata eines Sarkomeren. Bei der Erschlaffung kehrt sich dieser Vorgang um. Die einzigen für die Kontraktion wesentlichen morpholog. Elemente sind 2 begrenzende Membranen (die Grenz-*Z* u. die mediane *M*-Membran), ein lateral anliegendes Pelliculum u. eine dunklere Substanz (Salze von *Q*), die sich durch eine kolloidale klare Substanz bewegen. (Physiol. Rev. **13**. 301—24. Juli 1933. School of Histol. and Embryol., Univ. of Virginia.) Lohmann.

Ernst Jokl, *Untersuchungen über den Kohlehydratumsatz des Warmblüterorganismus bei Muskelarbeit.* Bei mehrstd., nicht erschöpfender Laufarbeit sinkt bei Ratten der Milchsäuregeh. der Muskulatur u. Leber ab, während die Blutmilchsäure zumeist ansteigt; Glykogengeh. von Muskeln u. Leber fallen ab, Blutzucker bleibt konstant. Bei völlig erschöpfender Arbeit sinkt der Geh. an Milchsäure in Muskel u. Leber weiter ab, u. mit der fast völligen Erschöpfung der Glykogenvorräte in Muskel u. Leber auch der Blutzucker. Nach 3-std. Erholung (ohne Nahrungsaufnahme) steigt der Geh. an Glykogen u. Milchsäure in Muskel u. Leber an u. der Blutzucker nähert sich wieder der Norm. Hexosemonophosphorsäure nimmt bei der Arbeit in Muskulatur u. Leber ab, Phosphagen nimmt zu. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **232**. 687—702. 16/8. 1933. Breslau, Inst. f. Pharmakol. u. experim. Therapie d. Univ.) Lohmann.

Ragnar Nilsson, *Über die Entstehung der Glycerinsäuremonophosphorsäure und über ihre Rolle bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau.* Vf. weist gegenüber einigen mißverständlichen Angaben der Literatur des letzten Jahres darauf hin, daß er als erster (C. **1930**. I. 3320; vgl. auch C. **1933**. I. 2720) die Bldg. der *Glycerinmonophosphorsäure* beim glykolyt. Zuckerabbau nachgewiesen hat. (Svensk kem. Tidskr. **45**. 129—32. Mai 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) Willstaedt.

Théophile Cahn und **Jacques Houget**, *Abbau der Zucker im Muskelgewebe und Biochemie der Kontraktion. Kritische Übersicht.* Ausführliche zusammenfassende Darst. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **9**. 1—85. 1933. Inst. de Biol. physico-chim.) Lohm.

Edwin Martin Case, *Der Ursprung der Brenztraubensäure im Muskel.* (Vgl. C. **1931**. II. 3628 u. **1933**. II. 2298.) In Muskelbrei u. -extrakt nimmt die Menge an *Brenztraubensäure* (I) bei Zusatz von Stärke oder Glykogen beträchtlich zu, aber nur sehr wenig bei Zusatz von Lactat. Muskulatur vom Frosch ist wirksamer als vom Kaninchen. Fluorid u. Speichelamylase hemmen die Bldg. von I. In Ggw. von alkal. Sulfit wird aus Methylglyoxal nur wenig I gebildet, viel (etwa zur Hälfte) aus Hexosediphosphat. Antiglyoxalase beschleunigt die Bldg. von I. — Es wird angenommen, daß I kein Zwischenprod. bei der Kohlehydratspaltung in Milchsäure u. auch kein direktes Oxydationsprod. der Milchsäure ist, sondern auf einem Nebenweg aus dem physiolog. Methylglyoxalisomeren gebildet wird. (Biochemical J. **26**. 759—71. 1932. Cambridge, Biochem. Lab.) Lohmann.

O. Meyerhof und **D. Mc Eachern**, *Über anaerobe Bildung und Schwund von Brenztraubensäure in der Muskulatur.* In zerschnittener Muskulatur entspricht die bei maximaler Milchsäurebldg. auftretende Menge von *Brenztraubensäure* (I) etwa 2—4% der gebildeten Milchsäure. In Ggw. von alkal. Sulfit (vgl. Case, vorst. Ref.) kann die Ausbeute an I 35% der Milchsäure betragen. Durch Lactatzusatz wird I nur geringfügig vermehrt, stark mit Glykogen u. Hexosephosphaten. Zugesetzte I verschwindet nur in geringer Menge, besonders zu Beginn. Wie Muskulatur verhält sich kohlehydratfreier Muskelenzymextrakt. I entsteht danach nicht aus sekundärer Umwandlung von Milchsäure, sondern bei dem Übergang von Kohlehydrat in Milchsäure, wobei sie durch Abfangmittel stark angereichert wird. Gleichzeitig mit I entsteht *α-Glycerinphosphorsäure* (II) als Stabilisierungsprod. der reduzierten Stufe. Ähnlich wie die alkoh. Gärung ist die Milchsäurebldg. also ebenfalls als ein Oxydoreduktionsvorgang aufzufassen. — Nachtrag: Unter Bezugnahme auf Embden, Deuticke u. Kraft (C. **1933**. I. 2970) erfolgt im Muskelextrakt mit I bzw. II allein nur eine ganz geringe Milchsäurebldg., mit äquivalenten Mengen von I + II eine Milchsäurebldg., die der doppelten Menge an verschwundener I entspricht, in Ggw. von Fluorid aber nur derselben Menge verschwundener I. *Fluorid* hemmt spezif. die P-Abspaltung aus Phosphoglycerinsäure, während die anderen Teilvorgänge der Milchsäurebldg. nicht gehemmt werden. (Biochem. Z. **260**. 417—45. 5/5. 1933. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) Lohmann.

Hugo Schulz, *Wirkung und Verwendung der anorganischen offiziellen Substanzen.* III. *Natriumchlorid.* IV. *Chloroform und Chloralhydrat.* V. *Jod.* VI. *Brom, Fluor.* VII. *Schwefel.* VIII. *Schwefel, Schwefelsäure.* IX. *Salpetersäure, Nitrate und Nitrite.* (II. vgl. C. **1933**. II. 1054.) (J. Amer. Inst. Homeopathy **26**. 169—77. 256—63. 349 bis 355. 424—30. 500—06. 573—79. 1933.) Oppenheimer.

W. C. Cutting, **H. G. Mehrtens** und **M. L. Tainter**, *Wirkung und Verwendung von Dinitrophenol; aussichtsreiche Stoffwechselanregung.* (Vgl. C. **1933**. II. 1546.) Bei Tier u. Mensch bewirken 3—5 mg/kg 1,2,4-Dinitrophenol eine Stoffwechselsteigerung, die therapeut. bei Fettsucht, Hypothyreoidismus u. ähnlichen Zuständen brauchbar ist. Größere Dosen verursachen Temp.-Steigerung. (J. Amer. med. Ass. **101**. 193—95. 15/7. 1933. San Francisco, Stanford Univ., School of Med.) Oppenheimer.

Edward Charles Dodds und **William Jackson Pope**, *Dinitro-o-kresol als Stimulans für den Stoffwechsel. Dinitro-o-kresol* regt die Stoffwechselvorgänge ebenso an wie *Dinitrophenol* (vgl. Cutting, Mehrtens u. Tainter, vorst. Ref.) u. ist aus klin. Gründen, weil nur $^1/_3$ der Menge benötigt wird, brauchbarer. (Lancet **225**. 352—53. 12/8. 1933. Cambridge, Univ., Dep. of Chem.) Oppenheimer.

G. Norman Myers, *Eine Untersuchung über die pharmakologische Wirkung einiger neuer Ersatzpräparate für Morphin und Heroin. Dilaudid* u. *Dicodid* besitzen im Gegensatz zum *Eukodol* nach Verss. am isolierten Darm (Kaninchen), intakten Darm, pylor. Sphinkter u. Magen u. ileocol. Sphinkter (Katzen) eine beträchtlich stimulierende Wrkg. auf Tonus u. Bewegungen des Magen-Darmkanals. Die von den drei Verbb. auf die Atmung (Verss. an Katzen) ausgeübte Wrkg. ähnelt der des Morphins u. Heroins. Die Atmung wird verlangsamt, die Amplitude durch eine depressive Wrkg. auf das Atmungszentrum in der Medulla gesteigert. Auf die Bronchiolen wirken die Verbb. kaum bzw. gar nicht ein. Kleinere Dosen von Dilaudid u. Dicodid erhöhen die Empfindlichkeit des Vaguszentrums in der Medulla, größere Dosen erniedrigen sie. Eukodol wirkt dagegen schon in kleineren Dosen depressiv (Verss. an Katzen). Im Gegensatz

zum Eukodol werden spinale Reflexe u. Muskeltonus durch Dilaudid u. Dicodid gesteigert (Verss. an Katzen). Die Wrkg. auf das kardio-vaskulare System kann vernachlässigt werden. Subcutane Injektionen bewirken beim n. Tier (Maus) merkliche Analgesie. Die Toxizität von Dilaudid u. Eukodal ist viel größer als die von Dicodid. (Brit. med. J. **1933**. 282—87. 12/8. Cambridge, Pharmacol. Lab.) MAHN.

A. Esser und **A. Kühn**, *Über das Schicksal des Cardiazols im menschlichen Körper.* Bei einem mit 10 g *Cardiazol* tödlich vergifteten Menschen wurde der Cardiazolgeh. der wichtigsten Organe quantitativ bestimmt. Die Unters. ergab, daß ca. 7,4 g Cardiazol vom Magen resorbiert worden waren. Die Leber hatte als Giftspeicher fungiert, trotzdem waren größere Giftmengen ins Blut gelangt. Die vor allem klin.-anatom. geschädigten Organe: Herz u. Niere besaßen den geringsten Cardiazolgeh. Die Niere ist Hauptausscheidungsorgan, während der Dickdarm das Cardiazol nur in geringem Umfange ausscheidet. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **171**. 284—88. 22/7. 1933. Bonn, Inst. f. gerichtl. u. soziale Med. d. Univ.) MAHN.

G. Joseph Gnanadickam, *Pantocain in der Augenchirurgie.* Pantocain kann Cocain ersetzen. (Indian med. Gaz. **68**. 376—77. Juli 1933. Tirupatur Ramnad Distr. Schwed. Missions Hosp.) OPPENHEIMER.

George B. Roth, *Relative depressive Wirkungen gewisser Barbiturate auf das Herz von Elasmobranchien.* Unterss. mit *Nembutal* (I), *Amytal* (II), *Luminal* (III) u. *Veronal* (IV) an *Squalus acanthias* (V) u. *Raia stabuliforis*. Die Wrkgg. von I, II u. III sind hoch, verglichen mit IV am sino-auricular-ventricular-Präparat von V. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 563—65. Jan. 1933.) REUTER.

H. Kähler, *Parenterale Leberextraktbehandlung bei Anämien.* Klin. Erfahrungen mit Leberinjektionspräparaten unter besonderer Berücksichtigung des *Heprakton*. (Mercks Jber. **46**. 21—28. Juni 1933. Nürnberg, Allgem. Krhs. 2. med. Klin.) OPP.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Methylenblau als Antidotum bei CO-Vergiftung.* (Vgl. C. **1933**. II. 1393.) Verss. mit tracheotomierten Kaninchen. Die Verss. bestätigen die früheren Ergebnisse, daß *Methylenblau* (I) dem Tier zum Überstehen der Vergiftung behilflich ist. Wahrscheinlich wirkt I als vorübergehender Katalysator (E. S. G. BARRON C. **1929**. I. 2790) an Stelle des gebundenen Hämoglobins, bis sich n. Atmung wieder einstellt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 493—94. Amer. J. Physiol. **104**. 139—41. 1933. Univ. of California, Dep. of Zoology.) REUTER.

H. B. Arbuckle und **O. J. Thies jr.**, *Tödliche Vergiftung mit Natriumnitrit.* Vff. berichten über einen Fall von $NaNO_2$-Vergiftung, wobei ein 2-jähriges Kind nach Verschlucken eines $NaNO_2$-Krystalles zunächst heftig erbrach u. innerhalb 15 Min. starb. Ein Tiervers. bestätigt die starke Giftwrkg. des $NaNO_2$. (Ind. Engng. Chem., News Edit. **11**. 202. 10/7. 1933. Davidson N. C., Dav. College.) R. K. MÜ.

Dervieux, **Szumlanski** und **Dérobert**, *Untersuchungen über die Ausscheidung toxischer Alkoholdosen.* (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. **13**. 458—60. Juli 1933.) OPPENHEIMER.

F. Heim de Balsac und **Agasse-Lafont**, *Eine Reihe tödlicher bzw. verschieden schwerer Vergiftungen durch die Verwendung eines in Benzin gelösten Klebemittels. Prophylaktische Indikationen.* Es wurde das Krankheitsbild (hauptsächlich Hämorrhagien) einer großen Zahl gewerblicher Vergiftungen mit teilweise tödlichem Verlauf durch die *Benzin*dämpfe einer als Klebemittel verwendeten Kautschuklsg. beschrieben. Die Vergiftungen erstreckten sich nur auf die Belegschaft des Fabrikraumes, in dem die benzinhaltige Kautschuklsg. verwendet wurde, u. traten vorzugsweise bei jungen Mädchen u. Frauen auf. (Bull. Acad. Méd. **110** ([3] 97). 31—35. 4/7. 1933. Paris, Inst. d'Hyg. indust.) MAHN.

Abraham Cantarow, Calcium metabolism and calcium therapy; 2nd ed. Philadelphia: Lea & Febiger 1933. (252 S.) 12° flex. lea cl. 2,50.

Louis Gershenfeld, Urine and urinalysis. Philadelphia: Lea & Febiger 1933. (272 S.) 12°. flex. cl. 2.75.

F. Pharmazie. Desinfektion.

A. O. Bentley, *Was ist ein Gift?* Über Definition, Signierung u. Liste der Gifte nach dem Berichte des „Ausschusses für starkwirkende u. giftige Drogen". (Pharmac. J. **131** ([4] 77). 209. 12/8. 1933.) DEGNER.

T. Munesada, *Über die pharmakognostische Untersuchung der japanischen Droge „Nindo".* Genannte Droge stammt von Lonicera japonica Thunb. (J. pharmac. Soc. Japan **53**. 128—29. Juli 1933. [Orig.: japan. Ausz.: dtsch.]) LINDENBAUM.

Ivor Jones und **E. V. Lynn**, *Unterschiede zwischen Taxusarten.* Taxus brevifolia (Mittel-Brit.-Kolumbia bis Mittel-Kalifornien) zeigt eine von anderen Taxusarten (T. canadensis, baccata u. cuspidata) völlig abweichende chem. Zus., enthält nämlich weder äth. Öle, noch Alkaloide, noch Glucoside. Die Rinde enthält *Anthocyanine*, die Wurzelrinde 0,26% *Pektinsäure*. (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 528—31. Juni 1933. Seattle, Wash., U. S. A.) Degner.

George W. Fiero, *Chemische Untersuchung des Mutterkornöles.* Ein mit PAe. aus Mutterkorn extrahiertes fettes Öl, eine sehr dunkle, schwach grün fluorescierende, ranzig riechende Fl., VZ. 182, wurde untersucht. Das Fettsäurengemisch bestand aus (%%): 3,0 Myristin-, 25,0 Palmitin-, 2,1 Stearin-, 20,9 Öl-, 35,8 Ricinol- (vgl. Matthes u. Kürschner, C. **1931**. I. 2741), 13,2 Linol- u. Spuren Linolensäure, keine Arachinsäure. Zur Trennung der festen Fettsäuren bewährte sich besser als fraktionierte Krystallisation oder fraktionierte Fällung mit Mg-Acetat die fraktionierte Dest. der CH_3-Ester. (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 608—16. Juli 1933. Wisconsin, Univ.) Deg.

Kleinknecht, *Die Herstellung galenischer Präparate.* Vortrag. Prakt. Winke für die sachgemäße Bereitung von Salben, Lsgg., Ampullen, Fluidextrakten, Extrakten u. Tinkturen im Apothekenbetriebe. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **73**. 456—57. 11/8. 1933. Metzingen.) Degner.

H. E. Monk, *Lebertranemulsion mit Hypophosphiten.* (Unter Mitarbeit von **H. Brindle**.) 7 Muster der genannten Zubereitung verschiedener Herkunft zeigten Lebertrangehh. von 23,5—40,0, in einem Falle 57,4%, u. Gesamthypophosphitgehh. von 0,28—0,87%, während Brit. Pharm. Codex 50,0 bzw. 3,66% vorschreibt. Die Vorschrift sollte für alle derartigen Zubereitungen verbindlich erklärt werden. (Chemist and Druggist **119**. 64—65. 15/7. 1933. Salford u. Manchester, Univ.) Degner.

R. A. Valentini, *Kurze Abhandlung über den Teer, das Guajacol und dessen Hauptverbindungen.* Besprochen werden: Eigg., spezif. Rkk. u. therapeut. Verwendung von Steinkohlen- u. Holzteer, ferner die Gewinnung, chem. u. physikal. Eigg. sowie therapeut. Eigg. u. Verwendung von *Guajacol*, *Duotal* (Guajacolum carbonicum, $[CH_3O \cdot C_6H_4O]_2CO$), *Benzosol* (Guajacolum benzoicum, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$), *Guajacolsalol* (Guajacolsalicylat, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$), *Thiocol* (Kalium sulfoguajacolicum, $C_7H_7O_5SK$). (Boll. chim. farmac. **72**. 401—11. 15/6. 1933. Canosa Sannita.) Hellr.

C. A. Rojahn und **Alfred Blachny**, *„Theawa“*, *Radioaktivierte Kräuterelixire*, *„Radiumpin“*, *„Radium-Trinkkur“*. Die genannten Mittel (Hersteller: Wagner & Co., biochem.-pharmazeut.-kosmet. Fabrik u. chem.-pharmazeut. Lab. „Macuwa“, Leipzig C 1) wurden chem. u. von **Pose** auf Ra-Geh. untersucht. Ergebnisse: *„Theawa, radioaktiviertes Kräuterelixir Nr. 51“*, ist offenbar ein Auszug aus verschiedenen Kräutern mit je 10% Zucker u. A. u. etwas Salicylsäure. — *„Radiumpin, radioaktives, extra verstärktes Fichtennadelseesolbad“*, ist rohes NaCl mit 2% Fichtennadelöl u. fluorescierenden Farbstoffen. — *„Theawa-Radiumtrinkkur“* ist ein darüberstehendes W. angeblich radioakt. machendes Tonplättchen. — Ra-Geh. der Gesamtmenge einer Abfüllung jeder der 3 Zubereitungen höchstens $5 \cdot 10^{-7}$ g. (Apotheker-Ztg. **48**. 682—83. 10/6. 1933. Halle-Wittenberg, Univ.) Degner.

H. Kliewe und **J. Kindhäuser**, *Über die keimtötende Kraft der Kohlensäure.* Aus den angestellten Verss. ergab sich, daß sowohl apathogene Wasserbakterien (Vibrionen) als auch pathogene Keime der Typhus-Coligruppe von CO_2 zum Absterben gebracht werden. Wirkungsoptimum 37°, bei 18—20° nur geringe Wrkg. Bakteriensporen erwiesen sich als sehr widerstandsfähig. Künstliche u. natürliche CO_2-haltige Mineralwässer lassen sich durch 48-std. Erwärmen auf 37° prakt. keimfrei machen. (Arch. Hyg. Bakteriol. **110**. 211—18. 1933. Gießen.) Grimme.

T. Abe und **U. Asada**, Aomori, *Herstellung von antipyrinphenolsalicylsaurem Calcium.* Man läßt Phenol auf Antipyrin einwirken, Das so erhaltene Antipyrinphenol läßt man mit einer Mischung von Na-Salicylat u. Ca-Chlorid reagieren. Das Prod. wird als Antirheumatikum u. Antineuralgikum verwendet. (**Japan. P. 101410** vom 9/12. 1930, ausg. 21/7. 1933.) Buchert.

H. Hatakeyama und **C. Funai**, Kobe, *Herstellung eines Cardiotonicums.* Die wirksamen Digitalisbestandteile werden in einem einwertigen aromat. Alkohol, der am Benzolkern keine Hydroxylgruppe u. keine ungesätt. Seitenkette enthält, gel.; die Lsg. wird mit einem Lipoid von hoher Viscosität (Lanolin) gemischt u. das Gemisch mit einem gewöhnlich als Lösungsm. für Injektionen verwendeten Pflanzenöl, das

als Dispersionsmittel dient, versetzt. (**Japan. P. 101 464** vom 17/8. 1931, ausg. 21/7. 1933.) Buchert.

Gebr. Patermann, Teltow bei Berlin, *Haltbares, in Milch und anderen Flüssigkeiten leichtlösliches Malzpräparat*, dad. gek., daß *Malzextrakt* zu *Milch* in die Mischmaschine gegeben, hierauf zunächst k. u. sodann unter Erwärmung auf 40—45° langsam durchgearbeitet, in Dosen abgefüllt u. derart pasteurisiert wird, daß keine Koagulation eintritt. (**D. R. P. 579 347** Kl. 53i vom 11/11. 1931, ausg. 24/6. 1933.) Schütz.

Sally Oppenheim, Erfurt, *Mittel zur Behandlung von Zahnwurzelkanälen*. Der *Einsatz* für die Wurzelbehandlung besteht aus zwei verschiedenen *Metallen* in Form eines Stiftes oder drahtartigen *Metallkörpers*, z. B. einem *Gold-* u. einem *Silberdraht*, die mit *Gold* zusammengelötet sind. (**E. P. 394 260** vom 5/1. 1933, ausg. 13/7. 1933.) Schütz.

Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, Illinois, V. St. A., *Ester mehrwertiger Alkohole mit aliphatischen Carbonsäuren*. Als *baktericide* oder *bakteriostat. Mittel* werden die Ester mehrwertiger Alkohole, wie Glykol oder Glycerin, mit Säuren der Formel $RR'CHCO_2H$ (R u. R' = Alkyle, die zusammen nicht weniger als 12 u. nicht mehr als 20, im besonderen zwischen 15 u. 18 C-Atome enthalten) hergestellt. Erwähnt werden *Äthylenglykolide* u. *Glyceride* von *Di-n-pentyl-*, *n-Butyl-n-hexyl-*, *n-Butyl-n-heptyl-*, *n-Hexyl-n-amyl-*, *Di-n-hexyl-*, *n-Butyl-n-octyl-*, *n-Hexyl-n-heptyl-*, *n-Butyl-n-nonyl-*, *Di-n-heptyl-*, *n-Laurylätthyl-*, *n-Propyl-n-undecyl-*, *n-Heptyl-n-octyl-*, *Di-n-octyl-*, *n-Nonyl-n-heptyl-*, *n-Heptyl-n-decyl-* *n-Hexyl-n-undecyl-*, *Di-n-nonyl-* u. *n-Heptyllaurylessigsäure*. — Z. B. werden 256 g Diheptylessigsäure mit 31 g Glycerin durch Erhitzen verestert u. in üblicher Weise aufgearbeitet. Der Ester kann nicht ohne Zers. dest. werden. (**A. P. 1 917 681** vom 21/1. 1931, ausg. 11/7. 1933.) Don.

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung eines wasserlöslichen Desinfektionsmittels* nach D. R. P. 579 897, 1. dad. gek., daß Harzseife zur Löslichmachung des Chlorthymols verwendet wird. — 2. dad. gek., daß Harz, Öl, NaOH, Chlorthymol u. gegebenenfalls A. oder geeignete Ersatzmittel zusammengeschmolzen werden. — Die aus derartigen Chlorthymollsgg. durch Verd. mit W. hergestellten Emulsionen sind wesentlich haltbarer als diejenigen nach D. R. P. 579 897, aus denen das Chlorthymol sehr bald krystallin. ausfällt. Z. B. schm. man 20 Teile *Kolophonium* oder ein ähnliches Harz, 2 Teile *Olein*, 20 Teile *A.*, 50 Teile *Chlorthymol* u. 8 Teile *NaOH* (40° Bé) zusammen. Der A. kann teilweise oder ganz ersetzt werden durch andere den E. des Chlorthymols erniedrigende Stoffe, wie z. B. *Cyclohexanon* oder *Campher*. Diese 50%ig. Chlorthymolstammlsg. läßt sich beliebig mit W. verd. (**D. R. P. 580 880** Kl. 30 i vom 8/2. 1927, ausg. 17/7. 1933. **Zus. zu D. R. P. 579 897**; **C. 1933. II. 1553.**) Schottländer.

Cours de pharmacie galénique. Mons: G. Delporte 1933. (296 S.) 4°. 70 fr.

G. Analyse. Laboratorium.

S. Schmidt-Nielsen, *Die internationale Analysenkonvention vom 13. Mai 1929.* Überblick über die in der Konvention enthaltenen Vereinbarungen. (Forhandl. 4. nordiske Kjemikermote Oslo **1932**. 2 Seiten. Sep.) R. K. Müller.

Horst Brückner, *Temperaturregulierung mit Hilfe von Kontaktthermometern.* Es wird ein neues Kontaktthermometer (Hersteller: H. Juchheim, Ilmenau) beschrieben, dessen Capillarrohr oberhalb des unteren Temp.-Meßbereiches eine Krümmung enthält, worin eine Pt-Drahtspirale eingeschmolzen ist; diese ist mit einer Anschlußklemme u. einem Pt-Draht verbunden u. wird mit einem magnet. betätigten Weicheisenkern im oberen Meßbereich auf die gewünschte Temp. eingestellt. Die zweite Anschlußklemme ist kurz oberhalb des Hg-Sammelgefäßes angebracht. Durch den Stromschluß zwischen Hg-Faden u. Pt-Draht wird ein Relais betätigt, das den Heizstrom ausschaltet. Zwecks Vermeidung von Funkenbldg. ist außen zwischen die Klemmen ein Kondensator zwischengeschaltet. Ein Thermostat mit 50 l W. konnte mit Hilfe des Thermometers unter Verwendung eines 250 Watt-Tauchsieders bei kräftigem Rühren monatelang auf $+30 \pm 0{,}1°$, ein Metallblockofen von 50 cm Länge auf $300 \pm 1°$ konstant gehalten werden. (Chem. Fabrik **6**. 342—43. 16/8. 1933. Karlsruhe, Gasinstitut.) R. K. Müller.

T. Bedford und **C. G. Warner**, *Der Einfluß der Strahlungswärme und Luftbewegung auf die Abkühlung des Katathermometers.* (Vgl. Hill, C. **1922**. IV. 20.) Der Faktor

des Instrumentes nach der Gleichung $F = 0{,}27\,\Theta$ mal Abkühlungszeit in Sek. steigt mit fallendem Θ (Θ = 36,5 minus Temp. der Luft in Celsiusgraden). Angaben über Messungen bei stiller u. bewegter Luft, über Einzelheiten vgl. Original. (J. of Hyg. **33**. 330—48. Aug. 1933.) Groszfeld.

A. F. Dufton, *Die Anwendung von Katathermometern zur Messung der Äquivalenttemperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Angabe eines Nomogramms zur Umrechnung der Abkühlungszeit des Schwarz- bzw. Silberthermometers auf die Messungen mit dem Eupatheoskop entsprechenden Äquivalenttempp. (J. of Hyg. **33**. 349—52. Aug. 1933.) Gd.

Wm. B. Warren, *Laboratoriumsapparat zur Herstellung eines geregelten Temperaturverlaufes.* Um einen elektr. Ofen innerhalb bestimmter Zeit (3, 6, 12, 24 Stdn.) bei regelmäßiger Temp.-Steigerung auf z. B. 1000° zu erhitzen u. zugleich die Temp. automat. zu registrieren, hat Vf. ein Schaltungsschema entwickelt, bei dem der Registrierstift u. ein Gleitwiderstand auf einer gemeinsamen Welle sitzend über die nebeneinanderlaufenden Streifen des Registrierblattes bzw. eines Drahtwiderstandes mit Schlittenführung gleiten. Durch drei Widerstände können (bei 110 V) Stromstärken von 5, 10 u. 15 Amp. entsprechend der gewünschten Erhitzungszeit eingestellt werden. Einzelheiten vgl. im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 285—86. 15/7. 1933. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Coal Res. Lab.) R. K. Mü.

H. G. Beier und **H. Brintzinger**, *Ein Lufthermostat für Löslichkeitsbestimmungen.* (Kolloid-Z. **64**. 173—75. Aug. 1933. Jena, Univ., Anorgan. Abt. d. Chem. Lab.) Rog.

Nathan L. Drake und **Joseph R. Spies**, *Ein einfacher Extraktionsapparat von großem Fassungsvermögen.* Ein kurzhalsiger Rundkolben mit 12 l Inhalt wird als Extraktionsgefäß verwendet. Am Boden wird ein Abflußrohr von 7,5 cm Länge u. 25 mm Weite angeschmolzen, an das mittels Gummischlauch das entsprechend gebogene Heberrohr (5 mm weit) angesetzt wird. Auf dem Ansatzstück liegt ein mehrfach durchbohrtes Stück Kork auf, das in der Mitte ein bis in den Hals des Kolbens reichendes Rohr trägt u. mit einer dünnen Lage Baumwolle überschichtet wird, die zur Filtration des Extraktes dient. Das Siedegefäß ist ein 3-fach tubulierter Rundkolben, in dessen mittleren Stopfen ein Heizdampfrohr aus Cu ein- u. ausgeführt wird, während die seitlichen Stopfen die Rohre zur Abführung des Dampfes (Steigrohr mit anschließendem, zum Extraktionsgefäß absteigendem Kühler) u. zur Rückführung des Extraktes tragen. Auf das Extraktionsgefäß ist ein Rückflußkühler aus Cu aufgesetzt, aus dem das Kondensat durch ein gläsernes Rücklaufrohr zum Extraktionskolben fließt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 284. 15/7. 1933. College Park, Md., Bur. of Chem. and Soils.) R. K. Müller.

Leslie Titus und **V. W. Meloche**, *Ein Mikroextraktionsapparat.* Für die Extraktion von Seewasserrückständen mit Ä. entwickeln Vff. nach Verss. mit einem Mikroapp. nach Soxhlet einen Extraktionsapp., bei dem das becherförmige Extraktionsgefäß *D* von 4 g Gewicht in einem etwas weiteren Becher *A* sitzt, auf dem ein Al-Ring (mit Durchlässen) liegt, der das in der Mitte verengte Röhrchen mit dem Extraktionsgut trägt; dieses ragt — am unteren Ende mit Filtrierpapier verschlossen — gerade in *D* hinein. *A* ist in ein am Rückflußkühler oberhalb des Ablaufendes angesetztes Verlängerungsstück eingeschliffen. Die Extraktion erfolgt unter vermindertem Druck bei Erwärmung mittels einer Glühlampe. Nach beendeter Extraktion wird der ganze App. durch einen mit dem oberen Ende des Rückflußkühlers verbundenen Hahn evakuiert, um den Ä. zu verdampfen u. sodann der Rückstand in *D* bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit den bei Makroextraktion erhaltenen gut überein. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 286—88. 15/7. 1933. Madison, Wis., Univ.) R. K. Mü.

J. H. Park, *Der Einfluß der Gebrauchstemperaturbedingungen auf die elektromotorische Kraft ungesättigter tragbarer Standardzellen.* Ungleichmäßige Temp.-Verteilung zwischen den beiden Schenkeln eines Weston-Elementes (einseitige Erhitzung durch irgendeine Wärmequelle, auch Heizwiderstand, Sonnenbestrahlung, Handwärme oder Abkühlung durch Zugluft) bewirkt einen Fehler in der EK. von ca. $300 \cdot 10^{-6}$ V für 1° Temp.-Differenz. Die Fehlerquelle kann durch Einstellen in ein Isoliergefäß (Cu-Becher isoliert mit Mineralwolle, äußerer Mantel aus Messingblech mit Holzboden) oder durch Umkleidung mit 1,5 mm starkem Cu-Blech ausgeschaltet werden. Die Hysteresisfehler infolge Temp.-Änderung sind bei verschiedenen Elementen verschieden groß; es wird empfohlen, sofort nach der Temp.-Änderung die EK. zu bestimmen. Bei n. Laboratoriumsbedingungen sind Vorsichtsmaßregeln gegen Hysteresis nur erforderlich, wenn eine Genauigkeit von mindestens 0,03% verlangt wird. (Bur. Standards J. Res. **10**. 89—98. Jan. 1933. Washington.) R. K. Müller.

G. W. Bowdler, *Ein Widerstand für Hochspannungsmessungen.* Ein billiger u. handlicher 100 Megohm-Widerstand für die Messung von Gleich- u. Wechselspannungen kann zusammengesetzt werden aus Widerstandseinheiten, ähnlich den gewöhnlich als Gitterableitung benutzten Hochohm-Widerständen. Die Konstruktion u. das Arbeiten eines solchen Widerstandes werden beschrieben. Der Widerstand ändert sich durch Erwärmung bei Belastung, die Größe dieser Änderung ist angenähert proportional zum Quadrat der angelegten Spannung u. beträgt bis zu —2,6% bei 100 kV. Setzt man diese Änderung in Rechnung, so können Spannungen bis hinauf zu 100 kV auf 1—2‰ genau gemessen werden. (J. Instn. electr. Engr. **73**. 65—68. Juli 1933. Nat. Phys. Labor.) Kollath.

P. Vernotte, *Eine praktische Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Metallstäbe.* Die Schwierigkeiten, die der Best. der Wärmeleitfähigkeit eigen sind, werden in großen Zügen erklärt. Bei dem neuentwickelten Verf. umgeht man diese Schwierigkeiten dadurch, daß Metallproben ohne besondere Vorbereitung u. Bearbeitung verwendet werden u. daß die Temp. der Probe selbst gar nicht gemessen wird. Ein Ofen kann als Funktion seiner Temp. eine bestimmte Wärmemenge ausstrahlen. Bringt man einen Stab in den Ofen, so wird dadurch die Wärmestrahlung des Ofens erhöht. Dieser Zuwachs ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Stabes, die die Strahlung nach außen bringt, u. von den Wärmeaustauschkoeff. des Stabes mit dem Ofen u. mit der Luft. Für verschiedene Stellungen des Stabes zum Ofen hat Vf. die Berechnung der drei Unbekannten durchgeführt u. in einfachen Kurven zusammengestellt. Auch wird ein vereinfachtes Rechenverf. angegeben, das häufig anwendbar ist. Der Aufbau der Apparatur u. Arbeitsvorschriften werden mitgeteilt. (Sci. et Ind. **17**. 17. 20 Seiten bis 283. Juni 1933. Paris, Lab. de Physique du Service des Recherches de l'Aéronautique.) Goldbach.

H. Alterthum und **M. Reger**, *Neue Lichtquellen für wissenschaftliche Zwecke.* (Licht **3**. Nr. 4. 13 Seiten. Sep. — C. **1933**. II. 1061.) R. K. Müller.

Martin Reger, *Die Natriumentladungsröhre und ihre Anwendung.* (Vgl. vorst. Ref.) Grundlagen, Beschreibung, Anwendungsgebiete. (Helios **1933**. Nr. 13. 2 Seiten. Sep.) R. K. Müller.

E. Alexander, *Ein Hochvakuumspektrograph für chemische Analyse mit Röntgenstrahlen.* Eine Modifikation der Röntgenspektrographen nach dem Braggschen Prinzip wird beschrieben. Der Spektrograph hat 2 Dispersionen mit 8 u. 13 cm Filmradius u. ermöglicht Aufnahmen bis zu einem Winkelbereich von 120°, der durch eine geeignete Schwenkvorr. völlig gleichmäßig belichtet werden kann. (Z. Physik **83**. 512—16. 28/6. 1933. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) Skaliks.

Evald L. Skau und **Blair Saxton**, *Einige Fehler, die der gewöhnlichen Bestimmung des Gefrierpunktsdiagramms von binären Mischungen anhaften.* Vff. untersuchen das System β-Chlorcrotonsäure-β-Chlorisocrotonsäure (vgl. C. **1929**. I. 1665) nach der üblichen Methode mit wenig Substanz u. verschieden starkem Unterkühlen u. ohne Korrektur für die Konz.-Änderung durch das Ausfrieren. Das $N - t$-Diagramm u. das $\log N - 1/T$-Diagramm werden mit früher genau bestimmten verglichen. Bei der ungenauen Methode verschiebt sich sowohl die eutekt. Temp., wie auch die Zus. des Eutektikums merklich. Die Fehlerquellen werden an der Hand von Diagrammen u. von thermodynam. Formeln diskutiert (vgl. Original, da eine kurze Wiedergabe unmöglich). Es zeigt sich, daß man einen Ast der Temp.-Zus.-Kurve bis zu Tempp. unterhalb der eutekt. verfolgen kann. Außer auf das Nachhinken des Thermometers kommt es sehr auf die Entropie beim Schmelzen an. Q/T variiert sehr stark. Namentlich in der Nähe der eutekt. Temp. häufen sich die Fehler u. führen leicht zu falschen Schlüssen. (J. physic. Chem. **37**. 183—96. Febr. 1933. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Chem.) W. A. Roth.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Justin Hausner, *Einfache Methode zur Bestimmung des wirksamen Chlors in Bleichlaugen.* (Vgl. C. **1927**. II. 466.) Statt des von Feigl u. Schummer (C. **1924**. II. 1374) empfohlenen $SbCl_3$ schlägt Vf. zur Titration von Hypochlorit Lsgg. von Brechweinstein mit Indigocarminzusatz vor. Die durch Lösen von 4,675 g $KSbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2\ H_2O$ u. 0,14 g Indigocarmin in 600 ccm W., Zugabe von reiner konz. HCl u. Auffüllen auf 1 l hergestellte Maßlsg. ist im Gegensatz zu $Na_2S_2O_3$-Lsg. sehr lange unverändert haltbar. Die Titration erfolgt, wie von Feigl u. Schummer an-

gegeben. (Chemiker-Ztg. **57**. 634. 12/8. 1933. Radebeul-Dresden, Chem. Fabrik Pyrgos G. m. b. H.) R. K. Müller.

Rodolpho Krauer jr., *Experimentelle Untersuchung über die Empfindlichkeit des Diphenylamins als Reagens auf Salpetersäure.* Vf. schlägt vor, den Nachweis von HNO_3 in konz. H_2SO_4 in der Weise auszuführen, daß in der Säure einige Krystalle von Diphenylamin gel. werden. Wenn hierbei noch keine Blaufärbung auftritt, die auf größere Mengen HNO_3 schließen läßt, kann sie bei Zugabe einiger Tropfen bzw. einer größeren Menge dest. W. entstehen. Es wird gezeigt, daß in H_2SO_4 mit einem HNO_3-Geh. von 0,000 42% die Rk. erst sichtbar wird, wenn einige Tropfen W. zugefügt sind, in einer Säure mit 0,000 84% HNO_3 ist schon ohne W.-Zugabe eine langsame Blaufärbung zu bemerken, in einer Säure mit 0,000 21% HNO_3 ist sie auch nach W.-Zugabe noch sehr schwach. Diese HNO_3-Menge dürfte demnach die Empfindlichkeitsgrenze der Diphenylaminrk. darstellen. (Chimica **1**. 122—23. Mai 1933.) R. K. Müller.

L. Szegö und **B. Cassoni**, *Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens.* Die Rotfärbung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthaltenden Lsgg. bei Zugabe von SCN' zeigt für die Anwendung zur colorimetr. Best. des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ den Nachteil, daß sie nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, da sie außer von der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konz. auch von der SCN'-Konz. u. der Ggw. anderer Ionen beeinflußt wird u. außerdem mit der Zeit besonders unter dem Einfluß des Lichtes Entfärbung durch $Fe(SCN)_2$-Bldg. eintritt. Bei Zugabe von Oxydationsmitteln, wie $K_2S_2O_8$, kann auch $Fe(SCN)_3$ unter Bldg. unl. Prodd. oxydiert werden. Es wird gezeigt, daß eine auf längere Zeit beständige u. colorimetr. verwertbare Färbung erzielt wird in Ggw. von HNO_3, deren Konz. nicht höher als 0,35-n. sein darf. Das Absorptionsmaximum wird bei 500 mμ gefunden. Die Empfindlichkeit der Rk. wird erhöht durch Anwendung eines starken KSCN-Überschusses. $Ca^{\cdot\cdot}$ stört in Mengen bis zu 2 g/l nicht, so daß das Verf. auch für W.-Analysen brauchbar ist. (G. Chim. ind. appl. **15**. 281—83. Juni 1933. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. Müller.

C. Morris Johnson, *Neues Verfahren zur Bestimmung von Molybdän in legierten und reinen Stählen.* Zur Vermeidung der Fällung mit H_2S entwickelt Vf. ein Verf., bei welchem Mo nach Red. mit $SnCl_2$ durch Cinchonin zur Fällung gebracht wird. Der Nd. wird zu MoO_3 verascht u. ausgewogen. Er enthält jedoch noch Verunreinigungen von Cu u. Sn, so daß eine besondere Weiterbehandlung des Nd. noch nötig ist. Die Methode liefert in dieser Form nur angenähert richtige Werte. Die Genauigkeit wird durch eine gleichzeitige Fällung mit Cinchonin u. Natriumthiosulfat erhöht. Der Nd. wird auch hier zu MoO_3 verglüht u. muß ebenfalls auf Verunreinigungen kontrolliert werden. (Iron Age **132**. Nr. 2. 16—17. 13/7. 1933.) Wentrup.

H. A. Bright und **Robert M. Fowler**, *Bestimmung von Aluminium in Nitrierstählen mit Hilfe von 8-Oxychinolin.* Vff. beschreiben ein Verf., bei welchem Al im Stahl durch Fällung mit $NaHCO_3$ von der Hauptmenge des Fe abgetrennt wird. Der Nd. wird nach Lsg. in Natronlauge gegeben, wo Reste von Fe u. Cr ausgeschieden werden. Bei Ggw. von Ni nimmt die Fällung unter Umständen Al mit. Das Al wird mit 8-Oxychinolin gefällt u. als $Al(C_9H_6ON)_3$ gewogen oder titriert. (Bur. Standards J. Res. **10**. 327—35. März 1933.) Wentrup.

J. V. Dubský und **J. Trtílek**, *Anwendung der Mercurimetrie zur Silberbestimmung.* Die Ag-Legierung wird in konz. HNO_3 gel., die Stickoxyde verjagt, die Lsg. mit W. verd., das Ag mit 0,1-n. NaCl gefällt u. der NaCl-Überschuß mit 0,1-n. $Hg(NO_3)_2$ in Ggw. von *Diphenylcarbazon* titriert. (Chem. Obzor **8**. 86—88. 1933.) Schönfeld.

G. Spacu und **P. Spacu**, *Neue makro- und mikrochemische Schnellmethode zur Bestimmung des Wismuts.* (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**. 248—53. Juli 1933. Cluj, Univ. — C. **1933**. II. 1401.) Eckstein.

Luigi Malossi, *Nephelometrische Methode zur Bestimmung geringer Wismutmengen.* Die von Vanino u. Treubert (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 1113) untersuchte Rk. $Bi_2O_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3$ wird zur nephelometr. Best. des Bi, insbesondere des Bi-Geh. im Cu, vorgeschlagen, wobei jedoch Vf. die Zugabe fertig bereiteter Na_2SnO_2-Lsg. deren Bldg. in Ggw. des $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ vorzieht. Um ein Absitzen des gebildeten Bi zu vermeiden, wird Agar-Agar in einer Suspension von 0,5% zugesetzt. Bei der Bi-Best. in Cu wird die Lsg. in HNO_3 zunächst in eine salzsaure Lsg. umgewandelt, verd., filtriert u. das Filtrat h. mit gesätt. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. behandelt, bis der grüne Cu-Salznd. sich eben noch löst. Nach Filtrieren wird der $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ u. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, eventuell etwas $Cu^{\cdot\cdot}$ enthaltende Filterrückstand mit konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. gewaschen u. in w., verd. HCl gel., die Lsg. eingeengt u. mit K_2SnO_2 behandelt; die Best. erfolgt

in diesem Falle wie sonst durch Vergleich der Rk. mit der ebenso ausgeführten Rk. einer Bi-Salzlsg. von bekanntem Geh. (Rend. Accad. Sci. fisich. mat., Napoli [4] **2**. (71). 83—90. 1932.) R. K. Müller.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Theodore A. Friedmann und **Earl B. Ritchie**, *Eine Methode zur Bestimmung von Äthanol.* Die Probe wird nach der Enteiweißung in einen 300-ccm-Kjeldahl-Kolben gebracht, *Talcum* zugesetzt u. auf 150 ccm gebracht. 100 ccm werden abdest. in einen vorgelegten gleichen Kolben mit 50 ccm k. W. Um Aceton u. Aldehyde zu entfernen, werden 10 ccm gesätt. $HgSO_4$-Lsg. in n. H_2SO_4 u. 5 ccm konz. NaOH zum Destillat gegeben, wiederum 80 ccm abdest. u. diese auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm $KMnO_4$ (0,1- oder 0,01-n.) u. 10 ccm 5-n. NaOH werden im Erlenmeyerkolben auf sd. W.-Bad 10 Min. erhitzt, sofort in die h. Lsg. ein aliquoter Teil obiger Lsg. gegeben (Oxydation zu Oxalsäure) u. 30 Min. weiter erhitzt. Darauf wird gekühlt, 10 ccm 10-n. H_2SO_4 zugesetzt u. einige Minuten stehen gelassen. Best. der Oxalsäure durch Jodometrie der restlichen $KMnO_4$. Leerkontrolle. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 451—52. Jan. 1933. Chicago, Univ., Dep. of Med.) Reuter.

Edwin Martin Case, *Die Bestimmung von Brenztraubensäure.* Zur Best. der *Brenztraubensäure* in Muskulatur in Mengen von 0,2—5,0 mg wird mit Trichloressigsäure enteiweißt. Zu 20 ccm des Filtrats werden 5 ccm 1%ig. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (in 2-n. HCl gelöst) gegeben u. hieraus nach 2-std. Stehen die ausgefällten oder gelöst gebliebenen Hydrazone 2-mal mit je 10 ccm Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterextrakte, die alle gebildeten Hydrazone u. unverändertes Reagens enthalten, werden mit festem $CaCO_3$ neutralisiert, die Lsg. auf 1—2 ccm auf dem Wasserbad eingeengt u. in 20 ccm Toluol aufgenommen. Aus der Toluollsg. wird beim 2—3-maligen Ausschütteln mit je 5 ccm 25%ig. Na_2CO_3 nur das Brenztraubensäurehydrazon extrahiert. Nach Ansäuern mit HCl wird wieder mit Essigester extrahiert u. der eingedampfte Rückstand in 5%ig. alkoh. KOH gelöst u. die tiefrote Lsg. mit etwa 1 mg Brenztraubensäure in 50 ccm gegen eine Standardlsg. colorimetriert. Fehlerbreite ± 2%. Die Methode ist spezif. gegenüber Glucose, Fructose, Glykogen, Stärke, Methylglyoxal, Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Hexosediphosphorsäure, Hexosemonophosphorsäure, Acetaldehyd, Formaldehyd, Aceton; nicht spezif. gegenüber Glykuron- u. Lävulinsäure, deren Hydrazone ebenfalls in Na_2CO_3 l. sind. (Biochemical J. **26**. 753—58. 1932. Cambridge, Biochem. Lab.) Lohmann.

C. A. Good, **H. Kramer** und **Michael Somogyi**, *Die Bestimmung von Glykogen.* Die Original-Pflüger-Methode ist immer noch besser als die bisherigen Verbesserungsvorschläge (außer Kahn, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **196** [1922]. 402). Die Beobachtung in bezug auf die A.-Konz. von Lawrence u. Mc Cance (C. **1932**. I. 3309) kann nicht bestätigt werden. — Ein 15-ccm-Pyrex-Reagensglas wird mit 2 ccm 30%ig. KOH pro g Gewebe beschickt, verkorkt gewogen, das Material hinzugefügt, verkorkt gewogen, offen in sd. W. gegeben, bis Gewebe gel.; Fällung mit 1,1—1,2 Voll. A. Erhitzen zum beginnenden Sieden, Kühlen u. Zentrifugieren. Dekantieren u. Rest-A. abdampfen. Zur Hydrolyse wird, entsprechend der Glykogenmenge 2—2,5 Stdn. mit 0,6-n. HCl oder n. HCl erhitzt. Zur *Zucker*-Best. empfiehlt sich Cu-Reagens; Ferricyanid wird leicht durch nicht vergärbare Substanzen reduziert. — Für Mengen unter 1 mg Glykogen wird ein 25×200-mm-Pyrexglas genommen u. zur Hydrolyse ein Rückflußkühler aufgesetzt. Der Zucker wird jetzt nach Neutralisation nach Shaffer-Hartmann bestimmt. (J. biol. Chemistry **100**. 485—91. April 1933. St. Louis, Lab. d. Jüd. Hosp.) Reuter.

Konrad Lang, *Eine Mikromethode zur Bestimmung des Prolins und des Oxyprolins.* Die zu untersuchenden Hydrolysate aus ca. 300 mg Eiweiß werden in aliquoten Teilen mit Hypochlorit behandelt, wodurch aus *Prolin* u. *Oxyprolin Pyrrolin* u. *Oxypyrrolin* entstehen. Diese werden durch Wasserdampfdest. aus dem Rk.-Gemisch abgetrennt, in die $HgCl_2$-Verb. übergeführt u. diese mit KCN in Lsg. gebracht. In einem Teil erfolgt die Best. der Summe von Pyrrolin u. Oxypyrrolin durch die Farbrk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, in einem anderen Teil wird das Oxypyrrolin allein durch Kondensation mit Isatin in verd. H_2SO_4 bestimmt. Indolacetaldehyd, der aus Tryptophan mit Hypochlorit entsteht, ist mit Wasserdampf nicht flüchtig u. stört daher die Rk. nicht. Die Best. der Farbintensität erfolgt durch das Stufenphotometer. Die Darst. der Sublimatverb. ist nicht nötig, wenn reine Lsgg. von Prolin u. Oxyprolin oder oxyprolinfreie Proteine zur Analyse gelangen. Zur Best. lassen sich sowohl alkal.,

wie saure Eiweißhydrolysate verwenden. Die Aldehydrk. des Oxypyrrolins wird dagegen durch andere bei der Wasserdampfdest. übergehende Substanzen, welche ll. Sublimatverbb. liefern, erschwert bzw. unmöglich gemacht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**. 148—54. 8/8. 1933. Kiel, Städt. Krankenanst.) Guggenheim.

Withrow Morse, *Chemie des Integuments. V. Eine neue Farbreaktion für Oxyprolin und ihre Brauchbarkeit zur Unterscheidung der Skleroproteine.* Zu 3 Tropfen eines sek. Alkohols (*Methylhexylresorcin*) wird von der zu prüfenden Substanz so viel zugesetzt, daß etwa 1 mg Oxyprolin anwesend ist. Das Ganze wird mit wenigen Tropfen W. gerade zugedeckt u. 0,5 g Na_2O_2 beigefügt. Nach Schütteln vorsichtiges, später stärkeres Erhitzen bis zur Trockne. Abkühlen unter fließendem W. Während des Abkühlens Zusatz von 2 ccm 5-n. HCl. Im kochenden W.-Bad entsteht eine rosarote Farbe. Die Rk. läßt sich nur mit sek. Alkohol ausführen u. fällt mit allen andern *Aminosäuren* u. *Peptiden* negativ aus. Außer mit Blut, Sehne, Haut u. Leder fiel die Rk. mit allen Gewebearten negativ aus. Desaminierte Haut (Behandlung mit salpetriger Säure) zeigt die Farbrk. nicht; ebenso nach Behandlung mit Formaldehyd. Oxyprolin scheint an Collagen locker gebunden. Für die Rk. ist von Bedeutung die OH-Gruppe, denn Prolin gibt die Rk. nicht, während sie mit *Hämocyanin* positiv ausfällt. (J. biol. Chemistry **100**. 373—77. März 1933. Philadelphia, Röhm Haas Comp. Inc.) Opp.

Alexander Jürgens, *Über die Jodausscheidung im Harn nach Zufuhr von Jodblut (Hämojodid). Zugleich ein Beitrag zur Methodik der Jodbestimmung.* Nach Verabreichung von KJ tritt J im Harn in organ. Bindung nicht auf. Nach Darreichung von jodiertem Blut, *Hämojodid*, ist aber ein Teil des Gesamtjods im Harn nicht fällbar durch $AgNO_3$-Lsg.; es liegt also in organ., nicht ionisierter Form vor. (Pharmacia **1932**. Nr. 6. 8 Seiten. Dorpat, Univ., Pharmakognost. Inst. Sep.) Wadehn.

C. Carrez, *Ein neues Ureometer.* Beschreibung des neuen einfach zu handhabenden App. zur volumetr. Harnstoffbest. in Urin u. Blut. Über Einzelheiten vgl. Original. (Bull. Sci. pharmacol. **40**. 22—28. Jan. 1933. Lille, Faculté libre de Méd. et de Pharm.) Groszfeld.

Ernest A. Pribram, *Eine mikrokrystallographische Studie über Phosphate und ihre praktische Anwendung.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. II. 420 ref. Arbeit. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 444. Jan. 1933. Chicago, Loyola Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol. u. Preventive Med.) Reuter.

Theodore Koppanyi, **William S. Murphy** und **Stephen Krop**, *Colorimetrische Bestimmung von Barbital und ihre Anwendungen.* Vff. extrahieren die Unters.-Lsg. mit 10 Voll. Chlf. u. teilen davon 6 ccm in 3 Teile (A, B, C). Zugabe von 0,05 ccm 1%ig. *Co*-Acetatlsg. in Methanol zu A, 0,1 ccm zu B, 0,2 ccm zu C. Es tritt eine besondere Färbung auf. Zu A 0,1 ccm, zu B 0,2 ccm, zu C 0,4 ccm 1% *Ba-Hydroxyd*-Lsg. in absol. Methanol. Bei Ggw. von Barbituraten stets blaue Farbe in A, evtl. auch in B u. C, je nach der Konz. Ist nur A blau, enthält die Lsg. $<$ 0,25 mg/ccm, wenn auch B blau, enthält die Lsg. $<$ 0,5 mg, wenn C blau, $>$ 0,5 mg Barbiturat. Durch Vergleich mit Lsgg. bekannter Konz. kann der Barbituratgeh. colorimetr. bestimmt werden. — Empfindlichkeit 1 : 20000. W. muß sorgfältig ausgeschlossen werden. — Die Rk. ist nur positiv mit Barbital (I) u. Barbituraten; andere Substanzen geben andere Farben. Auf *Malonsäure* u. *Harnstoff* ist die Rk. negativ, ebenso *Sulfonal*, *Urethane*, *Harnsäure*, *Xanthin*, *Adenin*, *Cystein*, *Leucin* u. *Allantoin*. *Sulfocyanate* u. einige andere geben eine blaue Farbe, die aber nach Zugabe des $Ba(OH)_2$ verschwindet. — *Barbital-Na* verschwindet 3 Min. nach intravenöser Gabe von 300 mg pro kg Körpergewicht zum größten Teil aus dem Blut, nach 6 Min. vollständig. Eingehende Angaben über die Exkretion von I. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 542—44. Jan. 1933. Georgetown, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. u. Materia Medica.) Reuter.

W. A. N. Markwell, *B.-P.-1932-Destillationsapparat. Modifizierte Vorlage.* Beschreibung u. Abb. eines Meßgefäßes zum Auffangen u. schnellen u. genauen Messen von Destillaten (Hersteller: A. Gallenkamp & Co., Ltd., Sun Street, Finsbury, E. C. 2). (Pharmac. J. **131** ([4] 77). 209. 12/8. 1933. Potter & Clarke, Ltd.) Degner.

F. Schlemmer und **M. Siegert**, *Die Verschiedenheit der Alkoholzahlen bei den Arzneibuchtinkturen.* Zweifel am DAB. 6-Verf. zur Best. der Alkoholzahl u. des dabei verwendeten Faktors 7,43 erwiesen sich bei vergleichenden Unterss. als ungerechtfertigt. Aber man destilliert besser, bis ein Thermometer den dem Barometerstande entsprechenden Kp. des W. anzeigt, u. dann noch 1 ccm nach. Zur Aufklärung des „A.-Schwundes" (Unterschied zwischen dem bei der Bereitung der Tinktur angewendeten

u. dem in der fertigen Tinktur ermittelten A.-Geh.) wurden Verss. mit verschiedenen Tinkturen ausgeführt (Einzelheiten im Original). Bei sachgemäßer Arbeit u. Verwendung vorschriftsmäßiger Drogen liegt die Alkoholzahl stets über der vom DAB. 6 geforderten; niedrigere Werte lassen bestimmt auf Mängel schließen. (Standesztg. dtsch. Apotheker, Apotheker-Ztg. **48**. 932—35. 11/8. 1933. München, Univ.) Degner.

Berl S. Alstodt, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Paraffin.* Es wird das für Wachs in U. S. P. angegebene Verf. empfohlen: Ermittelung des A.-W.-Gemisches von bekannter D., in dem die Paraffinprobe schwebt. (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 653—54. Juli 1933. Long-Island-Univ.) Degner.

Guillaume Valette, *Die Anwendung der Silicowolframsäure zu Nachweis und Bestimmung des Novocains.* Die Säure liefert k. krystallin. Fällung von der Zus. $12\,Wo_3SiO_3 \cdot 2\,H_2O \cdot 2\,C_{13}H_{20}O_2N_2 + 3\,H_2O$, h. ohne Krystallisationswasser, Form beider Krystalle charakterist. (Abbildung im Original.) Die Fällung ist in Lsgg. mit 0,5 n. HCl u. bei Zimmertemp. optimal. Den Novocaingeh. einer Lsg. erhält man bis auf $\pm 1\%$ genau aus dem Glührückstand (p) des Nd. u. dem Vol. (V) von Fällungsfl. + Waschwässern nach der Gleichung $x = 0{,}1916\ (p + 0{,}000\,033\ V)$. (Bull. Sci. pharmacol. **40**. 28—33. Jan. 1933.) Groszfeld.

Akciova Společnost dříve Škodovy Závody, Pilsen, *Spezialreagenspapier zur Bestimmung der Alkalitäts- und Aciditätsgrenzen von Flüssigkeiten.* Das Papier wird mit der Indicatorlsg. getränkt, getrocknet u. hierauf mit einer solchen Menge einer Säure oder eines alkal. Salzes imprägniert, daß bei dessen Anwendung, d. h. raschem Eintauchen u. Herausnehmen aus der Fl., derjenige Farbenumschlag erfolgt, der dem einverleibten Alkalitäts- oder Aciditätsgrad entspricht. Die Papiere dienen zur Kontrolle von Beizfll., Kühlfll. bei der Metallbearbeitung u. dgl. (**Tschechosl. P. 40 352** vom 3/12. 1929, ausg. 10/7. 1932.) Schönfeld.

Mono G. m. b. H., Hamburg, *Gasanalysenapparat*, bei dem ein Gemisch, das die brennbaren Gase u. O_2 enthält, über ein Metalloxyd, vorzugsweise CuO, geleitet wird, um die Verbrennung herbeizuführen. Um eine zu hohe Steigerung der Temp. beim Überleiten über das Metalloxyd zu vermeiden, die zu einer Schmelzung u. Red. des Oxydes führen kann, leitet man das Gasgemisch zunächst durch einen hoch erhitzten Raum, in welchem sich ein Katalysator (Palladiumasbest) befindet, der eine Vereinigung des in den Gasen vorhandenen O_2 mit den brennbaren Bestandteilen herbeiführt, u. dann erst über CuO. (**E. P. 392 881** vom 28/2. 1933, ausg. 15/6. 1933. D. Prior. 29/2. 1932.) Geiszler.

Brandl & Co. Komm.-Ges., Wien, *Apparat zur Bestimmung der Dichte von Gasen* mittels eines langen (6—10 m) Standrohres, bei dem die Druckdifferenz an seinem unteren u. oberen Ende ein Maß für die D. des in ihm befindlichen Gases gibt. Um von äußeren Einflüssen (Atmosphärendruck) unabhängig zu sein, benutzt man an Stelle eines einfachen Rohres ein oben U-förmig umgebogenes Rohr, dessen beide Schenkel in den Raum ragen, in welchem sich das zu untersuchende Gas befindet, u. mißt den Druckunterschied, der zwischen dem oberen u. unteren Teil des Rohres vorhanden ist, in einem Differentialmanometer. Die Feststellung des Druckes am oberen Ende des Rohres geschieht mit einem Meßrohr, das unten U-förmig umgebogen ist u. in seinem einen Schenkel mit W., im anderen Schenkel mit Hg gefüllt ist. Der letztere wird mit dem Differentialmanometer verbunden. (**E. P. 393 507** vom 9/12. 1932, ausg. 29/6. 1933. Oe. Prior. 11/12. 1931.) Geiszler.

[russ.] **Jakow Iwanowitsch Michailenko**, Einführung in die chemische Analyse. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (179 S.) 3 Rbl.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. Podszus, *Mechanische Zerkleinerung bis in kolloide Gebiete.* Die bei jedem Mahlvorgange, besonders aber bei denen, die bis in kolloide Dimensionen führen, erhaltenen Materialien unterliegen, da eine Homodispersität bisher niemals auch nur annähernd erreicht werden konnte, in bezug auf ihre Zusammensetzung statist. Gesetzmäßigkeiten, von denen hier diejenigen diskutiert werden, die zu Aussagen über die nach dem Mahlen zu erwartenden Mengen einer bestimmten feinen Korngröße führen.

In energet. Überlegungen wird weiter gezeigt, daß der Wirkungsgrad der meisten Mahlanlagen insofern sehr schlecht ist, als er nicht allein gegenüber einem idealen Wert, der unter Benutzung von Oberflächenspannung, -energie, innerer Verdampfungswärme usw. abgeschätzt werden kann, äußerst klein (im günstigsten Falle 1%) ist, sondern auch mit abnehmender Korngröße eher zu- als abnimmt. — Es wird ein Mahlverf. beschrieben, nach dem auch bei Trockenmahlung beliebige Stoffe, z. B. auch zähe Metalle, zunächst grob zerteilt, dann aber auch bis zu kolloider Feinheit vermahlen werden können. (Kolloid-Z. **64**. 129—43. Aug. 1933. Berlin-Friedrichshagen.) Rogowski.

K. Nesselmann, *Ein Übersichtsdiagramm für das Verhalten von Absorptionsmaschinen mit druckausgleichendem Gas.* (Z. ges. Kälte-Ind. **40**. 117—22. Aug. 1933. Berlin-Siemensstadt.) R. K. Müller.

H. J. Mc Intire, *Vergleich der Kohlensäure- und Ammoniakkühlzyklen.* Vf. untersucht den Verlauf der Kühlung u. der Kompressorarbeit bei Verwendung von CO_2 u. von NH_3 als Kältemittel in Zweistufenkompressoren u. in einer CO_2 u. NH_3 verwendenden Zweistoffkältemaschine. (Power **77**. 412—14. Aug. 1933. Univ. of Illinois.) R. K. Müller.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von wässerigen Emulsionen.* Als Emulgierungsmittel werden die Kondensationsprodd. von Aminoalkoholen mit Naphthen, künstlichen u. natürlichen Harzsäuren oder deren Sulfonierungsprodd. verwendet. (**E. P. 394 657** vom 18/9. 1931, ausg. 27/7. 1933.) Richter.

Maschinenfabrik Sürth, Zweigniederlassung der Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G., Sürth, *Erzeugung von kompaktem Kohlensäureeis*, wobei fl. CO_2 durch Wärmeentziehung in den festen Aggregatzustand übergeführt u. die Wärmeentziehung durch Verdampfung eines Teiles der fl. CO_2 bewirkt wird, 1. dad. gek., daß aus einem restlos u. dauernd mit fl. CO_2 gefüllten Behälter, der unter einem über dem Tripelpunkt liegenden Druck steht, ein entsprechender Teil der CO_2 durch ein in der Wand des Fl.-Raumes angebrachtes Diaphragma unter Entspannung unter den Tripelpunkt austritt. — 2. dad. gek., daß der aus dem Gefrierbehälter durch das Diaphragma austretende Teil der CO_2 stetig aus einem Vorratsbehälter o. dgl. ergänzt wird. — Ein weiterer, auf die Vorr. bezüglicher Anspruch. (**D. R. P. 581 727** Kl. 12i vom 17/1. 1930, ausg. 1/8. 1933.) Drews.

Alphonse Vergé, Paris, *Schutz einer Einrichtung zum Fördern von verflüssigten Gasen mittels einer Pumpe*, 1. dad. gek., daß die Außenluft in den App. oder in den App.-Teilen der Einrichtung, insbesondere in den Teilen der zum Fördern des verflüssigten Gases dienenden Pumpe, die mit der Außenluft in Berührung stehen oder kommen, durch ein in gasförmigem Zustand zugeführtes, wasserfreies Gas verdrängt wird. — 2. dad. gek., daß man als wasserfreies Gas das durch Verdampfung des verflüssigten Gases erzeugte Gas, zweckmäßig das in dem Behälter für das verflüssigte Gas entstehende Gas, verwendet. — Ein weiterer, auf die Vorr. bezüglicher Anspruch. (**D. R. P. 581 306** Kl. 17g vom 29/4. 1930, ausg. 25/7. 1933. F. Prior. 30/4. 1929.) Dr.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Müller**, Leverkusen, und **Heinrich Rump**, Leverkusen), *Stehender Röhrenkühler für korrodierende Gase*, dessen Rohre aus Pb bestehen, 1. dad. gek., daß die Rohre des Kühlers von im W.-Raum des Kühlers liegenden Zwischenböden getragen werden u. vom W.-Raum des Kühlers zugänglich sind. — 5 weitere Ansprüche. (**D. R. P. 580 582** Kl. 17f vom 6/7. 1930, ausg. 13/7. 1933.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf von Friedolsheim**, Ludwigshafen a. Rh., und **Martin Luther**, Mannheim), *Verfahren zur Umsetzung von organischen Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen*, dad. gek., daß man die Fl. mit den Gasen oder Dämpfen in feinverteilter Form im Gleichstrom durch eine aus zwei oder mehreren Kammern bestehende Kolonne derart, event. unter fortschreitender Milderung der Rk.-Bedingungen, hindurchführt, daß ein Rückfluß der Fl. in die vorhergehende Kammer nicht stattfindet. Gas u. Fl. werden während des Durchströmens durch die Kolonne, die aus mehreren übereinanderliegenden Kammern besteht, jeweils gemeinsam in die nächste Kammer übergeführt. Erst nach dem Austritt aus der letzten Kammer, also nach der völligen Beendigung der Rk., findet die Trennung von Gas u. Fl. statt. Das Verf. eignet sich für die Oxydation von Paraffin mit Luft, für Hydrierungen, Veresterungen, Chlorierungen u. a. Gemäß den Beispielen wird z. B. Sojaöl katalyt. hydriert, Olivenölfettsäure mit Glycerindämpfen verestert, Acetaldehyd mit O_2 zu

Essigsäure oxydiert u. Hartparaffin mit Cl_2-Gas chloriert (Zeichnung). (**D. R. P. 581 832** Kl. 12o vom 19/8. 1931, ausg. 8/8. 1933.) M. F. Müller.

Barrett Co., New York, übert. von: **Augustus E. Craver**, Philadelphia, *Herstellung von Katalysatoren* zum Härten von ungesätt. Ölen, zum *Hydrieren* von aliphat. u. aromat. Verbb., z. B. von Aldehyden zu Alkoholen, sowie zum *Oxydieren*, z. B. von Toluol zu Benzaldehyd, von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, von NH_3 zu HNO_3 u. von Acetaldehyd zu Essigsäure, ferner zum *Dehydratisieren*, z. B. zur Herst. von Aceton aus Essigsäure u. von Äthylen aus A., sowie zum Verestern, z. B. zur Herst. von Essigsäure- u. Benzoesäureäthylester, u. *Veräthern* unter Gewinnung von Diäthyl- oder Diphenyläther, oder zur Gewinnung von *Aminen* aus Alkohol u. NH_3. Die Katalysatoren bestehen aus *Metall-Organokomplexverbb.*, die NH_3, ferner ein Metall der 5. u. 6. Gruppe des period. Systems u. eine zweibas. aliphat. Säure enthalten. — 21 Teile NH_4-*Metavanadat* werden auf dem Dampfbad mit 15 Teilen W. zu einer Paste angerührt, dann werden 34 Teile *Oxalsäure* zu der Paste zugesetzt, worauf die M. so lange erhitzt wird, bis die CO_2-Entw. aufgehört hat. Schließlich werden 8,5 Teile konz. NH_3-Lsg. zugesetzt. Die fertige Lsg. wird mit Trägermaterial verrührt u. zur Trockne gebracht. Der Katalysator wird, je nach Wahl, in Ggw. von Luft oder indifferenten oder reduzierenden Gasen geglüht. — 41 Teile *Maleinsäure* werden in 160 Teilen W. gel. u. 50 Teile NH_4-*Metavanadat* werden unter Rühren in die h. Lsg. eingetragen. Nach kurzem Erhitzen werden 20 Teile konz. NH_3-Lsg. zugegeben u. noch einige Min. gekocht. Die fertige Lsg. wird mit Trägermaterial verrührt u., wie vorher beschrieben, aufgearbeitet. — In weiteren Beispielen wird in gleicher Weise ein Katalysator aus UO_3 u. Maleinsäure, ferner aus $FeCO_3$ u. saurem NH_4-Maleinat, aus $Ni(NO_3)_2$ u. Maleinsäure, aus NH_4-Molybdat u. Maleinsäure, aus WO_3 u. NH_4-Maleinat, aus Cr_2O_3 u. Maleinsäure, aus MnO u. Maleinsäure, aus $SnCl_4$ u. Citronensäure, aus $Al(OH)_3$ u. Weinsäure, aus $Co(NO_3)_3$ u. Maleinsäure, sowie aus den Oxyden oder Carbonaten des Cu, Pb, Ti, Th, Zn, Cd, Zr, Ce, Ta, Ag, Sb beschrieben. An Stelle der gewöhnlichen aliphat. Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden *Oxydicarbonsäuren* benutzt werden, z. B. *Weinsäure*. (**A. PP. 1 914 557** u. **1 914 558** vom 5/11. 1921, ausg. 20/6. 1933.) M. F. Müller.

Dow Chemical Co., übert. von: **Shailer L. Bass**, Midland, Michigan, *Herstellung von Metallkatalysatoren zur Hydrierung und Dehydrierung von organischen Verbindungen* durch elektrolyt. Aufbringen von *Pd* aus einer Pd-Chloridlsg. auf ein Metall, indem das Pd kathod. in verd. H_2SO_4 bei einer Stromdichte von 5—15 Milliamp. niedergeschlagen wird. Der Nd. wird zunächst bei 300—400° in einem O_2-Strom erhitzt u. dann bei 200—400° im H_2-Strom reduziert. Z. B. wird Pd-Drahtgaze mit Pd in der beschriebenen Weise überzogen u. *p-Cyclohexylphenol* bei 295—300° damit zu *p-Phenylphenol* dehydriert. (**A. P. 1 907 710** vom 27/3. 1931, ausg. 9/5. 1933.) M. F. Müller.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

L. Schwarz, *Gefahren industriell wichtiger Gase.* Eigg. u. Wrkgg. der stickigen, reizenden u. giftigen Gase u. Mittel zur Bekämpfung ihrer Gefahren. (Umschau Wiss. Techn. **37**. 655—58. 19/8. 1933. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) R. K. Müller.

W. Roth, *Unfälle und Vergiftungen im chemischen Laboratorium und Betrieb.* Zusammenstellung einer Reihe von akuten u. gewerblichen Vergiftungen in den verschiedensten Zweigen der chem. Praxis. (Umschau Wiss. Techn. **37**. 647—48. 12/8. 1933.) Grimme.

G. W. Jones, E. S. Harris und **W. E. Miller**, *Explosive Eigenschaften von Aceton-Luftgemischen.* (Vgl. Jones u. Klick, C. **1930**. I. 2223.) Die untere Entflammungsgrenze von Aceton-Luftgemischen wird in der Bombe im Durchschnitt bei gewöhnlicher Temp. u. n. Druck mit 2,55 Vol.-% Aceton ermittelt, sie wird mit steigender Temp. nach unten verschoben u. liegt bei 175° bei 2,17%. Die obere Entflammungsgrenze wird bei n. Temp. zu 12,80%, bei 230° zu 13,40% bestimmt. Durch Wasserdampf wird die untere Grenze etwas erhöht (2,64%); auch in einer Maschine zur Herst. von Celluloseacetatüberzügen auf Draht werden teilweise höhere Werte als 2,55% bestimmt. Vff. untersuchen weiter die entwickelten Drucke im Vergleich mit CH_4- u. Leuchtgas-Luftgemischen. Der Maximaldruck, der bei 5—6% Aceton im Gemisch erhalten wird, nimmt mit steigender Temp. ab. Auch die Flammengeschwindigkeit erreicht bei ca. 6% Aceton einen höchsten Wert, sie wird durch Temp.-Steigerung kaum erhöht u. liegt zwischen den mit CH_4 u. mit Leuchtgasen erhaltenen Werten.

(U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Techn. Paper Nr. **544**. 26 Seiten. 1 Tafel 1933.) R. K. Müller.

G. W. Jones, E. S. Harris und **B. B. Beattie**, *Schutz von explosive Aceton-Luftgemische enthaltenden Anlagen durch Verwendung von Diaphragmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Verwendbarkeit von Schutzscheiben verschiedener Zahl, Größe, Form u. Anordnung aus Pb, Sn u. Al in explosive Aceton-Luftgemische enthaltenden Gefäßen u. Leitungen. Die Schutzwrkg. verschiedener Materialien läßt sich durch die Konstante k der Gleichung: Platzdruck $= k \cdot$(Umfang/Fläche) wiedergeben. Die Verss. mit Laboratoriumsapp. werden ergänzt durch Betriebsverss. mit Celluloseacetatlackiermaschinen. Als bestgeeignetes Material erweist sich Pb, danach Sn, dann Al, die Schutzscheiben werden zweckmäßig 0,001—0,002 Zoll stark gewählt. (U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Techn. Paper. Nr. **553**. 24 Seiten. 1933. Pittsburgh, Pa.) R. K. Müller.

G. H. Gehrmann, *Verhütung von Bleivergiftungen in der Industrie.* Es werden Maßnahmen zur Verhütung der Erkrankung von Arbeitern an *Pb-Vergiftung* in Pb-verarbeitenden Betrieben angegeben. (Amer. J. publ. Health Nation's Health **23**. 687—92. Juli 1933. Wilmington, Del.) Frank.

William R. Jones, *Silicoselungen: Die darin enthaltenen Mineralstoffe.* Unters. von 29 Silicoselungen u. der staubliefernden Gesteinsarten führte zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Hauptmenge der Lungeneinschlüsse bestand aus winzigen Fasern von Sericit. Quarz wurde in relativ groben u. feinen Körnern, aber in untergeordneter Anzahl, gefunden u. ist nicht Hauptursache der Silicosis. Nicht entschieden wird, ob die Mineralstoffe in den Lungen als mechan. Reizstoffe wirken oder auch chem. Änderungen veranlassen. Besonders schädlich wirken Gesteine mit faserigen Mineralien, wie Sericit, Sillimanit, Tremolit u. a. (J. of Hyg. **33**. 307—29. August 1933. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) Groszfeld.

Louis Schwartz und **Louis Tulipan**, *Hautentzündung, hervorgerufen durch Chemikalien bei der Bearbeitung von Sammet.* Zur Erzeugung von Mustern auf Sammet werden an einzelnen Stellen der Decke Fasern mittels einer 7%ig. Lsg. von H_2SO_4 in W. entfernt. Nach dem Aufbringen der Säure durch einen Zerstäuber an den gewünschten Stellen wird der Stoff im Carbonisationsofen erhitzt u. dann die zerstörten Fasern mechan. von Hand entfernt. Bei dieser Arbeit u. bei dem Zerstäuben der Säure erkrankten mehrere Arbeiter an Hautentzündungen. Es werden prophylakt. die Verwendung von Gummihandschuhen u. das Arbeiten unter Exhaustoren empfohlen. (Publ. Health Rep. **48**. 872—74. 28/7. 1933. New York, United States Public Health Service.) Frank.

Albert Henning, *Methylbromid als Feuerlöschmittel.* Vf. berichtet über erfolgreiche Löschverss. mit einem Handlöschapp. unter Verwendung von CH_3Br als Löschmittel. Besondere Verss. lassen die wegen einer Giftwrkg. des CH_3Br geäußerten Bedenken als unbegründet erscheinen. (Chem. Age **29**. 150. 12/8. 1933. London-Leytonstone, Hedley & Co. Ltd.) R. K. Müller.

V. Hořak, Tovární Výroba Plynovych Masek, Prag, *Geformte Luftreinigungsfilter aus Cellulose.* Die Filtrationsmasse wird mit hygroskop. fl. oder nicht fl. u. mit oberflächenspannungserniedrigenden Stoffen imprägniert, wie Seifen u. dgl. u. dann getrocknet. (**Tschechosl. P. 39 938** vom 17/1. 1930, ausg. 25/5. 1932.) Schönfeld.

Fyr-Fyter Co., Dayton, übert. von: **Charles A. Thomas** und **Carroll A. Hochwalt**, Dayton, Ohio, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus einer wss. 34—42%ig. K_2CO_3-Lsg., höchstens 10% eines mehrwertigen Alkohols zur Herabsetzung des Gefrierpunktes u. höchstens 3% $Na_2Cr_2O_7$, beispielsweise aus 39,6% K_2CO_3, 58,8% W., 0,8% Äthylenglykol u. 0,8% $Na_2Cr_2O_7$. (**A. P. 1 910 653** vom 6/8. 1927, ausg. 23/5. 1933.) M. F. Mü.

III. Elektrotechnik.

Ricardo Sanz Carreras, *Elektrolyse.* Zusammenfassender Vortrag über elektrolyt. Verff. unter besonderer Berücksichtigung der Herst. von Anstrichfarben: Pb-, Bi-, Cu-Verbb., Abscheidung von Cu, Co u. Ni aus komplexen Mineralien. (Quim. e Ind. **10**. 42—44. Febr. 1933.) R. K. Müller.

A. Harvey, *Der Bleiakkumulator. Férys Überblick über den Fortschritt in der Konstruktion. Das Sulfatisierungsproblem.* Bericht über neue Arbeiten von Féry

(C. **1933**. I. 3477) u. von VINAL u. CRAIG (C. **1933**. II. 1563). (Electrician **111**. 147—48. 4/8. 1933.) R. K. MÜLLER.

Hirsch, Kupfer- und Messingwerke A.-G., Eberswalde, *Durchführung der Schmelzelektrolyse* mit besonderer, vom Elektrodenstrom unabhängiger elektr. Beheizung, dad. gek., daß die Schmelzelektrolyse in einem Induktionsofen vorgenommen wird, wobei die Aufheizung des Schmelzbades mittels eines elektr. leitenden Wärmeträgers erfolgt, der mit dem Schmelzbad in Berührung steht u. in dem Wirbelströme induziert werden. (Hierzu vgl. D. R. P. 541 046; C. **1932**. I. 1434.) (**N. P. 49 373** vom 11/7. 1929, ausg. 5/10. 1931.) DREWS.

Osram G. m. b. H. Komm.-Ges., Berlin (Erfinder: **Edmund Germer**, Berlin-Charlottenburg), *Elektrische Entladungsröhre* mit durch den Betriebsstrom zum Glühen gebrachter, eine elektronenemittierende Oxydschicht besitzender Kathode, dad. gek., daß der oxyd. Kathodenschicht entweder besser leitende Stoffe, wie etwa Gold, Silber oder Kupfer, oder schlechter leitende Stoffe, wie etwa Zirkon-, Hafnium- oder Zinkoxyd in solchen Mengen zugesetzt sind, daß sich durch Änderung des OHMschen Querwiderstandes u. Änderung der durch den Betriebsstrom entwickelten JOULEschen Wärme eine Kathodentemp. einstellt, bei welcher ohne merkliche Kathodenverdampfung oder -zerstäubung die Elektronenemission am günstigsten ist. — Zweck der Erfindung ist also, bei sich selbst aufheizenden Oxydelektroden unter Vermeidung von Materialverdampfung oder -zerstäubung die jeweils günstigste Emissionstemp. dadurch sicherzustellen, daß je nach den Betriebsbedingungen der Röhre, der Gasfüllung u. der Wahl der elektronenemittierenden Erdalkalioxyde bestimmte Zusätze ausgewählt u. der Oxydmasse der Elektroden beigegeben werden. (**D. R. P. 581 872** Kl. 21g vom 17/6. 1930, ausg. 4/8. 1933.) HEINRICHS.

Frederick G. Cottrell, Washington, Columbia, V. St. A., *Röhre zur Erzeugung von ionisiertem Alkalimetalldampf*. Die emittierende Anode besteht aus einem Platinstreifen, der mit einem dünnen Überzug aus Glas, besonders einem reinen Kaliglas, versehen ist. Durch Eintauchen des überzogenen Streifens in das Amalgam oder ein geschmolzenes Salz von K u. Hindurchschicken eines elektr. Stromes durch den Streifen wird K elektrolyt. auf dem Pt niedergeschlagen. Hierauf wird Pt auf dem Glasüberzug durch Aufstäuben derart aufgebracht, daß keine leitende Verb. mit dem eingeschmolzenen Platinstreifen besteht. Die so hergestellte Anode ergibt, wenn sie in einer *Vakuumröhre* durch Hindurchschicken eines elektr. Stromes durch den Platinstreifen auf etwa 625° erhitzt wird, Ströme von positiven Kaliumionen bis zu 10^{-6} Amp. pro qcm ab. Durch Änderung der Spannung zwischen dem eingeschmolzenen Platinstreifen u. dem Platinüberzug kann die Emission der Ionen in weiten Grenzen geregelt werden. (**A. P. 1 914 883** vom 22/10. 1929, ausg. 20/6. 1933.) GEISZLER.

Frank B. Hale, San Francisco, *Elektrode für Leuchtröhren*, besonders Neonröhren. Ein Eisenstäbchen wird zunächst durch Eintauchen in Säure von Fett u. anderen Verunreinigungen befreit, dann wiederholt in ein Bad aus etwa 80% $Sr(NO_3)_2$, Rest $Zr(NO_3)_4$ getaucht u. hierauf auf Weißglut erhitzt, wobei die Nitrate in Oxyde übergeführt werden. Die so vorbereiteten Stäbchen werden in die Röhre eingebracht. Die Elektroden zerstäuben nicht u. besitzen infolgedessen hohe Lebensdauer. (**A. P. 1 915 186** vom 9/11. 1929, ausg. 20/6. 1933.) GEISZLER.

International Standard Electric Corp., New York, *Verfahren zur Herstellung von Massekernen aus Eisen-Nickelpulver, das vor dem Pressen oder dem Isolieren einer Wärmebehandlung zur Erzielung großer magnetischer Stabilität unterzogen wird*, dad. gek., daß die Temp. bei 1-std. Wärmebehandlung dem Nickelgeh. derart entsprechend gewählt wird, daß sie bei der 79%ig. Legierung 900°, bei der 80%ig. 925° u. bei der $81^1/_2$%ig. 950° beträgt. Bei etwas abweichenden Tempp. wird die Zeitdauer der Wärmebehandlung von einer 1-std. abweichend gewählt, u. zwar entgegengesetzt proportional den Temperaturabweichungen. Bei bisher bekannten Verff. wurde in der Wärmebehandlung keine Rücksicht auf die spezielle Zus. der Legierungen genommen; durch das neue Verf. sollen die besten Werte der magnet. Stabilität neben geringen Hystereseverlusten erreicht werden. (**D. R. P. 581 463** Kl. 21g vom 6/6. 1930, ausg. 28/7. 1933. A. Prior. 6/6. 1929.) HEINRICHS.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Walter Schottky**, Berlin-Charlottenburg, **Emil Duhme** und **Rudolf Störmer**, Berlin-Siemensstadt), *Verfahren zur Herstellung von Sperrschichtphotozellen, die aus einem Halbleiter, wie Kupferoxydul, mit beiderseits aufgebrachten flächenhaften, aufgestäubten bzw. aufgeklebten*

Elektroden bestehen, dad. gek., daß die nicht der Strahlung ausgesetzte Elektrode auf eine auf das Oxydul aufgetragene Graphitemulsion leitend aufgeklebt oder aufgestäubt wird. Die Oberfläche des Halbleiters wird zweckmäßig zur Herabsetzung des Sperrwiderstandes poliert, glasiert oder gesandet. Das Verf. ergibt eine Elektrode, die keine lichtelektr. Wirksamkeit besitzt. (D. R. P. **580 087** Kl. 21g vom 4/6. 1930, ausg. 5/7. 1933.) Heinrichs.

IV. Wasser. Abwasser.

Franz Hundeshagen, *Über Wasserreinigung.* Überblick über die bekannten Verf. der Wasserreinigung u. ihre zweckmäßige Anwendung. (Metallbörse **23**. 845—46. 878—79. 12/7. 1933. Stuttgart.) Manz.

Norman J. Howard, *Betriebsaufgaben bei Wasserfilteranlagen.* Bei weichem oder hartem gefärbtem W. u. bei Geschmacksverbesserung sind Vorverss. zwecks Auswahl u. Menge der Chemikalien notwendig; bei Flußwasser ist die schwankende Temp. hinsichtlich der Spülung der Filter zu berücksichtigen. (Engng. Contract Rec. **47**. 762—63. 9/8. 1933. Toronto.) Manz.

M. B. Dilmore, *Filterbetrieb in einem kleinen Wasserwerk.* Nachfällungen von Tonerde im Netz bei k. Witterung aus dem mit Alaun ohne Klärzeit in geschlossenen Filtern behandelten Seewasser wurden durch Hintereinanderschalten der Filter, schlechter Geschmack durch Einbringen einer 75 mm-Schicht gekörnter aktivierter Kohle auf die Nachfilter behoben. (Publ. Works **64**. No. 8. 20. Aug. 1933. Seneca Falls, N. Y.) Manz.

Carl Leipold, *Die Verwendung von Ton als künstliche Trübung zur Ausschaltung kurzer Filterperioden.* Der Zusatz von 1,9—12,1 g Ton je cbm förderte das Absetzen der Alaunflockung bei starkem Planktonwachstum im Michiganseewasser, wenn genügende Misch- u. Klärzeit verfügbar ist; der Ton soll gleichmäßig fein sein, daß er sich nicht zu rasch absetzt, das Vorbrennen des Tones unter Kohlezusatz hat sich nicht bewährt. (Water Works Sewerage **80**. 304—05. Aug. 1933. Winnetka, Ill.) Manz.

T. R. Mc Crea, *Die Beseitigung von organisch gebundenem Eisen aus stark gefärbtem Wasser.* Inhaltsgleich mit der C. **1933**. II. 1908 referierten Arbeit. (J. Amer. Water Works Ass. **25**. 931—46. Juli 1933. Elizabeth City, N. C.) Manz.

Gärtner, *Die Typhusbekämpfung in ihrer Beziehung zur Wasserversorgung.* (Gas- u. Wasserfach **76**. 589—91. 5/8. 1933. Jena.) Manz.

G. Böttcher, *Moderne Abwasserreinigung.* Überblick über die gebräuchlichen Methoden der mechan. Vorreinigung u. der Nachbehandlung auf Rieselfeldern, Tropfkörpern u. in Belebtschlammanlagen. (Metallbörse **23**. 1069—70. 23/8. 1933. Berlin, Stadtentwässerung.) Manz.

C. T. Butterfield, *Experimentelle Studien über natürliche Reinigung von Schmutzwasser.* VII. *Die Wahl des Verdünnungswassers für bakteriologische Untersuchungen.* (VI. vgl. C. **1933**. II. 260.) Für bakteriolog. Belange ist phosphathaltiges Verdünnungswasser, auch mit Zusatz von anderen Salzen, brauchbar. Für die Eignung ist ein gewisser Salzgeh., für rasches Keimwachstum ein nicht zu hoher p_H-Wert (7,5), im besonderen die durch die Sterilisation bedingten Änderungen, Steigerung des p_H-Wertes bei bicarbonathaltigem W. u. Aufnahme von Bestandteilen des Glases, von Bedeutung. (Publ. Health Rep. **48**. 681—91. 16/6. 1933. U. S. Publ. Health Service.) Manz.

—, *Apparat zum Nachweis riechender Substanzen im Wasser.* Verbesserte Form des C. **1933**. I. 4071 beschriebenen App. Abbildung im Original. (Produkter ur trä. [IVA **1930—1932**]. 78—79. 1932.) Willstaedt.

C. Lea, *Chemische Kontrolle der Abwasserchlorung. Die Verwendung und der Wert der o-Tolidinprobe.* Um die Verhältnisse beim Abwasser, die stärkere Verunreinigung u. Pufferung usw. zu berücksichtigen, ist die für Trinkwasser übliche Prüfung wie folgt abzuändern: Zu 11,5 ccm Abwasser setzt man 1,0 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von reinem o-Tolidin (F. 129°) in 18 Vol.-%ig. HCl u. vergleicht nach 5 Min. die entstandene Färbung. Das Verhältnis Reagens zu Abwassermenge ist im Einzelfall nach Empfindlichkeit des verwendeten Colorimeters einzustellen. Zur annähernden Ermittlung des Chlorbindungsvermögens setzt man zu 250 ccm Abwasser aus einer Bürette Chlorwasser mit 1 g/l freiem Chlor in Anteilen von 0,5 ccm u. tüpfelt unter Entnahme von 0,25 ccm gegen 1 Tropfen Reagens. Zur genauen Ermittlung wiederholt man den Vers. unter Zusatz der Cl-W.-Menge in einem Guß so lange, bis nach 10 Min. eine Rest-Cl-Menge von weniger als 0,1 mg/l verbleibt. Die so ermittelte Chlorbindung betrug bei häuslichem Abwasser 5—35 mg/l u. war von gleicher Größenordnung wie

der $KMnO_4$-Vierstundentest. Durch Chlorung des Abwassers in Höhe der so ermittelten Chlorbindung wird der Keimgeh. auf 10—100 je ccm vermindert. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 245—50. 11/8. 1933.) Manz.

V. Anorganische Industrie.

George Lynn, Merle Allen, B. K. Beecher und **R. W. Darbyshire**, *Neues Verfahren zur Darstellung von Schwefelwasserstoff und Thiosulfaten.* (Vgl. C. **1932**. II. 1338.) Beim Ammoniaksodaverf. hat sich S″ als wirksamer Korrosionsschutz für die App. erwiesen, vermutlich durch Bldg. eines Schutzüberzuges von FeS. Vff. diskutieren die bisher bekannten Verff. zur Darst. von H_2S, die sich jedoch für den gewollten Zweck als unbefriedigend erweisen, da sie für die geringen benötigten Mengen unwirtschaftlich erscheinen. Geeigneter zeigt sich die Darst. durch Druckerhitzung von S mit wss. NaOH am Rückflußkühler, die bei geringeren Tempp. u. Drucken zur Bldg. von $Na_2S_2O_3$ neben H_2S führt, bei hohen Tempp. u. Drucken H_2S u. Na_2SO_4 liefert. Statt NaOH können auch Na_2S oder, wenn CO_2 nicht stört, Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ oder andere Alkalien verwendet werden. Bei Heizung mit Wasserdampf von 8,5 at Druck wird zweckmäßig ein H_2S-Arbeitsdruck von 4—6 at gewählt; ca. 4-std. Kochen genügt zur prakt. vollständigen Rk., aus der Mutterlauge wird bei Abkühlung rohes Thiosulfat in Krystallen erhalten, die leicht gereinigt werden können. Bei einem Arbeitsdruck von 25—40 at kann man auch auf direkte Darst. von fl. H_2S arbeiten. (Ind. Engng. Chem. **25**. 916—18. August 1933. Barberton, Ohio, Pittsburgh Plate Glass Co.) R. K. Müller.

Raymond L. Copson und **John W. Payne**, *Wiedergewinnung von Schwefeldioxyd in Form verdünnter Schwefelsäure. Katalytische Oxydation in wässriger Lösung.* Im Anschluß an Unterss. von Johnstone (C. **1931**. II. 530. **1932**. II. 1666) prüfen Vff. die Möglichkeit, SO_2, z. B. aus den Abgasen der Ölraffination, in Form verd. H_2SO_4 in Lsg. zu bringen. Bei einfachem Durchleiten von SO_2-Luftgemischen durch W., das $MnSO_4$ als Katalysator enthält, läßt sich leicht 30%ig. H_2SO_4 gewinnen, jedoch läßt die Rk. bei einem H_2SO_4-Geh. von ca. 40% stark nach. Bessere Ergebnisse werden erhalten bei Einführung des Gasgemisches durch eine poröse Glasplatte. Oberhalb einer optimalen Katalysatorkonz. (ca. 0,025% Mn) bestimmt die Absorptionsgeschwindigkeit des O_2 die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses, sie hängt ab von der Porosität der Platte, der Strömungsgeschwindigkeit, der Temp. der H_2SO_4-Konz. usw. Der Einfluß der einzelnen Faktoren wird untersucht. Die Rk. ist stark exotherm, mit steigender Temp. u. Plattenporosität nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit zu, mit steigender H_2SO_4-Konz. ab. Die erforderliche Höhe der Fl.-Säule ist für bestimmte Wirksamkeit der SO_2-Menge proportional. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit erreicht die Absorptionsgeschwindigkeit ein Maximum. Bei mehrstufigem kontinuierlichem Arbeiten wird dieselbe Wirksamkeit erzielt wie im diskontinuierlichen Vers. Der Mn-Katalysator ist gegen Vergiftung empfindlich, jedoch kann statt dest. W. auch filtriertes u. mit Zeolith enthärtetes W. verwendet werden. (Ind. Engng. Chem. **25**. 909—16. August 1933. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Co.) R. K. Mü.

Adolf Lulki, *Die Fortschritte der Schwefelsäurefabrikation.* Überblick über die neueren Verff.: Turmsystem Petersen, kombiniertes Turm- u. Intensivsystem, Glover- u. Gay-Lussac-Türme, Konzentratoren, Gasfiltration, H_2SO_4-Fabrikation unter Druck. (Z. dtsch. Techn. [russ.: Germanskaja Technika] **12**. 65—70. April 1933 Berlin-Charlottenburg.) R. K. Müller.

—, *Die Industrie des Phosphors.* Überblick über Darst. u. Eigg. des P u. der Phosphide. (G. Chimici **27**. 283—90. Aug. 1933.) R. K. Müller.

Yogorō Katō und **Shigeru Fujino**, *Verfahren zum Aufschluß von Phosphaten. I. Behandlung von Calciumphosphat mit Chlor und Kohlenstoff.* Zur Verwertung des Cl_2 aus der NaCl-Elektrolyse wird dessen Verwendung zur Zers. von Phosphaten vorgeschlagen. Bei 700° reagiert $Ca_3(PO_4)_2$ in Ggw. von C mit Cl_2 glatt nach $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,C + 6\,Cl_2 = 3\,CaCl_2 + 3\,CO_2 + 2\,POCl_3$. Als Nebenprodd. treten CO u. P-Chloride auf, jedoch beträgt die Ausbeute an $POCl_3$ bis zu 95%. Das gebildete $CaCl_2$ ist teilweise geschmolzen. Da die Rk. exotherm verläuft, wird die Rk.-Temp. ohne äußere Wärmezufuhr aufrechterhalten. Aus den Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich, daß die Rk. prakt. vollständig ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 132 B. April 1933. Tokyo, Ing.-Univ., Elektrochem. Abt. [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

Henry W. Easterwood, *Phosphorsäuredarstellung im Hochofen.* Vf. berichtet über 9-jährige Betriebserfahrungen bei der H_3PO_4-Darst. aus Rohphosphat, SiO_2-Sand u. Koksgrus im Hochofen u. über den gegenwärtigen Stand des Verf. Aus den Abgasen des Hochofens wird 85—90%ige H_3PO_4 kondensiert, die P_2O_5-Ausbeute auf Rohmaterial bezogen beträgt über 90%. (Chem. metallurg. Engng. **40**. 283—87. Juni 1933. Chicago, Victor Chem. Works.) R. K. Müller.

Arnošt Vysoký, *Wasserstoff für technische Synthesen.* Übersicht. (Plyn a Voda **13**. 74—79. 1933.) Schönfeld.

Rinnosuke Yoshimura, *Untersuchungen über die Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion.* XI. *Aktivität von Cr_2O_3 und Al_2O_3.* (X. vgl. C. **1933**. II. 329). Cr_2O_3 zeigt bei 500° etwa die Hälfte der katalyt. Wirksamkeit des Fe_2O_3, ist diesem bei 600° etwa gleichwertig u. bei 800° dadurch überlegen, daß es keine Abnahme der Wrkg. mit der Zeit aufweist. Al_2O_3 wirkt bei niedrigeren Tempp. erheblich schlechter als Cr_2O_3 u. Fe_2O_3. Die maximale Wirksamkeit zeigen die untersuchten Katalysatoren bei folgenden Tempp.: Fe_2O_3 450°, Cr_2O_3 550°, Al_2O_3 etwa 1000°. — XII. *Freisetzung von Kohlenstoff und ihre Wirkung auf die Aktivität des Eisenoxydkatalysators.* 5stdg. Verss. bei 500° mit einem nach den Angaben der I. Mitt. (C. **1931**. II. 2114) dargestellten Fe_2O_3-Katalysator zeigen trotz deutlicher Abscheidung von C u. Bldg. von Fe_3C keine wesentliche Abnahme der Aktivität mit der Zeit. Vf. schließt daraus, daß die Aktivität-Zeitbeziehung beim Fe_2O_3-Katalysator von den genannten Faktoren nicht beeinflußt wird. — XIII. *Aktivierung von Fe_2O_3 durch Cr_2O_3-Zusatz.* Die Wirksamkeit eines aus 50% Fe_2O_3 u. 50% Cr_2O_3 bestehenden Katalysators ist größer als bei additiven Werten zu erwarten war. Dies zeigt sich auch bei 450°, einer Temp., bei der Cr_2O_3 für sich allein nur geringe Aktivität besitzt. Ein 90 Mol-% Cr_2O_3 enthaltender Katalysator beginnt bei 450 bis 500° zu wirken wie Fe_2O_3 allein. Ein Zusatz von 5—7 Mol-% Cr_2O_3 genügt zur Aktivierung. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 282 B—86 B. Mai 1933 [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

Rinnosuke Yoshimura, *Untersuchungen über die Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion.* XIV. *Über die Wärmeempfindlichkeit des Fe_2O_3-Katalysators.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Erhitzen auf 600° bewirkt bei den vom Vf. von Anfang an verwendeten Fe_2O_3-Katalysatoren keine wesentliche Änderung der Aktivität. Ein nur 0,071% Mn enthaltender Fe_2O_3-Katalysator verliert schon bei 4stdg. Erhitzen auf 780° fast ganz seine Aktivität für die CO-Oxydation, während ein Katalysator, der geringe Mengen Si, Cu, Al, Cr, Mn, Ni, Ca, S u. P enthält, noch nach 12 Stdn. Erhitzen auf 780° seine Aktivität zu einem wesentlichen Teil behält. — Zwischen einem von 750° rasch auf 50° abgekühlten Fe_2O_3-Cr_2O_3-Katalysator u. einem langsam gekühlten, sonst gleichen Katalysator werden keine Unterschiede in der Aktivität beobachtet; Vf. schließt daraus, daß die irreversible Unregelmäßigkeit wärmebehandelter Katalysatoren nicht auf eine magnet. Änderung zurückzuführen ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 306 B—08 B. Juni 1933. Port Arthur, Ryojun Coll. [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

Yogorō Katō und **Ryōtō Ikeno**, *Ein Verfahren zum Aufschluß von Chromeisenstein.* III. *Untersuchungen über Chromoxyd.* (II. vgl. C. **1932**. I. 1131). Beim Erhitzen von Chromeisenstein mit Alkali auf etwa 1000° tritt folgende Rk. ein: $Fe(CrO_2)_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCrO_2 + FeO + H_2O$; wird das Rk.-Prod. mit W. ausgewaschen, dann bleiben $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ u. FeO zurück; FeO läßt sich mit verd. Säure herauslösen, ohne daß $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ von der Säure angegriffen wird. Mit CaO reagiert das so erhaltene $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ bei 650° sofort unter Bldg. von $CaCrO_4$, von starker H_2SO_4 wird es beim Erhitzen unter Druck zu $Cr_2(SO_4)_3$ gel., das zur Herst. von Cr-Alaun verwendet werden kann. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 132 B—33 B. April 1933. Tokyo, Ing.-Univ., Elektrochem. Abt. [Orig.: engl.].) R. K. Müller.

Raymond F. Bacon, Bronxville, **Rocco Fanelli**, New Rochelle, **Henry T. Hotchkiss jr.**, New Rochelle, *Gewinnung von Schwefel.* Die Verff. entsprechen im wesentlichen dem Verf. des E. P. 374 069; C. **1932**. II. 1342. (**A. PP. 1 917 225 u. 1 917 789** vom 26/2. 1930, ausg. 11/7. 1933.) Drews.

Maitland C. Boswell, Toronto, *Reduktion von Schwefeldioxyd.* Zu A. P. 1 880 741; C. **1933**. I. 281 ist nachzutragen, daß V_2O_5 ein für die Red. des SO_2 geeigneter Katalysator ist, der bei Tempp. zwischen 600 u. 800° verwendet wird. (**Can. P. 301 554** vom 15/5. 1929, ausg. 1/7. 1930.) Drews.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Joseph W. Harrell**, Baytown, *Verarbeiten von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen.* Ein Teil des Gases wird mit überschüssiger Luft verbrannt. Aus den Verbesserungsgasen wird nach dem Abkühlen die SO_2 mittels W. entfernt. Der zweite Teil des Gases wird mit dieser wss. SO_2-Lsg. in Berührung gebracht, wobei man mit einem geringen Überschuß von H_2S arbeitet. Aus dem erhaltenen wss. Schlamm wird der S gewonnen, während das Restgas in die Verbrennungsanlage zurückströmt. Die Verbrennung erfolgt gegebenenfalls unter Druck. Vor der Absorption kann man die Verbrennungsgase auf unter 120° F abkühlen. (**A. P. 1 915 364** vom 23/7. 1932, ausg. 27/6. 1933.) Drews.

K. K. Sumitomo Hiryo Seizosho, Osaka (Erfinder: **Louis C. Johnes**, Greenwich, U. S. A.), *Verfahren zur Reinigung des Ausgangsmaterials der Ammoniaksynthese.* Das zur Reinigung des als Ausgangsmaterial verwendeten $N_2 + H_2$-Gasgemisches dienende W. wird dadurch von O_2 befreit, daß man es in einem Turm im Gegenstrom mit einem O_2-freien inakt. Gas (Methan oder Argon, mit oder ohne Zusatz von $N_2 + H_2$) in Berührung bringt. (**Japan. P. 101 268** vom 3/3. 1932, ausg. 10/7. 1933.) Buchert.

Colin W. Whittaker und **Frank O. Lundstrom**, Washington, *Gewinnung von Nitrosylchlorid.* Feste, feuchte, Alkalichlorid enthaltende Substanzen werden mit Stickoxyden behandelt. (**A. P. 1920 333** vom 27/2. 1932, ausg. 1/8. 1933.) Drews.

Borax Consolidatet Ltd., London, übert. von: **Andrew Kelly**, London, *Gewinnung von Borsäure.* Man gibt Borax zu einer h. Mutterlauge, die Na_2SO_4, $NaHSO_4$ u. Borsäure enthält. Zwecks Fällung von wasserfreiem Na_2SO_4 wird die Lsg. zum Sd. gebracht. Das abgeschiedene wasserfreie Na_2SO_4 wird von der Lsg. getrennt u. diese mit einem Überschuß von H_2SO_4 versetzt, wobei etwas Borsäure ausgefällt u. etwas Na_2SO_4 in $NaHSO_4$ übergeführt wird. Wird diese Lsg. auf ca. 30° gekühlt, so scheiden sich weitere Mengen von Borsäure ab, die von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere wird erhitzt, mit Borax versetzt u. in den Kreislauf zurückgeführt. (**A. P. 1 918 110** vom 11/3. 1931, ausg. 11/7. 1933. E. Prior. 20/8. 1930.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Max Hardtmann**, Wiesdorf., **Wilhelm Schepss**, Leverkusen, und **Ernst Tietze**, Köln, *Gewinnung von Bortrifluorid.* Man erhitzt annähernd äquimolekulare Mengen von Borsäure oder eines durch H_2SO_4 zersetzlichen Borates mit einem gleichfalls durch H_2SO_4 zersetzbarem Fluorid in konz. H_2SO_4, die SO_3 enthält, auf eine Temp., die zwischen 100° u. dem Kp. des Gemisches liegt. Man erhitzt z. B. ungefähr äquimolekulare Mengen von Borsäure u. Flußspat in konz. H_2SO_4 u. in Ggw. eines Dehydrierungsmittels auf Tempp. von ca. 150—200°. (**Can. P. 301 675** vom 18/6. 1929, ausg. 1/7. 1930.) Drews.

Mitsui Kosan K. K., Tokyo (Erfinder: **Ikebe, Takei** und **Iida**, Tokyo), *Herstellung von aktiver Kohle.* Gemahlene Steinkohle wird mit Schwefel oder S-Verbb. (Sulfide, Thiosulfate, organ. S-Verbb.) versetzt u. bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck auf 100—400° erhitzt. Die so erhaltene M. wird mit Zn-Salzen versetzt, auf über 400° erhitzt u. dann mit Säuren behandelt. (**Japan. P. 100 277** vom 21/5. 1931, ausg. 10/7. 1933.) Buchert.

Klöckner-Werke A.-G., und **Otto Kippe**, Deutschland, *Gewinnung von Alkalinitrat* durch Rk. von Alkalichlorid mit Nitraten des Ca, Mg, Al oder Fe, in wss. Phase, dad. gek., daß die Rk. in Ggw. von A. durchgeführt wird. Der A. kann in denaturierter Form benutzt werden; er kann auch durch Methanol ersetzt werden. (**F. P. 748 328** vom 30/12. 1932, ausg. 1/7. 1933.) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Oskar Friedrich Kaselitz** und **Walter Katz**, Berlin), *Herstellung von Alkalinitraten* in trockener Form, wobei man dampfförmige HNO_3 bzw. geringe oder größere Mengen W.-Dampf enthaltende nitrose Gase bei so hohen Tempp. auf festes Alkalichlorid einwirken läßt, daß im Rk.-Raum keine fl. Phasen entstehen können, im Kreisprozeß, dad. gek., daß Alkalichlorid mit Stickoxyden umgesetzt wird, welche aus Ca-Nitrat oder anderen geeigneten Nitraten durch Einw. des bei der Alkalinitratherst. anfallenden Nitrosylchlorids entstehen. (**D. R. P. 581 656** Kl. 121 vom 7/2. 1930, ausg. 31/7. 1933.) Drews.

Kunstdünger Patent Verwertungs A.-G., Glarus, übert. von: **Markus Larsson**, Berlin, *Herstellung eines Gemisches von Calcium- und Ammoniumnitrat.* Auf ein Gemisch von $CaCO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ läßt man bei erhöhter Temp. HNO_3 einwirken, so daß $CaSO_4$ in Form des Semihydrates gefällt wird. Unter gleichzeitiger Erniedrigung der Temp. wird die Lsg. verd., so daß das Semihydrat in das Dihydrat übergeht. An-

schließend wird die Lsg. vom Dihydrat getrennt. (Can. P. 301 467 vom 27/5. 1929, ausg. 24/6. 1930.) Drews.

Max Le Blanc und **Ernst Eberius**, Leipzig, *Darstellung von schwarzem Pb_3O_4, einer neuen Modifikation der roten Mennige*, dad. gek., daß man PbO bzw. sein Hydrat oder ein leicht zersetzliches Pb-Salz in Ggw. von O_2 auf Tempp. von 250—390° erhitzt. (D. R. P. 581 218 Kl. 12n vom 4/2. 1931, ausg. 24/7. 1933.) Drews.

Foord von Bichowsky, Glendale, *Gewinnung von Titansulfaten* aus hydrat. Titanoxyd enthaltenden Stoffen, ausgenommen Titanate. Das Ausgangsmaterial wird mit starker H_2SO_4 behandelt, die dabei verd. wird. Die Temp. der Mischung wird so niedrig gehalten, daß lokale Überhitzungen vermieden werden. Alsdann erhitzt man langsam, wobei die Temp. stets unter dem Kp. der Fl. gehalten wird. Man erhält eine klare sirupöse Lsg. von Ti-Sulfat. (A. P. 1 915 393 vom 19/3. 1932, ausg. 27/6. 1933.) Drews.

[russ.] **David Arkadjewitsch Epstein**, Synthetische Salpetersäure. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (151 S.) Rbl. 2.75.

[russ.] **I. W. Wouk**, Die techn. Kontrolle der Produktion von Fluorsalzen. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (64 S.) Rbl. 2.25.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

G. H. Mc Intyre, **J. T. Irwin** und **M. G. Ammon**, *Zuverlässigkeit der an verschieden großen Prüfstücken gewonnenen Ergebnisse von Biege- und Schlagversuchen und Reflexionsmessungen.* Gewicht u. Schichtdicke des Emails waren direkt proportional. Die Bruchproben geben verschiedene Resultate, je nach der Form des Probestückes, sie stiegen nicht ganz geradlinig mit der Dicke des Emails. Ebenso verhielten sich die Schlagproben. Die Weiße stieg in einer stark gekrümmten Kurve mit der Schichtdicke. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 338—41. Juli 1933.) Löffler.

Einar Kullberg, *Schleifscheiben.* Herst., Arten, Eigg. u. Anwendung. (Tekn. Tidskr. **63**. No. 28. Mekanik 81—84. 15/7. 1933. Eskilstuna.) R. K. Müller.

John W. Romig und **J. C. Hostetter**, *10 Jahre Fortschritt in der Glasindustrie.* (Ceram. Ind. **21**. 17—20. Juli 1933. Corning Glass Works.) Röll.

Woldemar Weyl und **Eva Thümen**, *Über die Konstitution des Glases.* II. *Theoretische Grundlagen der Glasfärbungen.* (I. vgl. C. **1933**. I. 283.) An Hand einiger Beispiele wird gezeigt, wie es möglich ist, auf Grund exakter Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet einen Einblick zu erhalten in die Natur der Glasfärbungen. Es lassen sich so die Oxydationsgleichgewichte in *Mn*- u. *Cr*-Gläsern quantitativ festlegen u. weiterhin die Dissoziations- u. Assoziationsgleichgewichte zwischen *Ni*- u. *Co-Silicaten* u. SiO_2 als Lösungsm. studieren. Dabei hat sich herausgestellt, daß eine weitgehende Analogie besteht zwischen Gläsern und Lsgg. (Glastechn. Ber. **11**. 113 bis 120. April 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silicatforsch.) Röll.

Kōzō Tabata und **Tarō Moriya**, *Über die Löslichkeit von Glas der Zusammensetzung R_2O-B_2O_3-SiO_2 in Wasser.* (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 70 B—72 B. Febr. 1933. Tokio, Univ.) Röll.

F. W. Glaze, **J. C. Young** und **A. N. Finn**, *Die Dichte einiger Natron-Kalk-Kieselsäuregläser als Funktion ihrer Zusammensetzung.* Es werden 37 Na_2O-SiO_2-Gläser u. 22 Na_2O-CaO-SiO_2-Gläser bekannter Zus. auf ihre D. geprüft. Die erhaltenen Werte werden zu einem Diagramm zusammengestellt, das mit großer Genauigkeit die D. eines Glases bekannter Zus. vorauszubestimmen gestattet bzw. die Zus. aller Gläser, die eine bestimmte D. haben, erkennen läßt. Die Vers.-Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß die D. eine einfache Funktion bestimmter Na_2O-SiO_2-Verbb. ist, die im Glas anwesend sind. (Bur. Standards J. Res. **9**. 799—805. 1932.) Röll.

A. Tielsch und **E. Zschimmer**, *Über die Änderung der Lösungsalkalität feuerpolierter Gläser durch Abbrand von Alkali am Schmelzspiegel.* Durch Modellverss. mit verschieden gefärbtem Kolophonium u. durch Aufgießen von Kobaltglas auf weißes Glas derselben Zus. wird gezeigt, daß bei der Fadenmethode von Möller u. Zschimmer (C. **1929**. I. 2221) die Oberflächenschicht des Schmelzspiegels in die Haut der gezogenen Glasfäden übergeht. Eine Nachprüfung sämtlicher Alkalitätsbestst. an Fäden ergab, daß die Streuungen bei Natron-Kalk-Silicatschmelzen, wie sie gewöhnlichen Industriegläsern entsprechen, $\pm$ 5—10% betragen können. Die genauen Fehlergrenzen für die einzelnen Operationen wurden bestimmt. An einer systemat. Reihe von Na_2O-CaO-SiO_2-Schmelzen aus reinen Rohstoffen im Pt-Tiegel wurden Kontroll-

werte der h. Lösungsalkalität von Fäden aus Fletscherofenglas gemessen. Die meisten Gläser wurden analysiert. Sie lieferten eine neue Alkalitätstabelle mit einer systemat. Abweichung im Sinne verbesserter Alkalität. Im allgemeinen bestätigten sich aber die von Möller u. Zschimmer gefundenen Beziehungen zwischen Lösungsalkalität u. Zus. des Glases. Um die Ursache der veränderten Lösungsalkalität der Kontrollschmelzen gegenüber den Schmelzen von Möller u. Zschimmer aufzuklären, wurde eine neue systemat. Vers.-Reihe im elektr. Ofen durchgeführt. Die Fäden dieser Schmelzen gaben fast alle höhere Lösungsalkalitäten als die Fäden aus Fletscherofenglas. Es wurde nachgewiesen, daß diese Alkalitätsunterschiede weder auf einer verschiedenen Zus. des Gesamtglases, noch auf dem chem. Einfluß der Feuergase im Fletscherofen (SO_2) beruhen. An Mikroaufnahmen des Querschnittes mit W. ausgelaugter Fäden konnte die Stärke der ausgelaugten Ringe nach dem 1.—3. Aufguß gemessen werden. Aus der Analyse der ausgelaugten Substanz folgte, daß immer das gesamte Na_2O des im 1., 2. und 3. Aufguß angegriffenen neuen Ringes ausgelaugt wurde. Die ausgelaugte CaO-Menge kommt für die Alkalitätsziffer prakt. nicht in Betracht. Die Alkalitätsziffern für den 1., 2. u. 3. Aufguß stehen im Verhältnis der Stärke der angegriffenen Ringe. — Die Verss. zeigen, daß der Alkalitätsunterschied von Fäden aus Fletscher- u. Molybdänofenglas auf dem stärkeren Alkaliabbrand im Fletscherofen beruht. Für die Hüttenpraxis ergibt sich, daß bei gezogenen u. geblasenen Artikeln bei gleicher Glaszus. ein Alkalitätsunterschied zu erwarten ist, je nachdem das Glas zur Verarbeitung der Oberfläche oder tieferen Schichten der Schmelze entnommen wird (z. B. Libbey-Owens bzw. Fourcault-Glas). (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**. 285—86. 303—06. 319—22. 334—37. 27/4. 1933. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Röll.

Maurice H. Bigelow und **Alexander Silverman**, *Selenrubinglas — Darstellung und röntgenographische Untersuchung.* Vff. untersuchen die Bedingungen, unter denen Rotfärbung durch *Se* in einem Glas der Zus. Na_2O-ZnO-$4SiO_2$ auftritt. Das Se wird dem Glassatz zusammen mit verschiedenen Zusätzen hinzugefügt, deren Einw. auf die Färbung geprüft werden soll. Es sind dies Zn, Al, S, As_2O_3, CdS, Kohle. Die beste Rotfärbung ergab ein Satz mit 2% Se, 1% CdS, 1% As_2O_3, 0,5% C. CdS ist wesentlich für die Bldg. der Rotfärbung. Eine feste Lsg. von CdS und CdSe wurde hergestellt u. röntgenspektrograph. untersucht. Die gefundenen Linien sind ident. mit denen des Glases, so daß angenommen werden kann, daß die Rotfärbung durch CdS + CdSe hervorgerufen wird. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 214—19. Mai 1933.) Röll.

Martin Richter, *Über die Temperaturabhängigkeit der Silbereinwanderung in Gläser.* Es wird die Temp.-Abhängigkeit der Ag-Einwanderung aus reinen Ag-Halogenidschmelzen in Gläser verschiedener Zus. im Temp.-Bereich von 270—610° untersucht. Die Schmelzen bilden mit den Gläsern Gleichgewichte, die mit zunehmender Größe des Anions für das Ag immer stärker auf der Seite der Schmelze liegen. Die bei unveränderlichen Vers.-Bedingungen angestellten Einwanderungsverss. geben für den spröden wie für den viscosen Glaszustand je einen linearen Zusammenhang zwischen dem log der Eindringungstiefe der Färbungszone u. der reziproken absol. Temp. (Glastechn. Ber. **11**. 123—28. April 1933. Halle, Univ., Inst. für theoret. Physik.) Röll.

Fritz Ohl, *Die Wirkung von Klebstoffen bei der Sicherheitsglasherstellung.* (Vgl. C. **1933**. II. 1569.) Vf. hat unter Verwendung handelsüblicher Celluloid- u. Acetylcellulosefolien Verss. mit den hauptsächlich gebräuchlichen u. in der Literatur empfohlenen Klebmitteln für Sicherheitsglasherst. gemacht. Die erhaltenen Sicherheitsgläser wurden nach den bekannten Methoden auf ihre Qualität geprüft. Die erzielten Ergebnisse sind in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 391—93. 407—09. 1933. Darmstadt.) Röll.

—, *Feuerfeste Materialien aus Zirkonerde. Neue Untersuchungen über Produktion und Eigenschaften.* Zusammenfassender Bericht über einige neuere Arbeiten (nach der Literatur). (Chem. Trade J. chem. Engr. **93**. 79—80. 98. 11/8. 1933.) R. K. Mü.

Jacob Klug, *Der Steinzeugbrand.* (Vgl. C. **1933**. I. 2861 u. 3483.) Das Auftreten von Stücken mit gelblichem Scherben beim Steinzeugbrand mit größerer W.-Aufnahmefähigkeit gegenüber einem blauschwarzen Scherben wird auf ungleichen Brandverlauf u. ungleiche Verteilung der Ofenatmosphäre zurückgeführt. Es ist möglich, auch bei starkem Geh. des Tones an feinverteiltem C bei ausgesprochen reduzierender Feuerführung ausgezeichnete Resultate zu erhalten. Bis zur Versinterung des Scherbens, etwa SK 03—01, ist es nötig, ausgesprochen reduzierend zu brennen. Vom Eintritt

dieser Porenverengerung ist ein Schutz des eingelagerten C nicht mehr in so starkem Maße nötig, bzw. ist es nicht möglich, noch erforderlichen C einzulagern, so daß von diesem Zeitpunkte ab die Einhaltung einer nur schwach reduzierenden Flamme genügt. Etwa jetzt zu spät eintretende oxydierende Flammenführung würde durch den hineindiffundierenden O Gelegenheit zur Blasenbldg. durch CO_2-Gase geben. Schuld an Mißerfolgen sind zu ungelegener Zeit auftretende Oxydationsperioden. Der reduzierende Brand sollte bevorzugt werden, so lange die Gleichartigkeit des gelben Scherben nicht durch exakte Verss. nachgewiesen ist, zumal auch durch den Fortfall der Entkohlungsperiode das Brennverf. vereinfacht wird, die Kohlenstoffgefahr nicht besteht u. der Mehrverbrauch an Brennmaterial bei reduzierender Flamme überschätzt wird. (Tonind.-Ztg. **57**. 783—84. 825—26; Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 322—24. 351—52. 1933.) Schusterius.

Robert Selzer, *Beitrag zur Frage des Steinzeugbrandes.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ist der Ansicht, daß C-Ablagerungen die Standfestigkeit von Steinzeugrohren erhöhen. Einige Betriebsbeispiele werden angeführt. (Tonind.-Ztg. **57**. 676. 20/7. 1933. Nauen.) Schusterius.

Helbig, *Grundformeln bei der Mahlung mit Windsichtung.* (Vgl. C. **1933**. II. 1236.) Auf Grund einer neueren amerikan. Arbeit lassen sich die Vorteile der Feinmahlung des Zements mit anschließender Windsichtung (zweckmäßig Umlaufmühle u. „Stromsichtung") in einfachen Formeln darstellen. (Cemento **5**. 225—30. Juli 1933. Kaiserslautern.) R. K. Müller.

L. Prokopecz, *Gültigkeitsgrenzen des Abramsschen Feinheitsmoduls.* Die verschiedenen Kornzuss. mit gleichem Feinheitsmodul liefern bei gleichem Zementgeh. u. gleichem W.-Zementfaktor prakt. gleiche Druckfestigkeit u. verarbeitbare Konsistenz, wenn die Kornzus. gemischtkörnig ist, die maximale Korngröße unverändert bleibt u. der Feinsand höchstens unter 0,3 mm fehlt. Fehlen von Zwischenkorngrößen u. kleine Abweichung von der maximalen Korngröße besitzen keinen Einfluß auf Verarbeitbarkeit u. Druckfestigkeit. (Zement **22**. 441—44. 10/8. 1933. Budapest, Lab. f. Betonbau d. Techn. Hochsch.) Elsner v. Gronow.

E. Abel, P. Fillunger, O. Redlich und **R. Sandri**, *Zur Frage der Temperaturerhöhung in Talsperren. Thermische Daueruntersuchungen an abgebundenem Zement.* Die Temp.-Erhöhung ist grundsätzlich immer vorausberechenbar, wenn die Wärmeentw. während des Abbindens des Betons bekannt ist, da für die Schätzung der Wärmeableitung alle Unterlagen vorhanden sind. In einem prakt. adiabat. arbeitenden Calorimeter werden die pro 1 g entwickelten Wärmemengen (Vers.-Dauer bis zu 98 Tagen!) für hochwertigen u. für n. Portlandzement bestimmt; W.-Zusatz 40% in allen Fällen. Bei höherer Ausgangstemp. sind die Maxima der Wärmeentw. besonders groß. — Es wurde auch die pro Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge aus der quasistationären Temp.-Differenz zwischen der mit einer Hülle von definiertem Isolationswert umgebenen Probe u. dem Thermostaten ermittelt. (Congr. Grands Barrages Stockholm **1**. 11 Seiten. 1933. Sep.) Elsner v. Gronow.

V. M. Anžlovar, *Das Altern der Zemente unter dem Einfluß der Atmosphäre.* Die Abbindezeit n. Portlandzemente ist weniger dem Einfluß der Lagerzeit unterworfen als bei den hochwertigen Zementen; Verpackung in Jutesäcken. Bei Verpackung in Eisenfässern sind die Abbindezeiten nach 7 Tagen nicht merklich von denen nach Monaten unterschieden. Der Verbrauch an W. beim Anmachen zur Normenkonsistenz steigt mit dem Alter des Zementes, ebenso die Vol.-Beständigkeit. Beim Altern sinken sowohl die Druck- wie auch die Zugfestigkeiten, besonders bei den hochwertigen Zementen, die die charakterist. Eig. der Frühhochfestigkeit beim Lagern einbüßen. (Zement **22**. 49—51. 26/1. 1933.) Elsner v. Gronow.

W. Keyser, *Ungelöschter Kalk als Mörtelzusatz.* Vf. führt die gute Erhärtung eines Mörtels mit Kalkzusatz auch bei tiefen Tempp. in der Hauptsache auf eine innere Austrocknung zurück, welche durch das Nachquellen des Kalkes entsteht, welches unter W.-Aufnahme vor sich geht u. die umliegenden Mörtelpartien austrocknet. Vf. hebt die große Bedeutung des Austrocknungsvorganges für die Erhärtung des Luftkalkmörtels neben der Aufnahme von CO_2 aus der Luft hervor. (Tonind.-Ztg. **57**. 310. 30/3. 1933.) Schusterius.

—, *Ungelöschter Kalk als Mörtelzusatz.* (Vgl. Keyser, vorst. Ref.) Ergänzende Bemerkung von **P. Bauer**. Das für die Erhärtung günstige Nachquellen des ungelöscht zugesetzten Kalkes kann dann nicht mehr in Frage kommen, wenn die Erhärtung nach langen Zeiträumen auftritt (20 Jahre). Nach angeführten Daten geht die Austrocknung

verhältnismäßig rasch vor sich (nach 60 Tagen nur noch 4% W.-Geh.), so daß demnach der Einfluß des Mörtelwassers auf die Festigkeit nach einem längeren Zeitraum gering sein muß. In Verb. mit einer Bemerkung von **W. Keyser** wird dann die Festigkeit bzw. Festigkeitszunahme der erdfeucht eingeschlagenen u. der mauergerecht eingefüllten Weißkalkmörtel diskutiert. (Tonind.-Ztg. **57**. 337. 6/4. 1933.) Schusterius.

Meyer, *„Anziehen" und „Erhärten" des Kalkmörtels. Bemerkungen zu den Aufsätzen: „Ungelöschter Kalk als Mörtelzusatz."* (Vgl. vorst. Ref.) Die Begriffe „Austrocknen" u. „Carbonisierung" werden definiert. Die Erhärtung wird als ein Vorgang rein chem. Natur angesehen. Die Carbonisierung kann nur in Ggw. von W. stattfinden, u. wird durch vorzeitige Austrocknung unterbunden. Die Carbonisierung kann durch auftretende Feuchtigkeit wieder einsetzen, so daß es durch das chem. abgeschiedene W. zur sogenannten Neubaufeuchtigkeit kommen kann. Zur Frage des Einflusses des W.-Geh. auf die Festigkeit wird bemerkt, daß nach Laboratoriumverss. die erdfeucht eingeschlagenen Mörtel nach 28 Tagen geringere Festigkeiten aufwiesen, als die naß eingeformten. Bei den ersteren wurde eine ungenügende Carbonisierung festgestellt. (Tonind.-Ztg. **57**. 674—75. 20/7. 1933. Braunschweig.) Schusterius.

W. Keyser, *„Anziehen" und „Erhärten" des Kalkmörtels.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ist der Ansicht, daß der Begriff „Erhärtung" nicht an chem. Rkk. gebunden ist, sondern auch auf Verfestigungen durch W.-Entzug, u. somit auch auf den Kalkmörtel anwendbar sei. Die Neubaufeuchtigkeit ist nicht auf die durch die Carbonisierung in Freiheit gesetzte W.-Menge zurückzuführen, sondern vielmehr auf das Anmache-W. u. Netz-W., welches das vorher genannte an Menge bedeutend übertrifft. Auch darf örtlich angereichertes Kondens-W. nicht in seiner Wrkg. unterschätzt werden. (Tonind.-Ztg. **57**. 699—700. 27/7. 1933.) Schusterius.

G. Gollnow, *Über eine einfache Methode zur photographischen Aufzeichnung von Fallkurven bei der Schlämmanalyse.* Um das Absinken der Fl.-Kuppe der Aufschlämmungsfl. am Wiegnerschen Rohr photograph. verfolgen zu können, ist von Stammreich ein einfacher Sedigraph angegeben worden. Auf eine durch ein Uhrwerk gedrehte, mit lichtempfindlichem Papier bespannte Trommel, deren Achse parallel mit der Fl.-Säule steht, wird der Schatten des langsam absinkenden Meniskus der sogenannten leeren Fl. ohne Linsen abgebildet. Einige Fallkurvenbilder von Sandschlämmungen sind angeführt. (Tonind.-Ztg. **57**. 643. 10/7. 1933. Berlin.) Schusterius.

S. R. Scholes, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Natrium im Glas.* Gepulvertes Glas wird im Pt-Tiegel mit HF + H_2SO_4 behandelt u. dadurch die SiO_2 entfernt. Der Rückstand wird durch genaue Neutralisation mit CaO von Mg u. R_2O_3 befreit. Die nach Abfiltrieren im Filtrat befindlichen Sulfate werden durch Ausfällen der SO_4'' mittels $Ba(OH)_2$ u. Einleiten von CO_2 in Carbonate verwandelt; durch Kochen wird $CaCO_3$ u. $BaCO_3$ ausgefällt u. im Filtrat Na_2CO_3 titriert. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 342—43. Juli 1933. New York State College of Ceramics, Alfred-Univ., N.-Y.) Röll.

Hans Hirsch, *Deutsche und tschechoslowakische Normung in der Ziegel-, Stein- und Kalkindustrie.* (Tonind.-Ztg. **56**. 481—86. 5/5. 1932. Berlin, Tonindustrielab. Prof. Dr. Seger u. Cramer.) Schusterius.

H. Nitzsche, *Ziegelprüfung.* Ergänzende Mitteilung zur vorst. Arbeit. (Tonind.-Ztg. **56**. 1020. 1932. Frankfurt a. M.) Schusterius.

O. Drögsler, *Biege-, Würfel- und Körperfestigkeit von Mauerziegeln.* Versuchs-Ergebnisse insbesondere über das Verhältnis Druckfestigkeit: Biegefestigkeit in Zusammenhang mit den Arbeiten von Hirsch (vgl. C. **1931**. II. 3651) u. Nitzsche (vorst. Ref.). (Tonind.-Ztg. **57**. 629—30. 6/7. 1933.) Schusterius.

Dwight and Lloyd Metallurgical Comp., New York, *Ofen zum Brennen von Erdalkalicarbonaten* unterschiedlicher Teilchengröße, in welchem das nicht mit Brennstoff vermischte Gut in dünner Schicht auf einer gasdurchlässigen Unterlage durch eine Heizkammer geführt u. durch von einer äußeren Wärmequelle stammende, von oben nach unten durchgesaugte Heizgase durchströmt wird, dad. gek., daß die Heizkammer u. die die Heizgase zuführenden seitlichen Verbrennungskammern durch eine gemeinsame niedrige, feuerfeste Decke überdeckt werden u. daß sich an die Heizkammer unmittelbar eine nicht beheizte Gärungskammer anschließt, in welcher ein Temperaturausgleich innerhalb des auf der durchlässigen Unterlage weitergeführten Gutes ohne Gasdurchsaugung stattfindet. — Die Erfindung soll ein gleichmäßiges Garwerden

großer u. kleiner Stücke sicherstellen. (**D. R. P. 581 575** Kl. 80c vom 7/12. 1926, ausg. 31/7. 1933. A. Prior. 16/4. 1926.) Heinrichs.

William Brothers, Tunstead Milton, Derbyshire, England, *Aufbereitung von Gips für Putzzwecke.* Der Gips wird in einer Kugelmühle gemahlen u. diese wird dabei erhitzt. Der Dampf aus dem dem Gips entzogenen Krystallwasser wird abgeleitet. Das feine Mahlen in der Kugelmühle soll ein gleichmäßiges Brennen gewährleisten. (**E. P. 394 033** vom 5/1. 1932, ausg. 13/7. 1933.) Heinrichs.

Josef Koerver jr., Krefeld, *Verfahren zum Herstellen von Steinen aller Art aus Mischbeton*, dad. gek., daß ein in bekannter Weise in einem Formkasten geführter Formboden mit großem Ausschlag u. in größeren Abständen in die Form hineingeschlagen wird. — Durch das Verf. soll erreicht werden, daß das Mischgut nicht dauernd durcheinandergerüttelt wird, sondern nur bei jedem Schlag eine Stauchung erfährt u. daß sich daher die einzelnen Körnchen nur in der Senkrechten aufeinanderlegen. Dadurch soll eine größere Festigkeit der Steine erzielt werden. (**D. R. P. 582 367** Kl. 80a vom 4/3. 1931, ausg. 14/8. 1933.) Heinrichs.

Carbonated Lime Processes Ltd., übert. von: **Charles Holmes Harrison**, Iron Acton, England, und **Arthur Hugo Harrison**, Gold Pines, Ontario, Canada, *Herstellung poröser, carbonathaltiger Produkte*, insbesondere aus kohlensaurem Kalk. Das Trocknen u. das Zuführen von Kohlensäure erfolgt gleichzeitig. Der Kalkschlamm, dem noch Zuschläge beigefügt sind, z. B. Steinmehl, wird in Formen gegossen u. diese werden dann in eine gasdichte geheizte Kammer eingebracht, durch die fortlaufend CO_2 hindurchgeführt wird. Zur Herst. der Poren werden in den Kalkschlamm Gasblasen eingeführt oder in ihm in bekannter Weise entwickelt. (**A. P. 1 916 949** vom 2/2. 1931, ausg. 4/7. 1933.) Heinrichs.

Alterra Akt.-Ges., Luxemburg, *Feuerfestes Baumaterial aus gesinterter Magnesia.* Zur Herst. gesinterter Magnesia dienen als Rohmaterial im allgemeinen krystallisierte Magnesite, die im natürlichen Zustand genügenden Eisenoxydgeh. haben. Um auch Rohstoffe verwenden zu können, die wegen fehlenden oder nicht genügenden Eisenoxydgeh. für den genannten Zweck ungeeignet erscheinen, wird nach der Erfindung dem Rohmaterial eine im Vergleich zum Magnesium geringe Menge Calciumferrit zugesetzt, das sich mit dem MgO zu Magnesiumferrit u. CaO umsetzt. (**E. P. 394 115** vom 23/4. 1932, ausg. 13/7. 1933. Oe. Prior. 25/4. 1931.) Heinrichs.

Erich Schwandt, Keramische Baustoffe für die Hochfrequenztechnik. Leipzig: Hachmeister & Thal 1933. (78 S.) gr. 8°. Hlw. M. 3.—.

[russ.] W. W. Ternowski, Materialkunde der Silicatindustrie. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (229 S.) Rbl. 4.25.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

—, *Die Kohlensäuredüngung.* Die Düngung mit gasförmigem CO_2, Braunkohle u. akt. Kohle wird besprochen. (G. Chimici **27**. 1—6. Jan. 1933.) Hellriegel.

R. Balks und **P. Rintelen**, *Über die Veränderungen des Luftkohlensäuregehaltes bei Kohlensäurebegasung im Freiland.* (Vgl. Bömer u. Rintelen, C. **1933**. I. 2738, u. Riedel, C. **1933**. II. 1078.) Bei Windstille u. schwachem Winde war der CO_2-Geh. der Luft über der begasten Fläche zum Teil erheblich höher als über der unbegasten; bei beiden nahm er mit zunehmender Höhe (0—200 cm) stetig ab. Durch Wind fand ein merkliches Hinübertragen bzw. Forttreiben des CO_2 statt. Während bei der begasten Fläche Temp. u. CO_2-Geh. der bodennahen Schichten in gegensinniger Beziehung standen, ließen sich beim unbegasten Felde solche Beziehungen nicht feststellen. Eine Einw. der Assimilationstätigkeit der Pflanzen auf den CO_2-Geh. der Luft war deutlich erkennbar. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 44—56. 1933. Münster i. W., Landw. Vers.-Stat.) Luther.

W. W. Butkewitsch, *Über die Fähigkeit der verschiedenen Pflanzen, Calciumphosphate auszunutzen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1088.) Die Umstände, von denen die Fähigkeit verschiedener Pflanzen, wl. Ca-Verbb. auszunutzen, abhängt, z. B. Auflösungskraft, Adsorptionsfähigkeit, relative Geschwindigkeit der Ca- u. W.-Aufnahme, Einw. auf die p_H-Zahl der die Wurzeln umgebenden Nährlsg. u. a., werden eingehend beschrieben. Bei den Gramineen ist die P_2O_5-Aufnahme um so größer, je mehr P_2O_5 in den Samen vorhanden ist; für die anderen untersuchten Pflanzen trifft diese Gesetzmäßigkeit nicht zu. Die Vers.-Pflanzen werden nach der Energie der P_2O_5-Adsorption

aus schwachen Lsgg. u. nach der Verwertung des aufgenommenen Phosphors eingeordnet. Als eine der Ursachen für die schädliche Wrkg. eines Ca-Überschusses auf Lupinen wird deren geringe Fähigkeit zur P_2O_5-Aufnahme festgestellt. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 67—94. 1933. Moskau, Labor. von Prof. Prjanischnikow u. Zentr. Erforschungsinst. f. Zuckerind.) Luther.

E. Rauterberg, *Adsorptionsversuche von Phosphorsäure an Boden.* Je konzentrierter die zugegebene KCl-Phosphatlsg. war, desto mehr P_2O_5 wurde vom Boden adsorbiert, während andererseits im allgemeinen die prozentual aus der Lsg. herausgeholte P_2O_5 mit steigender Konz. der Lsg. abnahm. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 39—42. 1933. Kiel, Inst. f. Pflanzenbau.) Luther.

Hans Jenny und **E. W. Cowan**, *Über die Bedeutung der im Boden adsorbierten Kationen für das Pflanzenwachstum.* (Vgl. C. **1933**. II. 400.) Mehrjährige Verss. ergaben: Die im Boden adsorbierten Kationen verhalten sich grundsätzlich anders wie die freien Ionen in der Bodenlsg., indem bei gleichem p_H die Tonacidoide weniger schädlich als die echten Säuren sind. Die Best. der p_H-Zahl u. der verschiedenen Austauschaciditäten genügt nicht, sondern es müssen auch die austauschbaren Basen u. die Sättigungskapazität erfaßt werden, da die Pflanzen adsorbierte Ionen in die Bodenlsg. überführen u. diesen Ionenumtausch weitgehend beeinflussen können. Das Problem der Bodenacidität liegt oft nicht in einem schädlichen H-Ionenüberfluß, sondern in einem Mangel an verfügbaren Nährstoffbasen begründet. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 57—67. 1933. Columbia [U. S. A.], Bodenkdl. Inst. d. Univ.) Luther.

K. Scharrer, *Reaktionskinetik der Hydroperoxyd spaltenden Eigenschaft der Böden.* (Vgl. C. **1928**. I. 2746.) Beschreibung des App. von Biéchy (vgl. C. **1924**. II. 2340). Durch Verss. mit 7 ganz verschiedenen Böden wurde bestätigt, daß die Zers. des Hydroperoxydes durch den Boden nicht den Gesetzen einer monomolekularen Rk. entsprechen kann, da sie von zu vielen Einww. abhängig ist. Die sauren Böden zeigten im allgemeinen relativ stärkere Abweichungen hiervon u. ferner niedrigere absol. Geschwindigkeitskonstanten als die alkal. Böden. In gewissen Abschnitten der Gesamtrk. konnte annähernd ein Rk.-Verlauf 1. Ordnung sowie eine Annäherung an die Schützsche Regel, im Gesamtverlauf dagegen in keinem Falle eine exakte Erfüllung dieser Regel beobachtet werden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 27—36. 1933. Weihenstephan, Agrikulturchem. Inst. d. Techn. Hochsch. München.) Luther.

D. L. Askinasi, *Über das Wesen der Bodenacidität.* Die Möglichkeiten und die Stärke des Austausches des im absorbierenden Bodenkomplex vorhandenen H-Ions werden besprochen. Bei der Best. der hydrolyt. Acidität können mit einem Neutralsalz bei längerer Behandlung ebensoviel H-Ionen verdrängt werden wie mit Salzen von starken Basen u. schwachen Säuren. Die Zusammenwrkg. des H-Ions des Bodens mit Salzen verläuft nach ein u. demselben Schema des doppelten Austausches, wobei auftretende Unterschiede auf eine verschiedene Austauschgeschwindigkeit zurückgeführt werden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 166—75. 1933. Moskau, Agrochem. Abt. des Wiss. Inst. f. Düngerwesen.) Luther.

Hervé Harant und **Jean Susplugas**, *„Arima marginata", eine gelegentlich auf Pyrethrum schmarotzende Coleoptere.* Das Insekt zeigt eigenartige Resistenzerscheinungen gegenüber den sonst ein wirksames Insektenbekämpfungsmittel darstellenden Pyrethrumknospen u. der daraus bereiteten Tinktur. (Bull. Sci. pharmacol. **40** (35). 400—401. Juli 1933. Montpellier, Fac. Sci. bzw. Pharm.) Degner.

Fred W. Freise, *Erfahrungen aus Entrattungskampagnen.* Bericht über gute Erfolge mit $FeSO_4$, Essig, CaC_2, Mn-Salzen u. bestimmten äth. Ölen. Näheres im Original. (Gesundheitsing. **56**. 368. 5/8. 1933. Rio de Janeiro.) Grimme.

P. A. Rowaan, *Die Beurteilung von arsenhaltigen Insektenvertilgungsmitteln.* Über Allgemeines, chem. Unters., zu stellende Anforderungen u. Best. des Feinheitsgrades. (Pharmac. Weekbl. **70**. 849—63. 12/8. 1933.) Degner.

W. O. Gloyer, *Anwendung von Kalkschwefel zur Bekämpfung des Apfelschorfs.* Spritzungen mit Schwefelkalkbrühen zeitigten gute Erfolge gegen den Apfelschorf. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. Nr. **624**. 37 Seiten. März 1933.) Gri.

R. Rouayroux, *Die Benetzungsmittel in den Kupferbrühen.* (Bull. Inst. Pin [2] **1933**. 138—40. 15/7. — C. **1933**. II. 1081.) Grimme.

Vlad. Gössl, *Über die Vorbereitung der Bodenproben zur Schlämmanalyse.* Die Anwendung von naturfeuchten Bodenproben liefert befriedigende Ergebnisse u. kann

unter Umständen vorteilhafter als die von lufttrockener Feinerde sein, da bei leichteren Böden 24-std. Aufweichen in dest. W. u. gründliches Zerreiben genügt, während schwerere Böden allerdings ausgiebiger vorbereitet werden müssen (2-std. Kochen usw.). Aufweichen allein genügt nicht einmal zu Orientierungsanalysen. Das Nostitzsche Verf. des „k. Kochens", dessen Methodik genauer ausgearbeitet wurde, ist vorteilhafter als die n. Vorbereitung (internationale B-Methode) u. liefert bei reinen Mineral- u. ganz schwach humosen Böden gute Ergebnisse. Bei humosen Böden ist es aber kaum anwendbar u. versagt völlig bei schweren humosen Böden, da durch dieses Verf. die durch Humus verkitteten Bodenkrümel fast gar nicht zerteilt werden. Für diese Bodenarten ist die Vorbehandlung mit H_2O_2 (internationale A-Methode, jedoch ohne HCl-Behandlung) am zweckmäßigsten. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 113—54. 1933. Prag, Bodenkdl. Inst. d. tschech. Hochsch. f. Land- u. Forstwirtschaft.) Luther.

H. Neubauer, *Eignen sich Feldversuche oder Laboratoriumsmethoden besser zur Bestimmung der Düngerbedürftigkeit der Böden?* Infolge der Einww. der vielen nicht ausschaltbaren Wachstumsfaktoren können weder der Feldvers. noch irgendeine noch so vollkommene Laboratoriumsmethode ganz sichere Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Böden als Nährstoffträger machen. Vf. glaubt, daß durch eine Vereinigung beider Vers.-Arten das Ziel erreicht werden kann. Er schlägt die Abschaffung des Begriffes „Düngerbedürftigkeit" vor, da dies keine definierbare u. reproduzierbare Eig. des Bodens ist. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **31**. 154—61. 1933. Dresden, Staatl. landw. Vers.-Anstalt.) Luther.

Alexandr Dimitrievič Kissel, Tschechoslowakei, *Organisch-mineralische, stimulierend wirkende Düngemittel.* Braunkohle, Lignite, Sapropel u. dgl. O-reiche C-Substanzen werden mit 5—15% Kalk vermischt u. mit Stimulatorlsgg., wie Vanillin, m-Dianisidin, Aminosäuren behandelt. (**Tschechosl. P. 40 459** vom 22/12. 1930, ausg. 25/7. 1932.) Schönfeld.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz (Erfinder: **Fritz Wolff**, Laubenheim b. Mainz), *Saatguttrockenbeize*, gek. durch die Anwendung von Gemischen aus HgO mit Ferrocyaniden, insbesondere mit Berlinerblau. Durch den Zusatz von Ferriferrocyanid oder Kaliumferrocyanid soll die Wrkg. von HgO gegen die Streifenkrankheit der Gerste erheblich gesteigert werden. (**D. R. P. 576 510** Kl. 45l vom 10/7. 1931, ausg. 11/5. 1933.) Gräger.

Ignaz Kreidl, Wien, *Verfahren zur Herstellung von festem, als Pflanzenschutzmittel geeignetem Bariumpolysulfid*, dad. gek., daß man BaS mit S in Ggw. von als S-Überträger wirkenden Zusätzen von anorgan. Sulfiden, Sulfiten oder Thiosulfaten ungefähr bei Siedetemp. des W. erhitzt, wobei vor der Umsetzung W. zwecks Beschleunigung der Rk. in einer zur Lsg. des BaS unzureichenden Menge zugefügt wird. (**D. R. P. 577 842** Kl. 45l vom 25/3. 1923, ausg. 6/6. 1933. Oe. Prior. 10/5. 1922.) Gräger.

Em. Perrot, Où en est la question des pyréthrines. Principes insecticides et vermicides du chrysanthemum cinerariaefolium (ou pyrèthre de Dalmatie). Paris: Office national des matières premières végétales 1932. (15 S.) 8°. 5 fr.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Arthur F. Taggart, *Erzflotation.* Vf. unterscheidet in den Flotationsvorgängen zwei fundamentelle Gruppen: die Vorgänge 1. in der Schaumsäule, 2. in der Trübemasse, u. bringt eine krit. Besprechung der bisherigen experimentellen u. theoret. Ergebnisse der ersten Gruppe. Von den Vorgängen bei der differentiellen Flotation werden insbesondere Zusammenhänge zwischen der Brownschen Bewegung u. der chem. Natur der Teilchenoberflächen erörtert u. die grundsätzliche Bedeutung der Methoden zur Verhinderung des Aufschwimmens von Teilchen hervorgehoben. (J. physic. Chem. **36**. 130—53. 1932.) Kuno Wolf.

Antonio Furia, *Konzentrierung durch Flotation.* III. (II. vgl. C. **1933**. II. 1242.) Vf. erklärt an Hand schemat. Zeichnungen die Einzelvorgänge bei der Flotation u. gibt eine Darst. der Theorie von Bancroft. (Chimica **1**. 123—24. Mai 1933.) R. K. Mü.

Sixten O. V. Nilsson, *Einfluß der Temperatur auf Gießereisand.* Dilatometr. Messungen von Quarz, Tridymit, Christobalit, Quarzglas u. einem Gießereisand zum Vergleich bei Tempp. von 0 bis 1000°. Beschreibung der Dilatometerapp. Anwendung für Gießereisande. (Foundry **61**. Nr. 3. 10—12. März 1933.) Niklas.

—, *Lunker im Metallguß.* Die Schwindung verschiedener Metalle u. Eisensorten in festem u. fl. Zustand, sowie bei der Erstarrung wird geschildert. Im Anschluß daran werden die Möglichkeiten besprochen, die zur Vermeidung von Lunkern zur Verfügung stehen, hierzu gehören die zweckmäßige Anordnung der Steiger, die Regelung der Wärmeabfuhr vom Gußstück, die Vermeidung zu starker Gasaufnahme der Schmelze u. a. (Z. ges. Gießereipraxis **54**. 307—08. 329—30. 6/8. 1933.) WENTRUP.

John A. Smeeton, *Verhinderung von Porosität in Gußstücken.* Beschreibung verschiedener Methoden für Kühlung von Kokillen u. Gießformen, insbesondere Verwendung von Drahtspiralen. Durch schnellere Herunterkühlung des Gusses bleibt dieser porenfrei. (Foundry Trade J. **48**. 425—26. 22/6. 1933.) NIKLAS.

J. L. Francis, *Roheisen mit höherem Mangangehalt.* Gegenüber den Ansichten, daß der Gebrauch höher Mn-haltigen Roheisens im Kupolofen für die Qualität des erstrebten Gusses nachteilig sei, hebt Vf. die Vorteile, die der Ersatz des Spiegeleisens, des Ferromangans u. der Mn-Briketts durch Mn im Roheisen mit sich bringt, hervor. (Foundry Trade J. **48**. 416. 418. 15/6. 1933.) WENTRUP.

George F. Comstock, *Titan im Grauguß.* An gewöhnlichem Grauguß wurden vergleichende Verss. über den Zusatz von Ferrosilicium u. Ferrotitan gemacht. Der Ferrotitanzusatz ergab stets eine Verbesserung der Festigkeit. Der Graphit wird durch Titan verfeinert, die Bldg. ferrit. Grundgefüges begünstigt. Weiterhin wurde die Bearbeitbarkeit titanlegierten Materials untersucht. Ferner wurde im Elektroofen erschmolzenes Gußeisen mit Ferrotitan, Cr, Ni, Mo legiert u. hinsichtlich der mechan. Eigg. u. des Gefüges verglichen. (Iron Age **131**. 857—59. 897—900. 8/6. 1933.) WENTR.

J. E. Hurst, *Nitriergußeisen. Gußeisen zur Härtung nach dem Stickstoffverfahren.* In Ergänzung früherer Ausführungen (C. **1933**. II. 598) beschreibt Vf. die zur Nitrierhärtung von Gußeisen benutzten Öfen, die gesonderte Härtung einzelner Stellen des Werkstückes, die Eigg. der behandelten Oberfläche, die Wärmebehandlung des Nitriergußeisens. Ferner wird der besondere Einfluß von Cr u. Al auf das Material, die Herst. von Kolbenringen, Bearbeitbarkeit u. anderes besprochen. (Foundry Trade J. **48**. 19—20. 32. Metallurgia **8**. Nr. 43. 25—27. 1933.) WENTRUP.

J. E. Hurst, *Der Einfluß von Phosphor auf die Eigenschaften von gehärtetem und angelassenem Gußeisen.* Die Unterss. wurden an einem 0,52—0,71% Cr-haltigen Gußeisen mit 0,035—1,56% P durchgeführt. Die Proben wurden auf Festigkeitseigg. u. Härte im Gußzustand, nach Härtung bei 875° u. Anlassen bei 250—450° sowie nach Glühung bei 550° u. darauffolgendem Härten u. Anlassen untersucht. Die Ergebnisse werden in Schaubildern dargestellt. (Foundry Trade J. **48**. 397—401. Iron Coal Trades Rev. **126**. 894. 8/6. 1933.) WENTRUP.

Aug. Fischer, *Über Härte, Gefüge und Bearbeitbarkeit von Gußeisen.* Vf. weist darauf hin, daß die Härte eines Gußeisens kein einwandfreier Maßstab für seine Bearbeitbarkeit u. Verschleißfestigkeit sei. Ein Urteil hierüber kann nur in Verb. mit einer Gefügeunters. erhalten werden. Für höhere Anforderungen an den Verschleißwiderstand muß sorbit.-martensit. Gefüge angestrebt werden. Durch Zusatz von Ni u. Cr sowie Härten u. Anlassen kann dies erreicht werden. (Z. ges. Gießereipraxis **54**. 318—20. 6/8. 1933.) WENTRUP.

—, *Fortschritte in der Praxis der Einsatzhärtung.* Die Verwendung von Cyanidhärtebädern, ihr Betrieb, ihre Wrkg. beim Vorliegen anormaler Stähle u. die Gefügeausbldg. des Stahles werden kurz geschildert. (Metallurgia **8**. Nr. 44. 49—50. Juni 1933.) WENTRUP.

E. Schmidt, *Selbsttätig wirkende Härteöfen.* Es werden Ofenkonstruktionen geschildert, bei denen die Veränderung der magnet. Eigg. eines Stahles beim Überschreiten der Umwandlungspunkte dazu benutzt wird, eine Anzeigevorr. zu betätigen oder die selbständige Entfernung des erhitzten Stückes aus dem Ofen zu bewirken. (Elektrowärme **1933**. 176—78.) WENTRUP.

G. R. Brophy und **L. L. Wyman**, *Wärmebehandlung von kaltgewalztem Bandstahl.* Zwei Bandstähle gleicher chem. Zus., jedoch mit unterschiedlichem, n. u. anormalen Gefüge wurden mit verschiedenen Verformungsgraden k. gewalzt, bei verschiedenen Tempp. geglüht u. auf ihre Härte untersucht. Während bei n. Stahl die günstigste Glühtemp. (niedrigste Härte) bei größtem Reckgrad am niedrigsten liegt u. mit abnehmendem Reckgrad steigt, zeigt anormaler Stahl für alle Reckgrade die gleiche günstigste Temp. Die mkr. Unterss. zeigen dementsprechende Unterschiede in der Einformung des Zementits. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **21**. 532—56. Juni 1933.) WENTRUP.

Richard Walle, *Festigkeitseigenschaften von Stahl, Stahlguß und Gußeisen in der Kälte.* Vf. stellt aus dem Schrifttum die bisherigen Kenntnisse über das Verh. von Stahl, Stahlguß u. Gußeisen in der Kälte zusammen. Hierbei werden im einzelnen behandelt: Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung u. Einschnürung von C-Stählen mit 0,19—2,0% C. Besondere Erwähnung findet das Bruchaussehen hierbei. Ferner werden einige legierte Stähle besprochen. Stahlguß u. Gußeisen sind nur sehr kurz erwähnt. (Chem. Fabrik **6**. 207—11. 220—22. 24/5. 1933. Karlsruhe, Mechan.-technolog. Inst. d. Techn. Hochsch.) WENTRUP.

Raymond L. Sanford, *Eine magnetische Waage zur Prüfung von austenitischem Stahl.* Vf. beschreibt eine einfache magnet. Waage, welche die Anziehungskraft zwischen einem Dauermagneten u. einer Probe zu messen gestattet. Sie soll insbesondere zur Nachprüfung austenit. Stahls dienen, dessen Permeabilität ein Maß für seine Korrosionsbeständigkeit gibt. (Bur. Standards J. Res. **10**. 321—26. März 1933.) WENTRUP.

Léon Jacqué, *Die Veränderung von Stählen durch Wasserstoff.* Vf. berichtet über Verss., bei denen ein Stahl mit 0,4% C einem H_2-Druck von 150 kg/qcm bei verschiedenen Tempp. ausgesetzt wurde. Die Ausbldg. des Gefüges bzw. der Fortschritt der Entkohlung mit der Zeit wird beschrieben. Ferner wird der Einfluß von Legierungszusätzen u. von Kaltbearbeitung auf die Wrkg. des H_2 kurz angedeutet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 878—80. 1932.) WENTRUP.

H. C. H. Carpenter und **J. M. Robertson**, *Gefügeänderungen beim Erhitzen von untereutektoiden Stählen.* Vff. untersuchen die Krystallisationsvorgänge, die sich um den $A\ c_1$-Punkt abspielen. Der Einfluß des Ausgangsgefüges, der Erhitzungstemp., der Abkühlungsgeschwindigkeit u. des C-Geh. auf die Ausbldg. der Krystalle wird erörtert. (Iron Coal Trades Rev. **126**. 907. 9/6. 1933.) WENTRUP.

R. O. Griffis, *Alterung von Weichstahlblechen.* Vf. schildert, wie aus der Form der Spannungs-Dehnungskurve u. aus der Veränderung der Härte auf die Alterung von Blechen geschlossen werden kann. (Iron Age **131**. 861—62. 1/6. 1933.) WENTRUP.

Harold Edwards, *Die Wirkung von Schwefel- und Salzsäure auf Weichstahl.* An hartem u. weichem Stahl verschiedener Vorbehandlung (Kaltwalzung, Glühung) wurde der Angriff von Schwefel- u. Salzsäure zur Klärung des Beizvorganges untersucht. Hierbei wurde insbesondere der Einfluß der Säurekonz., der Temp. der Säure, der Fe-Konz. der Säure, der Einfluß einer Fl.-Bewegung u. die Wrkg. von Beizzusätzen geprüft. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **9**. 79—82. März 1933.) WENTRUP.

H. W. Graham, *Was der Verbraucher über Automaten- (free-cutting) Stähle wissen muß.* Nach einer kurzen Darst. der Entw. des Automatenstahls, insbesondere hinsichtlich seiner chem. Zus., werden die unterschiedlichen Eigg. von BESSEMER- u. SIEMENS-MARTIN-Automatenstählen besprochen. Ferner werden die Eigg. der Stähle bei Kalt- u. Warmverarbeitung, Einsatzhärtung u. Bearbeitung erörtert. Der Einfluß der Analyse auf die Bearbeitung findet besondere Behandlung. (Iron Age **131**. 903—04. 8/6. 1933.) WENTRUP.

R. W. Woodward, *Prüfung von Sicherheitsrasierklingen.* Die mkr. Prüfung von Rasierklingen u. ihr Gefügeaufbau, die Härte- u. Biegeprobe, die Nachprüfung der Schneidenbreite mit Hilfe einer photoelektr. Zelle, sowie die Prüfung der Schärfe durch eine genormte Schneideprobe werden beschrieben. Durch Bilder werden ferner die im Betrieb vorkommenden Fehler erläutert. (Iron Age **131**. 981—83. 22/6. 1933.) WENTR.

Takejiro Murakami und **Miwakiti Mikami**, *Der Einfluß von Kohlenstoff auf die Härte und die Umwandlungspunkte von Nickel-Chromstählen.* An Ni-Cr-Stählen mit 3,21% Ni, 0,96% Cr, 0,31—1,11% C wurde die Lage der Umwandlungspunkte dilatometr. ermittelt. Der A_3-Punkt wird mit steigendem C-Geh. erhöht, der A_1-Punkt wird kaum beeinflußt. Weiter wird der Einfluß der Erhitzungstemp. u. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Umwandlungspunkte magnet. untersucht. Die Fähigkeit zu Selbsthärtung u. die Härte steigen mit wachsendem C-Geh. bis zu 0,8%C. Die zweckmäßigsten Härtetempp. u. Abkühlungsarten für verschiedene C-Gehh. werden angegeben. Ferner werden Anlaßverss. gemacht. Die Ergebnisse der Härteprüfung u. magnet. Unterss. werden mit den mkr. Unterss. verglichen. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 806—25. 1932.) WENTRUP.

Richard Tull, *„Cromansil"-Stähle.* Die chem. Zus. u. die mechan. Eigg. von Cr—Mn—Si-legierten Baustählen werden besprochen. (J. Amer. Weld. Soc. **12**. Nr. 6. 24—25. Juni 1933.) WENTRUP.

—, *Sicromal, ein hitzebeständiger Spezialstahl.* Sicromal, ein mit 6—22% Cr, 0,6—4,0% Al legierter Stahl, ist bei Tempp. von 600 bis 1200° gegen oxydierende,

reduzierende u. schwefelhaltige Ofengase beständig. Die Bearbeitbarkeit u. Schweißbarkeit ist gut. Die mechan. Eigg. werden in Abhängigkeit von der Temp. dargestellt, die Anwendungsmöglichkeiten werden geschildert. (Aciers spéc. Mét., Alliages **8** (9). 115—18. April 1933.) WENTRUP.

H. Godfroid, *Zur Kenntnis und Einteilung der Werkzeugstähle.* Vf. entwirft auf Grund einer Hypothese von AALL (Thèse, Aix-la-Chapelle, 1924), nach der die Gleichgewichtslinien des Fe—Fe_3C-Diagrammes, insbesondere die Begrenzungen des γ-Gebietes, in mathemat. zu bestimmender Weise festgelegt werden könnten, die Diagramme für 8 verschiedene Werkzeugstähle. Auf Grund der Diskussion dieser Entwürfe wird eine neue Einteilung der Werkzeugstähle vorgeschlagen. Im Anschluß daran werden die maßgebenden Eigg. dieser Stähle besprochen u. diese mit den verschiedenen Formen der Diagramme bzw. der Gefüge in Verb. gebracht. (Technique mod. **25**. 185—92. 15/3. 1933.) WENTRUP.

William C. Hartmann, *Verschleißfester Guß.* Es wird auf einen Cr-Mo-haltigen Stahlguß hingewiesen, der sich gegenüber dem Verschleiß durch keram. Rohmaterialien gut bewährt hat. (Iron Age **132**. 20. 20/7. 1933.) WENTRUP.

Marcus A. Grossmann, *Haltbarkeit von korrosionsfesten Stählen.* Die Bewährung von Cr- u. Cr-Ni-Stahl für Rohre u. architekton. Zwecke wird geschildert. (Iron Age **132**. 19. 58. 20/7. 1933.) WENTRUP.

M. H. Sommer, *Rostfreie Stähle in der deutschen Brauindustrie.* Vf. bespricht die Ansprüche, die an einen Stahl, der im Braugewerbe Verwendung finden soll, gestellt werden müssen. Der Stahl muß gegen desinfizierende u. fermenthaltige Fll. neutral sein, gegen elektrolyt. Angriff u. interkrystalline Korrosion beim Schweißen sicher sein. Die diesen Forderungen genügenden Legierungen, sowie die besondere Art ihrer Verwendung werden besprochen. (Iron Age **131**. 984—87. 22/6. 1933.) WENTRUP.

E. Vallesi, *Verhalten des Zinns bei Elektrolyse mit Wechselstrom in alkalischem Medium.* (Vorl. Mitt.) Bei Elektrolyse von NaOH-Lsg. mit Sn-Elektroden im Wechselstrom geht Sn als Na_2SnO_2 u. Na_2SnO_3 in Lsg., gleichzeitig bedecken sich die Elektroden mit pulvrigem schwarzem Metall. Die Ausbeute an in Lsg. gegangenem Sn steigt mit zunehmender Stromdichte, Temp. u. Vers.-Dauer u. abnehmender Konz. des Bades. (Boll. Soc. Eustach. **31**. 1—2. 1933.) R. K. MÜLLER.

O. Bauer und **P. Zunker**, *Die Dichte von Zink in Abhängigkeit von der Verformung durch Kalt- und Warmwalzen.* Bei w. Walzen (175°) nimmt die D. von Elektrolyt-Zn (E) bis zu ca. 32% Verformungsgrad stark ab, bei ca. 40% Höhenabnahme ist die Gußstruktur verschwunden, die D. bleibt bis ca. 82% Höhenabnahme auf der Höhe der Anfangswerte, um dann erheblich abzunehmen. Raffinade-Zn (R) mit 1,12% Pb zeigt die bei E beobachtete anfängliche Abnahme der D. nicht (Ausfüllung der Spalten durch Pb?), dagegen nimmt auch hier die D. von ca. 72% Höhenabnahme an stark ab. Wird w. über 50% vorgewalztes Zn k. weiter gewalzt, dann tritt bei einer Verformung über 76% ebenfalls ein Abfall der D. auf, der bei E stärker ist als bei R. Auf 2 mm gewalztes u. dann auf 150—300° geglühtes E zeigt bei weiterem k. Walzen eine D.-Abnahme, die um so größer ist, je höher die Glühtemp. war. Allgemein ergibt sich, daß die Korngröße des Zn auf die Spaltenbldg. beim Auswalzen von maßgebendem Einfluß ist. (Z. Metallkunde **25**. 149—53. Juli 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.) R. K. MÜLLER.

C. L. Clark und **C. Upthegrove**, *Fließcharakteristik einiger Bleiumkleidungen für Kabel bei höheren Temperaturen.* Prüfung der Festigkeitseigg. von Material für Bleibekleidungen für Kabel mit einem Sb-Geh. von 0,06, 0,6 u. 1,2% bei Tempp. von 25, 40, 60, 80, 100 u. 120°. Die Verss. sind Zugverss. bei gewöhnlicher Temp. zur Best. der Festigkeit bei verschiedenem Sb-Geh. u. Dauerverss., die sich bis zu 360 Stdn. ausdehnen. (Trans. A. S. M. E. Fuels Steam Power **52**. 249—54. 1930.) NIKLAS.

—, *Silberhaltige Kupferlegierungen. Ihre technischen Eigenschaften und Verwendung.* FF. der Silberlote liegen im Bereich von 670—850° C. Sie zeichnen sich durch Dünnflüssigkeit u. Widerstand gegen Korrosion aus. (Chem. Age **28**. Nr. 727. Suppl. 35. 3/6. 1933.) NIKLAS.

—, *Verarbeitung armer, kupferhaltiger Erze. Kupferlaugung und Raffination.* Abröstung der Cu-haltigen Pyrite mit anschließender Röstung mit Kochsalz u. darauffolgender Laugung u. Laugenreinigung, Fällung als Zementkupfer, Umschmelzen zu Anodenkupfer u. Elektrolyse. (Chem. Age **28**. Nr. 727. Suppl. 33—34. 3/6. 1933.) NIKLAS.

O. B. J. Fraser, *Nickel und Nickellegierungen in Ölraffinierausrüstungen.* Ölraffinerien erfordern Material, das besonders korrosionsbeständig u. widerstandsfähig gegen Materialbeanspruchung bei hohen Drucken u. Tempp. ist. Es werden die für diese Zwecke verwendeten Ni-Legierungen bzgl. der erforderlichen Bedingungen besprochen, z. B. Monelmetall, Cu—Ni-Legierungen mit weniger als 50% Ni, Inconel u. Ni-plattierter Stahl, niedrig legierte Ni-Stähle, hoch legierte Ni-Stähle, niedrig legiertes u. hoch legiertes Gußeisen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **12**. 162. Mai 1933.) Niklas.

Leslie Aitchison, *Hochbeanspruchbare Leichtmetalle von heute.* (Vgl. C. **1933**. I. 3124.) Festigkeitseigg. der Al—Mg-Legierungen D 2, 4 S u. Birmabright. Unter den Legierungen mit besonderer Eignung für Warmbehandlung steht die Legierung vom Typ 1% Al u. 0,6 Mg an erster Stelle, dann H-Metall u. die Elektronlegierungen. Für besonders hohe Beanspruchungen sind verwendbar: MG 7, Duraluminlegierungen, Y- u. RR-Legierungen. Hochtemp.- u. Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungen. (Metallurgia **8**. 15—17. Mai 1933.) Niklas.

P. Röntgen und **W. Koch**, *Einfluß von Schwermetallen auf Aluminiumlegierungen.* I. Mitt. *Über Mischkrystallbildung in Aluminiumlegierungen.* Ausgehend von der Feststellung der maximalen festen Löslichkeit von Mo u. Cr in Al wird die Möglichkeit untersucht, in Al nur in geringem Maße fest l. Schwermetalle (Cr u. Mo) über Vermittler in größeren Mengen mit Al in feste Lsg. zu bringen. Als sekundärer Vermittler wurde Ni gewählt, da Cu sich mit Cr u. Mo nur schlecht legiert. Folgende Legierungen wurden erschmolzen: Binäre Al-Legierungen mit Ni, Mo u. Cr; ternäre Al-Legierungen mit Cu u. Ni oder Mo oder Cr; quaternäre Al-Legierungen mit Cu, Ni u. Mo bzw. mit Cu, Ni u. Cr. Die Grenzen der Mischkrystallbldg. wurden mkr. untersucht u. ergaben, daß eine Aufweitung des Mischkrystallgebietes Al—Cu in den mehrkomponentigen Systemen nicht stattfindet. (Z. Metallkunde **25**. 182—85. Aug. 1933. Aachen, Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie d. Techn. Hochsch.) Goldbach.

W. Bugakow, *Über den eutektoidischen Zerfall der Al-Zn-Legierungen.* Unter Mitarbeit von **Oknow**, **Issaitschew** u. **Troitzky** wird die Änderung der Härte, des spezif. Vol. u. des elektr. Widerstands beim Anlassen der abgeschreckten Al—Zn-Legierungen u. die spontane Änderung des elektr. Widerstandes beim Altern untersucht, um über den Zerfall der festen β-Phase bestimmte Vorstellungen zu entwickeln. Es wird der in der abgeschreckten Legierung ablaufende Prozeß in 2 Stadien zerlegt. Das erste ist durch die Zunahme, das zweite durch die Abnahme des elektr. Widerstandes gek. Die Geschwindigkeit des ersten ist von der Zus. u. Temp. stark abhängig. Aus der Widerstandserhöhung wird auf größere Spannungen innerhalb des Gitters geschlossen, die Folgen des Gitterumbaus sind. Diese Erscheinung führt entweder zu martensitähnlichen Zwischengittern, oder aber die Bldg. eines neuen Gitters unterbleibt u. die Alterung besteht in der Lokalisierung der Atome einer Art in einzelne Bereiche des Gitters, was analog bei Duraluminlegierungen bei tiefen Tempp. eintritt. Diese Vorbereitungserscheinung ist durch Widerstandszunahme ohne Änderung der Mikro- u. Röntgenstruktur charakterisiert. (Physik. Z. Sowjetunion **3**. 632—52. 1933. Physikal.-Techn. Inst. d. Urals.) Goldbach.

W. Fraenkel und **R. Hahn**, *Über die sogenannte Inkubationszeit bei der Duraluminaushärtung.* Die bei den Duraluminlegierungen auftretende Verzögerung der Festigkeits- u. Härtesteigerung nach dem Abschrecken, die Inkubation, wird im Hinblick auf die Herkunft des Werkstoffs, die Zus., die Probengröße u. die mechan. u. chem. Vorbehandlung untersucht. Eine einwandfreie Klärung der Ursachen der Inkubation war jedoch nicht zu erreichen. Es ließ sich aber erkennen, daß sehr reines Material weniger zur Inkubation neigt, daß Fe-Geh. die Erscheinung befördert, Mg u. Cu bestimmt keinen Einfluß haben, u. daß längeres Erhitzen vor dem Abschrecken Inkubation ebenso hervorruft wie eine grobe Struktur des Gefüges. Proben kleineren Querschnitts neigen in vielen Fällen eher zur Inkubation als kompaktere Stücke. — Im Anschluß an den Vortrag teilte **Bohner** (Lautawerk) Erfahrungen mit Lautal mit, wonach die Inkubationsdauer im wesentlichen eine Funktion der Anlaß- bzw. Lagertemp. ist. Bei natürlich alternden Legierungen werden durch geringe Temp.-Unterschiede beträchtliche Änderungen im Härteverlauf verursacht. (Z. Metallkunde **25**. 185—89. Aug. 1933. Frankfurt a. M., Metallab. d. Metallges. A.-G.) Goldbach.

N. D. Pullen, *Anodisches Behandeln und Färben von Aluminiumgußstücken.* Anod. Behandlung wird nach der verwendeten Säure, u. zwar Chromsäure, Schwefel- u. Oxalsäure, in 3 Gruppen unterschieden. Vorbereitung der Gußstücke durch mechan. Ober-

flächenbehandlung. Die für diesen Prozeß geeigneten Legierungen. Schutz dieser Behandlung gegen Korrosion u. mechan. Angriff. Patentübersicht. (Foundry Trade J. **48**. 423—24. Chem. Age **29**. 6—7. Metal Ind., London **42**. 633—36. 1933.) NIKLAS.

John Wilson, *Prüfung von Weißmetallen zum Eingießen von Drahtseilen.* Die dargestellten Verss. beabsichtigten die Feststellung einer geeigneten Legierung zum Eingießen von Drahtseilen. Die Gießtemp. soll nicht so hoch sein, daß durch die Erwärmung eine Beeinträchtigung der Festigkeitseigg. des Stahldrahtes erfolgen kann. Durch eine besondere Vorr. wird die Adhäsion des Weißmetalls am Stahldraht nachgeprüft. (Iron Coal Trades Rev. **127**. 1—2. 7/7. 1933.) WENTRUP.

W. Tafel und **H. Waschek**, *Kornmessungen an technischen Druckproben.* Nach einem nach Angaben von TAFEL entwickelten Verf. zur Messung der mittleren Krystallitverformung in krystallinen Körpern werden die Verformungsvorgänge an einer Reihe techn. Druckproben aus geglühtem Weicheisen „WW" der Krupp A.-G. mit etwa 0,05% C bei mehreren Druckstufen u. in verschiedenen Querschnittsteilen untersucht. Die dabei gemachten Erfahrungen über den Fließvorgang, die hauptsächlich die Verformung im Querschnitt senkrecht zur Zylinderachse, Verformungen bei verschiedenen Stauchgraden, Spannungsverteilung parallel zur Zylinderachse u. die Gegenüberstellung der Außenhaut- u. Randkornverformung betreffen, werden mit einigen im Schrifttum angegebenen Hypothesen verglichen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 445—47. 460—63. 11/8. 1933. Breslau, Walzwerk-Versuchsanst. d. Techn. Hochschule.) GOLDBACH.

K. Hohenemser und **W. Prager**, *Zur Frage der Ermüdungsfestigkeit bei mehrachsigen Spannungszuständen.* Es wird über Verss. berichtet, die an einer neuartigen Dauerprüfmaschine durchgeführt wurden, die es gestattet, ein Proberohr gleichzeitig durch wechselnden u. stat. Zug oder Druck, wechselnde u. stat. Verdrehung u. durch Innendruck zu beanspruchen. Zur Unters. gelangten Proberohre aus kaltgezogenen Spezialweicheisen. Die Verss. ergaben eine Gesetzmäßigkeit für die Beziehung der einzelnen Beanspruchungen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 342—43. 16/6. 1933. Göttingen, Inst. angew. Mechanik.) WENTRUP.

P. Ludwik und **J. Krystof**, *Einfluß der Vorspannung auf die Dauerfestigkeit.* Nach Erörterung der geeigneten Darst. für die Beziehungen zwischen Vorspannung, Wechselspannung u. Dauerfestigkeit werden an Stählen, verschiedenen Gußeisen, Nichteisenmetallen in Dauerverdrehverss., an einem vergüteten Cr—Ni-Stahl in Dauerbiegeverss. diese Beziehungen unter- u. oberhalb der Fließgrenze untersucht. Es ergeben sich Gesetzmäßigkeiten für die Dauerfestigkeit. Weiterhin wurden Kerbdauerverss. u. Korrosionsdauerverss. unternommen, um Kerb- u. Korrosionsempfindlichkeit der Werkstoffe festzustellen. (Z. Ver. dtsch. Ing. **77**. 629—35. 17/6. 1933. Wien.) WENTRUP.

Eugene D. Viers, *Die Metallographie der Automobil- und Flugzeugventile.* Die Anforderungen, welche an Ventilwerkstoffe gestellt werden müssen, sowie die Legierungselemente, die in Ventilstählen Verwendung finden, u. ihre Wrkg. auf das Gefüge werden zusammenfassend dargestellt. Weiter wird auf mögliche Werkstoffehler kurz eingegangen. (Fuels and Furnaces **10**. 513—20. 591—94. **11**. 67—69. 1933.) WENTRUP.

E. Franke, *Neuerungen auf dem Gebiete der magnetischen und elektrischen Schweißnahtprüfung.* Die verschiedenen Methoden der Schweißnahtprüfung werden kurz erwähnt u. dann 2 neue Verff. geschildert. Nach MELLER (C. **1933**. I. 3241) wird die Schweißnaht magnet. geprüft. Um auch kleine Fehler erkennen zu können, sind neben dem eigentlichen Meßmagneten 2 Hilfsmagnete angebracht, welche ein Ausweichen der magnet. Kraftlinien um die Fehlstelle herum verhindern. Bei dem elektr. Verf. nach RAMSAUER (C. **1933**. I. 1996) wird die Schweißnaht mit einem senkrecht zu ihr verlaufenden Strom beschickt; an der Schweißnaht werden 4 Sonden so entlang geführt, daß sich innen 2 auf jeder Seite der Naht befinden. Die Spannung von je 2 Sonden wird mit Hilfe eines Differentialgalvanometers verglichen u. so werden auch geringe, durch kleine Fehlstellen der Schweißnaht hervorgerufene Inhomogenitäten des Strömungsfeldes erkannt. (Elektrotechn. Z. **54**. 659—60. 6/7. 1933. Berlin.) ZAPPNER.

H. Kochendörffer, *Röntgendiagnose in der Schweißtechnik.* An Hand verschiedener Abbildungen wird die Anwendbarkeit der Röntgendiagnose in der Schweißtechnik erläutert. (Autogene Metallbearbeitg. **26**. 230—35. 1/8. 1933. Berlin.) SKALIKS.

H. Halberstadt, *Röntgenbild der Schweißnaht.* Schilderung der Durchleuchtungsverff. mit Abbildungen. (Autogene Metallbearbeitg. **26**. 225—30. 1/8. 1933. Hamburg.) SKALIKS.

A. Hilpert, *Untersuchungen über die Erscheinungen beim Lichtbogenschweißen und autogenen Schneiden mit Zeitdehnerbildern.* (J. Amer. Weld. Soc. **12**. Nr. 7. 4—10. Juli 1933. Berlin.) Lüder.

H. R. Bullock, *Gefügeänderungen beim Spannungsfreiglühen.* Vf. beschreibt die Strukturänderungen, denen das Gefüge von Schweißstellen je nach der Einw. der Schweißung unterliegt. (J. Amer. Weld. Soc. **12**. Nr. 6. 22—23. Juni 1933.) Wentrup.

W. Johag, *Verunreinigung des Schweißbrenners durch Metallspritzer als Funktion der Brennerhaltung und ihr Einfluß auf die Schweißung.* Vf. zeigt, daß der durch Metallspritzer hervorgerufene Schlackenansatz am Brennermundstück bei der Linksschweißung größer ist als bei der Rechtsschweißung. Die Folgen dieses Ansatzes sind eine Beeinträchtigung der Gasausströmung u. damit eine Verzerrung des Brennerkegels, die auf eine Anreicherung mit O_2 hinausläuft. Aus diesen Verhältnissen ist die Überlegenheit der Rechtsschweißung (innerhalb des möglichen Anwendungsbereiches) erklärlich. (Autogene Metallbearbeitg. **26**. 246—48. 15/8. 1933. Köln.) Lüder.

Herbert Herrmann, *Das Schweißen von Messing- und Bronzeblechen.* Beim Schweißen von Messing bietet die Verdampfung des Zn besondere Schwierigkeiten. Sie wird eingeschränkt durch Verwendung eines Zusatzdrahtes, der 0,1—0,2% Al u. einige Hundertstel % P enthält, ferner durch Anwendung eines O_2-Überschusses in der Schweißflamme. Als Flußmittel dient ein Gemenge aus 355 Teilen Natriumphosphat u. 125 Teilen Borsäure. Zur Verbesserung der mechan. Eigg. wird die Schweiße gehämmert u. ausgeglüht. Das Schweißen von Bronzen ist dem der Messinge ähnlich. (Metal Ind., London **43**. 145—48. 18/8. 1933. London.) Lüder.

C. G. Bainbridge, *Das Schneiden von Stahl mit Sauerstoff.* Einw. des Sauerstoffschneidens auf das Material. Bei legierten Stählen ist vorherige Wärmebehandlung erforderlich. Zug- u. Biegeverss. erweisen die Unschädlichkeit des Schneidens mit O_2. (Metallurgia **7**. 101—102. Febr. 1933.) Niklas.

—, *Die chemische Entfettung von Metallen.* Beschreibung von Trichloräthylenentfettungsapp. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor **92**. 192—93. 17/8. 1933.) Kutz.

Lawrence E. Stout und **Leonard Goldstein**, *Die elektrolytische Abscheidung von ternären Legierungen von Cadmium, Zink und Antimon.* Auszug aus der C. **1933**. I. 845 ref. Arbeit. (Metal Clean. Finish. **5**. 257—60. Juni 1933.) Kutzelnigg.

Lawrence E. Stout und **Charles L. Faust**, *Elektrolytische Abscheidung von Eisen-Kupfer-Nickellegierungen.* III. *Abscheidung aus dem Sulfatborocitratbade.* (II. vgl. C. **1932**. I. 1499.) Für den vorliegenden Zweck sind Bäder geeignet, die neben Fe- u. Ni-Sulfat Ammoniumborocitrat enthalten u. die mit Cu-Anoden (Anodenfläche = Kathodenfläche) betrieben werden. Durch die Borocitratkomplexbldg. wird die chem. Red. der Cu-Ionen zu Metall vermieden. — Badzus. (je l) 30 g Citronensäure, mit NH_3 neutralisiert, 5 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g H_3BO_3, 2 ccm NH_3, Fe- u. Ni-Geh. wechselnd. — Der Fe-Geh. der Ndd. wächst anfangs rasch mit steigender Stromdichte u. wird später prakt. von dieser unabhängig. Der Ni-Geh. wächst langsamer mit der Stromdichte, während sich gleichzeitig der Cu-Geh. vermindert. (Trans. electrochem. Soc. **64**. 12 Seiten. 1933. St. Louis, Missouri, Washington Univ. Sep.) Kutz.

P. Guareschi, *Elektrolyse von Zinksulfatlösungen. Über die Einwirkung einiger organischer Verbindungen auf die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen in Gegenwart von Verunreinigungen wie Fe, Co, Ni, As und Sb.* Die Abscheidung des Zn aus unreinen (Co, Ni, As u. Sb neben Fe enthaltenden) $ZnSO_4$-Lsgg. wird durch verschiedene organ. Zusatzstoffe günstig beeinflußt. Die beste Wrkg. zeigen nach Unterss. anderer Autoren Benzoesäure, Coffein, Pyrogallol u. β-Naphthol. Vf. erhält gute Ergebnisse mit kolloidalen oder nichtkolloidalen Kohlehydraten, besonders Rohrzucker u. Fructose, Gummi arabicum, Tanninsäure, aromat. Säuren u. einigen N-Verbb. wie $CaCN_2$; letzteres wirkt schon in Mengen von 0,001 g/l sehr günstig. Für die Verarbeitung von techn. ZnO wird ein Arbeitsgang vorgeschlagen, in dem vor der Elektrolyse nur Cu u. Cd entfernt werden u. die Elektrolyse selbst unter Zusatz von Tannin oder $CaCN_2$ ausgeführt wird. (Ind. chimica **8**. 704—08, 822—26. Juli 1933. Genua, Univ., Institut für allgemeine Chemie.) R. K. Müller.

R. J. Piersol, *Profilierte Anoden bei der Verchromung.* Verschiedene Formen von Innenanoden, die gleichmäßige Stromdichteverteilung gewährleisten sollen, werden beschrieben. (Metal Clean. Finish. **5**. 235—38. Juni 1933.) Kutzelnigg.

E. A. Vueillenmier, *Abblättern von elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel.* (Vgl. C. **1922**. I. 3.) Wird ein Metall auf einer dünnen Kathode aus Pt-Blech niedergeschlagen, so biegt sich diese infolge der Kontraktion des Überzuges. Der Ausschlag

eines mit der Kathode verbundenen Zeigers ist ein Maß der Kontraktion („Kontraktometer"), u. damit ein Maß der Tendenz des Nd., abzublättern. Ggw. von etwas Fe im Ni-Bad bewirkt einen starken Ausschlag des Instrumentes. Fe erhöht daher die Neigung des Ni, abzublättern. Glänzende Ndd. zeigen stärkere Kontraktion als grobkörnige. (Metal Ind., New York **31**. 130—31. April 1933. Carlisle, Pa., DICKINSON College.) KUTZELNIGG.

A. W. Hothersall, *Das Haften elektrolytischer Überzüge auf Stahl.* Durch geeignete Vorbereitung der zu überziehenden Oberflächen kann ein hoher Grad der Haftfestigkeit von Ni-Überzügen, der in vielen Fällen der Festigkeit des Grundmetalles nahekommt, erreicht werden. Die Hauptursachen eines mangelnden Haftvermögens sind: 1. Eine mechan. geschwächte oder durch beim Beizen aufgenommenen H spröde Oberflächenschicht des Metalles. Im letzteren Fall wird die Haftfestigkeit durch nachträgliches Erwärmen auf 100—200° erheblich verbessert. 2. Bedeckung der Oberfläche durch einen Fremdstoffilm. Dieser kann bestehen: a) aus einer Oxydschicht. Durch die Schwierigkeit, eine solche auszuschalten, erklärt sich das mangelnde Haftvermögen von Überzügen auf nichtrostendem Stahl. Ein unsichtbarer Oxydfilm auf einem Kohlenstoffstahl beeinträchtigt aber, wie für einen speziellen Fall gezeigt wird, die Haftfestigkeit nicht. — b) aus fettigen oder kolloiden Stoffen, c) aus durch das Beizen freigelegten unl. Stoffen. (Hier kommen C u. Carbide in Betracht). Empfohlen wird anod. Ätzung in H_2SO_4 (4,5—7-n.) bei Stromdichten über 16 Amp./qdm. Das Fe geht ursprünglich in Lsg., wobei kohliges Material zurückbleibt; später wird es passiv u. durch die jetzt eintretende O-Entw. wird die Kohle weggeschwemmt. Nach dem Ausschalten des Stromes ist das Metall wieder akt. — 3. Eine weitere Ursache für mangelnde Haftfestigkeit sind fehlerhaft abgeschiedene Ndd. (Trans. electrochem. Soc. **64**. 15 Seiten. 1933. Woolwich, England, Res. Dep., Sep.) KUTZELNIGG.

V. L. Bigsby, *Bemerkungen über die Ausbeute von Rhodiumbädern.* Je höher die Stromausbeute, desto dichter u. dauerhafter sind die Überzüge. Die optimalen Bedingungen des Sulfatbades sind in bezug auf Stromausbeute: möglichst hohe Temp. (nach oben begrenzt durch das Mattwerden des Nd. u. das Erweichen von Lackschichten), niedere Stromdichte, eine Rh-Konz. von 3,5 g/l. (Metal Ind., New York **31**. 132—33. April 1933. Malvern, Pa., BISHOP & Co., Platinwerke.) KUTZELNIGG.

W. Machu, *Über Korrosionspassivität.* I. u. II. Zusammenfassung. (Österr. Chemiker-Ztg. **36**. 43—46, 51—54. 1/4. 1933.) NIKLAS.

W. Kuczyński und **M. H. Weiss**, *Löslichkeit einiger Metalle und technischer Legierungen in Zinkchloridlösungen.* Die Löslichkeit von techn. *Pb*- u. *Cu*-Blech, drei *Spezialstählen* (*V 2 A W+*, *V 2 A E*, *V 4 A W+*) u. *Avesta* in 24 u. 60%ig. $ZnCl_2$-Lsg. (mit 0,1 bzw. 0,2 Mol HCl im l) bei 85—90° bzw. dem Kp. der Lsg. wird untersucht. Die Löslichkeit nimmt in 24%ig. Lsg. in obiger Reihenfolge ab, in 60%ig. in der folgenden: Pb, *V 2 A W+*, *V 2 A E*, Avesta, Cu, *V 4 A W+*. Außer Cu u. *V 4 A W+* zeigen alle untersuchten Materialien eine Erhöhung der Löslichkeit mit der Konz. an $ZnCl_2$ u. HCl. Die Löslichkeit des Pb in 24%ig. $ZnCl_2$-Lsg + 0,1 Mol HCl/l bei 85—90° wird durch Zusatz von 0,025 Mol KNO_3 pro l um 23%, durch Zusatz von 0,025 Mol $KClO_3$ pro l um 28,4% erhöht, durch Zusatz von 0,1% Stärke um 6,1%, durch Zusatz von 0,1% Gelatine um 18,2% herabgesetzt. (Przemysl Chem. **17**. 175—78. Juli 1933. Zegrze.) R. K. MÜLLER.

L. Tronstad und **J. Sejersted**, *Einfluß von Schwefel und Phosphor auf die Korrosion von Eisen.* An Proben gleichen C- (0,4%), Si- (0,3%), Mn- (0,25%) u. wechselnden S- (0,013÷0,040%) u. P- (0,01÷0,03%) Geh. wird der Gewichtsverlust beim Eintauchen in 2-n. NaCl-Lsg. u. der O_2-Verbrauch beim Eintauchen in eine NaCl-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. untersucht. Der Einfluß des Schwefels ist vorherrschend. Die Korrosion wird ferner u. Mk. untersucht. Es zeigt sich, daß nur ein Teil der S-Einschlüsse akt. an der Korrosion beteiligt ist. Der Mechanismus der Vorgänge wird besprochen. (Foundry Trade J. **48**. 413—15. Iron Coal Trades Rev. **126**. 825—27. 1933.) WENTRUP.

T. N. Morris und **J. M. Bryman**, *Der Einfluß von Spuren eines Zinnsalzes in saurer Lösung auf die Korrosion von Weichstahl.* Vff. verfolgen den Verlauf der Korrosion eines Weichstahls durch Best. der Gasentw. u. des Gewichtsverlustes beim Eintauchen in citronensäurehaltige Lsg., der Sn in wechselnden Mengen von 0 bis 50 Teilen auf eine Million zugesetzt ist. Mit steigendem Sn-Geh. wird die Korrosion vermindert. Ferner wird der Einfluß der $[H^+]$ in diesem Zusammenhang erörtert. (Trans. Faraday Soc. **29**. 395—99. Febr. 1933.) WENTRUP.

Ulick R. Evans, *Zinn und Zink in Korrosionsproblemen.* Die Annahme, daß Sn-Überzüge auf Fe infolge der Stellung von Sn u. Fe in der Spannungsreihe besondere Gefahren bei Verletzung der Oberfläche bieten, wird widerlegt. Auch bezüglich des Verh. von Zn-Überzügen auf Fe spielt die Stellung in der Spannungsreihe nicht die ihr zugeschriebene Rolle. (Chem. Age **29**. 150. 12/8. 1933. Cambridge, Univ., Metallurg. Lab.) R. K. MÜLLER.

J. Formánek, *Über den Einfluß von Methylalkohol auf Elektron.* Reiner absol. CH_3OH ist ohne Einw. auf aus Mg, Al, Zn, Mn u. Cu bestehendes, mit A. u. mit Ä. gewaschenes Elektron. Durch Holzdest. hergestellter, höhere Alkohole, Aldehyde usw. enthaltender CH_3OH u. synth., As- u. S-Spuren enthaltendes Methanol bewirkten eine lebhafte Zers. der Legierung unter Bldg. von Metallhydroxyden u. -carbonaten. Mg wird durch die 3 CH_3OH-Sorten nicht angegriffen. Die Rk. mit Elektron wird durch Zusatz von 0,5% Aceton zum CH_3OH verzögert, durch Vermischen mit A. (1 : 1) wird die Rk. verhindert. Enthält das Gemenge mehr CH_3OH als A., so zers. es Elektron allmählich; die Wrkg. kann aber durch Zusatz von ca. 0,5% Aceton aufgehoben werden. Auf Silumin hatte CH_3OH keine Wrkg. (Chem. Obzor **8**. 81—83. 1933.) SCHÖNFELD.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Drehofen zum Rösten von Erzen*, besonders von Zinkblende. Die Einrichtungen für die Beschickung des Ofens u. für die Abführung der Gase sind auf der einen Stirnseite angebracht, während die zur Röstung notwendige Luft an der anderen Stirnseite über die ganze Fläche verteilt eingeführt wird. Hierdurch soll eine gleichmäßige Verteilung der Röstluft über den ganzen Ofenquerschnitt des einen Durchmesser von mindestens 3 m aufweisenden Ofens erreicht werden. Ein Teil der Erze kann auch von beiden Stirnseiten aus eingeblasen werden. (**E. P. 393 144** vom 14/9. 1932, ausg. 22/6. 1933. D. Prior. 26/10. 1931.) GEISZLER.

Berlin-Ilsenburger Metallwerke Akt.-Ges., Finow, Mark (Erfinder: **Otto Hoffmann**, Eberswalde), *Verfahren zum Betrieb von Induktionsöfen mit den Schmelzherd umgebendem Schmelzkanal*, dad. gek., daß bei vorübergehendem Außerbetriebsetzen des Ofens das im Schmelzkanal befindliche Metall durch künstliche Kühlung zuerst abgekühlt wird. — Ein Abreißen des Metalles beim Erstarren, was wegen der Unterbrechung des Stromweges beim Wiederanheizen zu Schwierigkeiten führen würde, soll vermieden werden. (**D. R. P. 581 741** Kl. 40c vom 29/7. 1931, ausg. 2/8. 1933.) GEISZLER.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung von Gut.* Das Gut wird mittels eines endlosen, über eine Magnettrommel laufenden Bandes der Scheidestelle derart zugeführt, daß ihm kurz bevor es in den Bereich der Kraftlinien kommt, eine ganz oder annähernd dem freien Fall entsprechende Eigenbewegung erteilt wird. Es soll erreicht werden, daß sich das unmagnet. Gut von dem im Magnetfeld festgehaltenen bzw. von der Fallrichtung abgelenkten magnet. Gut trennt. (**D. R. P. 580 274** Kl. 1b vom 9/9. 1931, ausg. 7/7. 1933.) GEISZLER.

Edouard Mairy, Angleur, Belgien, *Schleudergußverfahren.* Um ein Abschrecken des Metalles beim Eingießen in die Form zu vermeiden, kleidet man sie mit einer Schicht aus Al aus. Eine zu kräftige Rk. des Al mit dem Gußmetall wird durch Zugabe von Eisenpulver verhütet. Als zweckmäßig haben sich Mischungen erwiesen, die 3—10% Al enthalten. Um ein Vorlaufen der geschmolzenen Fe-Al-Legierung in der Form zu verhindern, setzt man der Mischung Graphit zu. (**E. P. 392 390** vom 2/8. 1932, ausg. 8/6. 1933. Belg. Prior. 4/8. 1931.) GEISZLER.

Joh. Kleinewefers Söhne, Krefeld, *Verfahren zum Verdichten und Härten der Oberfläche von Drehkörpern aus Hartguß* mittels radial gegen die Mantelfläche gedrückter u. langsam vorgeschobener Druckwerkzeuge, dad. gek., daß das Werkstück während der Bearbeitung in einem der Gefügebldg. des Materials entsprechenden Maße zusätzlich erwärmt wird. Die Temp. des Werkstückes muß um so höher sein, je höher sein Härtegrad ist. Nach der Bearbeitung wird der Hartgußkörper nochmals abgeschliffen. — Das Verf. eignet sich insbesondere zum Verdichten u. Härten der Oberfläche von Kalanderwalzen; die Walzen nehmen auch bei sehr hohem Kalanderdruck in erheblich geringerem Maße Eindrücke auf. (**D. R. P. 581 570** Kl. 67a vom 16/7. 1929, ausg. 29/7. 1933 u. **E. P. 357 672** vom 11/7. 1930, Auszug veröff. 22/10. 1931. D. Prior. 15/7. 1929.) HABBEL.

Brown, Boveri & Cie., Schweiz, *Blankglühen von Eisen oder anderen Metallen.* Das sich im Ofen bildende Gasgemisch aus den Dämpfen der an den Metallen haftenden

Fette u. Luft wird über Ferromanganpulver als Katalysator geleitet, um den Flammpunkt unter der Oxydationstemp. der Metalle zu halten. (**F. P. 747 903** vom 21/12. 1932, ausg. 26/6. 1933. D. Prior. 21/1. 1932.) BRAUNS.

Etablissements Jacob Holtzer, Frankreich, *Wärmebehandlung von Stählen*, insbesondere von Schnelldrehstählen. Die Stähle werden n. von hoher Temp. abgeschreckt u. dann zur Steigerung der Härte mehrmals angelassen. Es werden eine völlige Umwandlung des Austenits in Martensit u. erhöhte Schneideigg. erzielt. Nach dem Zus.-Pat. sind für das Verf. besonders Stähle geeignet, die 0,75% C u. 10—15% Co sowie evtl. noch 18% W u. 5—6% Cr enthalten. (**F. P. 720 732** vom 28/10. 1930, ausg. 23/2. 1932 und **F. P. 41 646** Zus.-Pat. vom 14/11. 1931, ausg. 15/2. 1933.) HABBEL.

Hans Weigel, Gut Seehof-Ecking, *Verfahren zur Behandlung von Walzgut* mit einem Abschreckungsmittel, z. B. durch Abbrausen oder Abspritzen mit Fll., Dampf, Gas oder Luft während des Warmwalzvorganges, um das Gut für eine dem Warmwalzen folgende Kaltbearbeitung geeignet zu machen, dad. gek., daß diese Zwischenbehandlung so in den Warmwalzvorgang eingeschaltet wird, daß das Walzgut nach der Behandlung noch mehrere Kaliber durchläuft. — Das Verf. ergibt gute Ergebnisse, weil während des Vergütens der Querschnitt des Walzgutes noch so groß ist, daß nur geringere Temp.-Unterschiede zwischen verschiedenen Teilen eines Stückes bestehen. Das Durchlaufen mehrerer Kaliber nach der kurzen Abschreckbehandlung ist der Bldg. eines guten Ziehgefüges förderlich. (**D. R. P. 580 781** Kl. 18c vom 24/2. 1929, ausg. 15/7. 1933 und **F. P. 689 865** vom 13/2. 1930, ausg. 12/9. 1930. D. Prior. 23/2. 1929.) HABBEL.

American Sheet and Tin Plate Comp., Pittsburg, *Verfahren zur Verhütung des Aufeinanderschweißens von Blechen*, bei welchem die in Stapeln zu glühenden Bleche nach dem Beizen u. Waschen in eine Lsg. getaucht werden, die beim Glühen eine Oxydschicht zwischen den Blechtafeln bildet, dad. gek., daß die Bleche in eine wss. Lsg. eines Cr-Salzes getaucht werden, welches sich bei der folgenden Erhitzung der Bleche oder Platten nach Verdampfung des W. zers. u. eine nicht haftende, feuerbeständige, feine Trennschicht zwischen den einzelnen Metallflächen bildet. Die Lsg. besteht z. B. aus einer Auflsg. eines Alkalimetallchromats oder -bichromats, deren Konz. 0,05% beträgt; es werden bevorzugt Na_2CrO_4 u. K_2CrO_4. — Die Trennschicht kann einfach u. leicht entfernt werden. Da die sich bildenden Cr-Oxyde selbst in geschmolzenen Metallen nur swl. sind, ändern sie die Oberflächenschichten der Bleche nicht. (**D. R. P. 579 754** Kl. 18c vom 11/3. 1931, ausg. 30/6. 1933.) HABBEL.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Agglomerieren von hydratwasserhaltigen Stoffen*, z. B. hydrosilicathaltigen *Nickelerzen* auf einem Verblaseapp. Um ein Dekrepitieren der mit Brennstoff gemischten Beschickung beim Verblasen zu vermeiden, zerkleinert man die Erze auf eine Korngröße unter 5, vorzugsweise unter 3 mm u. bedeckt die Charge zweckmäßig mit einer Schicht aus Rückgut u. Brennstoff. Das Ausbringen an stückigem Agglomerat (über 25 mm) wird erhöht. (**F. P. 745 794** vom 15/11. 1932, ausg. 16/5. 1933. D. Prior. 6/1. 1932.) GEISZLER.

Rolls-Royce Ltd., England, *Aluminiumlegierung*, enthaltend 0,01—4,5% Cu, 0,2—5,0% Ni, 0,02—5,0% Mg, 0,2—4,5% Si, 0,2—1,5% Fe, bis 0,35% Ti, bis 0,35% Mn, Rest Al. (Vgl. Oe. P. 132 685; C. **1933**. II. 777.) (**Tschechosl. P. 42 645** vom 25/11. 1930, ausg. 10/2. 1933.) SCHÖNFELD.

Rudolf Doudera, Tschechoslowakei, *Aluminiumlötmittel*, bestehend aus 40 bis 55 Teilen Sn u. 50 Teilen einer Legierung von $^1/_2$—1 Teil Mg u. 40—60 Teilen Zn. (**Tschechosl. P. 39 897** vom 9/1. 1930, ausg. 25/5. 1932.) SCHÖNFELD.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Deutschland, *Verfahren zum Plattieren von Eisen mit Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Es wird entweder ein Eisen mit 0,03—0,15% O oder reines Al mit einem Zusatz von 0,2—15% Si verwendet. Beim Weichglühen bleibt der plattierte Gegenstand fleckenfrei. (**F. P. 743 522** vom 3/10. 1932, ausg. 1/4. 1933. **Oe. P. 133 889** vom 14/9. 1932, ausg. 26/6. 1933.) HABBEL.

Ernst Kelsen, Wien, *Verfahren zur Herstellung leicht ablösbarer galvanischer Metallniederschläge*. 1. Verf. zur Herst. von Trennungsschichten zur Erleichterung der Ablsg. von elektrolyt. niedergeschlagenem Fe u. anderen galvan. Ndd. von der Kathode, dad. gek., daß eine Hydroxyde (Oxyde) der metall. Elemente der 6. Gruppe des period. Systems, insbesondere des W oder Mo oder beider, enthaltende Zwischenschicht auf der Kathode elektrolyt. niedergeschlagen wird. — 2. dad. gek., daß das zur Herst. der Trennungsschichten verwendete Bad Ammoniummolybdat u. NH_4Cl enthält u.

beim erstmaligen Ansetzen des Bades mit NH_3 bis zur alkal. Rk. versetzt wird. — 3. Es werden dem Bade S abgebende Stoffe, wie Sulfite oder Rhodanide, zugesetzt. — Bad für die Trennungsschicht: 1 l W., 20 g Ammoniummolybdat u. 15 g NH_4Cl sowie Ammoniak bis zur alkal. Rk. (**D. R. P. 582 910** Kl. 48a vom 28/7. 1931, ausg. 25/8. 1933.) Brauns.

Polskie Zaklady Przemyslu Cynkowego Spólka Akcyjna W Będzinie, Polen, *Verfahren zum Verzinken von Eisenteilen.* Beispiel: Nach dem Säubern der Eisenteile im Säurebade werden diese gewaschen u. 15 Sek. in ein Bad von $ZnCl_2$ von 60° Bé getaucht. Dann wird in einem Ofen $^1/_2$ Min. bei 200° getrocknet u. schließlich in ein Bad geschmolzenen Zn, dem Al-Legierung zugemischt sein kann, getaucht. (**F. P. 748 513** vom 5/1. 1933, ausg. 5/7. 1933.) Brauns.

N. V. Maatschappij tot Exploitatie van de Parker Octrocien „Parker Rust Proof", Amsterdam, *Verfahren zur Verhinderung des Hartwerdens von pulverigen Phosphatrostschutzsalzen*, insbesondere für die Parkerisierungsverff., 1. gek. durch den Zusatz von Stoffen zu dem frisch hergestellten Salz, welche eine Zers. oder Veränderung desselben verhindern, wie z. B. Borsäure, $ZnCO_3$ oder Zucker. — 2. Zusatz von Borsäure in Mengen von 1 bis 5%. — Am besten wirkt Borsäure in Mengen von 1 bis 3%. (**D. R. P. 583 024** Kl. 48d vom 26/10. 1929, ausg. 26/8. 1933. A. Prior. 15/11. 1928.) Brauns.

Hermann Nier, Beierfeld, *Verfahren zur Erzeugung rostsicherer Anstriche auf verzinnten Gegenständen*, die bei Gebrauch stark erwärmt werden, insbesondere bei Sturmlaternen, dad. gek., daß die erhitzten Teile, z. B. bei Sturmlaternen insbesondere der bewegliche Schornstein, nach der Verzinnung einen Anstrich aus Metallbronze suspendiert in einem Bindemittel erhalten. — Als Lacke werden solche aus Phthalsäureglyceriden, Acetylcellulose, Bitumen usw. verwendet. (**D. R. P. 582 946** Kl. 75c vom 29/7. 1932, ausg. 25/8. 1933.) Brauns.

[russ.] **M. A. Abdejew, K. M. Ssimakow** und **A. A. Tjulkin**, Die Zinkdestillation. Swerdlowsk-Moskau: Uralogis 1933. (80 S.) 1 Rbl. 50 Kop.

IX. Organische Industrie.

B. N. Dolgow und **M. N. Karpinski**, *Methanolsynthese. V. Einfluß der Aktivatoren auf den Zink-Chromkatalysator.* (Vgl. C. **1931**. II. 519.) In einer Betriebsanlage hat sich die Brauchbarkeit der Zn-Cr-Katalysatoren für die Methanolsynthese bestätigt. Ein Kontakt der Zus. $4\ ZnO \cdot Cr_2O_3$ lieferte bei konstantem Druck von 250 at u. 370° während 200 Stdn. 400—500 ccm CH_3OH stündlich pro 1 Katalysator, u. zeigte keine Erschöpfung. Es wurde die Wrkg. eines Zusatzes von 1% W, V, Th, U, Ce, La, Ta, Zr zum Katalysator untersucht. W, Ce, La, U u. V ergaben niedrigere Ausbeuten, Th, Zr u. Ta erwiesen sich als nützlich. Insbesondere lieferte der Katalysator $4\ ZnO \cdot Cr_2O_3 + 1\%\ ThO_2$ sehr gute Resultate u. ein reines (97%) Methanol. Das Rohmethanol (Kondensat) reagiert schwach sauer, ist frei von ungesätt. Stoffen u. liefert mit H_2SO_4 einen Farbenring; diese Rkk. zeigen die Kondensate von sämtlichen Katalysatoren, mit Ausnahme von V. Das Kondensat ist frei von CH_2O, $CH_3 \cdot CHO$ u. Aceton. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 559—68. 1932.) Schönfeld.

N. A. Kljukwin, J. N. Wolnow und **M. N. Karpinski**, *Synthese von Äthanol.* I. Verss. zur Äthanolsynthese, ausgehend von einem 33,4% CO u. 66,2% H_2 enthaltendem Gas einer Ölhärtungsanlage; die Rk. wurde bei 250—400° untersucht unter Anwendung von $ZnO + NiO$, $ZnO + Fe_2O_3$ u. $ZnO + CoO$ als Katalysatoren u. einem Anfangsdruck von 70—120 at. Die Kondensatfraktion 60—70° bestand vorwiegend aus Methanol u. etwas A. Die nächste Fraktion, Kp. 76—80° bestand aus beinahe reinem Äthanol. Der über 80° sd. Rückstand enthielt Amylalkohol. Im Rohkondensat wurde Butylalkohol, CH_2O u. $CH_3 \cdot CHO$ nachgewiesen. Das Kondensat ist am reichsten an A., wenn die Rk. bei 320—330° durchgeführt wird. Auch Druckerhöhung steigert die A.-Ausbeute. Die CH_4-Bldg. ist bei 310—330° am geringsten. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 829—37. 1932.) Schönfeld.

Urbain Pierre Marius Chandeysson, Frankreich, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen.* Bei dem Verf. des Hauptpat. sollen an Stelle von *Holzkohle* auch andere Kohlearten, wie *Stein-* oder *Braunkohle* oder *Carbonate* oder *CO* als Ausgangsstoffe verwendet werden. Die Rk. kann durch Zugabe einer geringen Menge von Eisenrost beschleunigt

werden. (F. P. 41 613 vom 1/8. 1931, ausg. 15/2. 1933. Zus. zu F. P. 729 016; C. 1932. II. 3470.) Dersin.

Henry Dreyfus, London, *Hydratation von Olefinen.* Zur Bldg. von *Alkoholen* bzw. *Äthern* werden Olefine mit W.-Dampf bei höheren Tempp. u. erhöhten Drucken in Ggw. von Pyrosulfaten zur Rk. gebracht. Im übrigen vergleiche das Ref. nach F. P. 745 084; C. 1933. II. 1584. (E. P. 394 375 vom 22/12. 1931, ausg. 20/7. 1933.) R. Herbst.

Henry Dreyfus, London, *Hydratation von Olefinen.* Zur Bldg. von *Alkoholen* bzw. *Äthern* werden Olefine mit W.-Dampf bei höheren Tempp. u. erhöhten Drucken in Ggw. von Phosphorsäuren zur Rk. gebracht. Im übrigen vergleiche das Ref. nach F. P. 745 042; C. 1933. II. 1584. (E. P. 394 389 vom 22/12. 1931, ausg. 20/7. 1933.) R. Herb.

Henry Dreyfus, London, *Hydratation von Olefinen.* Olefine werden mit W.-Dampf bei Tempp. zwischen 150 u. 350° u. zweckmäßig unter erhöhtem Druck durch fl. bzw. geschmolzene Alkalimetaphosphate geleitet. Im übrigen vgl. das Ref. nach F. P. 745 042; C. 1933. II. 1584. (E. P. 394 674 vom 22/12. 1931, ausg. 27/7. 1933.) R. Herb.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Organische Kondensationsprodukte.* Mehrwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Glycerin, Glycerinmonochlorhydrin, werden vorzugsweise in Ggw. geeigneter Kondensationsmittel, wie HCl, H_3PO_4, mit Formaldehyd bzw. solchen abgebenden Prodd., wie Trioxymethylen, Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin, zur Rk. gebracht. Die so erhaltenen Prodd. können beispielsweise als Lösungsmm. Verwendung finden. Z. B. werden 106 Teile Diäthylenglykol, 30 Teile Paraformaldehyd u. 5 Teile konz. Salzsäure 18 Stdn. lang am Rückflußkühler erhitzt. Durch fraktionierte Dest. wird ein zwischen 180 u. 240° sd. Kondensationsprod. isoliert. (F. P. 745 525 vom 12/11. 1932, ausg. 12/5. 1933. A. Prior. 13/11. 1931.) R. Herbst.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Lösungsmittel für Grignard-Synthesen*; bestehend aus Thioäthern. Man setzt z. B. in diesen *Mg* mit Alkylbromiden um, fügt man ein Alkyljodid hinzu, so erhält man nach Erkalten einen den angewendeten Alkylresten entsprechenden KW-stoff. Man kann auch ein Keton zu einer Lsg. von Mg-Alkyljodid in einem Thioäther zufügen; nach der Rk. zers. man mit W., wobei ein Olefin-KW-stoff erhalten wird. — Leitet man CO_2 durch eine Lsg. von Alkyl-Mgjodid in Thioäther, so erhält man nach Zers. mit W. eine um 1 C-Atom höhere Alkylcarbonsäure. — Besonders geeignet sind Thioäther mit niedrigerem Kp. als 150°, die man vorteilhaft aus Petroleum-KW-stoffen darstellt. (F. P. 744 545 vom 25/10. 1932, ausg. 22/4. 1933. A. Prior. 16/11. 1931.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen.* Acetylen oder solches enthaltende Gasgemische werden unter erhöhtem Druck bei Tempp. zwischen 80 u. 250° mit einer konz. wss. Lsg. eines sauer reagierenden Schwermetallhalogenids, die so weit verd. ist, daß sie noch eine saure Rk. gegen Methylorange zeigt, u. ihr Kp. um einige, wenigstens 4° unter dem der bei 20° gesätt. Lsg. liegt, in Berührung gebracht. Beispielsweise kommen für das Verf. Lsgg. von Zn-Chlorid, Chromichlorid, Fe- oder Cd-Chlorid in Betracht; demgemäß verwendet man im Falle des Zn-Chlorids Lsgg. von 1 Mol. Zn-Chlorid in 3—7 Molen W. Zur Aufrechterhaltung der gewählten Konz. der Kontaktfl. wird die zur Rk. erforderliche W.-Menge laufend zugegeben oder der Acetylengasstrom mit einer entsprechenden Menge W.-Dampf beladen. Weiterhin können der Rk.-Fl. aktivierende Zusätze, wie wasserlösliche Verbb. des Hg, U, Au u. Pt, gemacht werden. Z. B. wird ein durch therm. Zers. von Methan im elektr. Lichtbogen erhaltenes Gasgemisch aus 15% Methan, 4,5% N_2, 68,5% H_2 u. 12% Acetylen, das von Ruß u. durch Waschen mit Gasöl von höheren ungesätt. KW-stoffen befreit worden ist, unter 15 at Druck u. bei ca. 170° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 000 Volumenteilen pro Stde. durch 1500 Volumenteile einer aus 1 Mol. Zn-Chlorid u. 4 Molen W. bestehenden Kontaktfl. geleitet. Das zur Umsetzung erforderliche W. wird beständig zugeführt. Es werden ca. 70% des angewandten Acetylens in *Acetaldehyd* von einem Reinheitsgrad von ca. 96—98% umgewandelt. (E. P. 393 690 vom 20/1. 1932 u. 24/8. 1932, ausg. 6/7. 1933. Zus. zu E. P. 313 864; C. 1930. I. 3238.) R. Herbst.

Shiraishi Kogyo K. K., Mie-ken (Erfinder: **K. Shiraishi**, Hiroshima, und **H. Kaneko**, Mie-ken), *Herstellung höherer Aldehyde.* Ricinolsäure oder deren Glycerid, oder andere tier. oder pflanzliche Öle oder Fette oder Fettsäuren werden mit Oxyden oder Hydroxyden oder Carbonaten von Alkalien, Erdalkalien oder Zink (1—3%) versetzt, bei vermindertem Druck (200 mm u. darunter) erhitzt (140—500°) u. gleichzeitig dest. (Japan. P. 101 413 vom 29/10. 1932, ausg. 21/7. 1933.) Buchert.

William J. Hale, Midland, Michigan, und **William S. Haldeman**, Monmouth, Illinois, *Verfahren zur Kontrolle der Anhäufung von Aldehyden bei der Bildung organischer Säuren aus primären Alkoholen.* Bei der Herst. von *Fettsäuren* aus *Alkoholen*, z. B. von *Essigsäure* aus *A.* durch Dehydrierung über Cuprooxyd u. Oxydation des gebildeten Aldehyds wie *Acetaldehyd* u. Wasserstoffs bei 150—350°, vorteilhaft bei 220 bis 280°, in Ggw. von W. wird der Mischung aus Alkohol u. W. soviel Aldehyd von vornherein zugesetzt, wie dem Gleichgewicht im Endprod. entspricht u. die Mischung so schnell durch die Oxydationszone geleitet, daß nicht aller Wasserstoff oxydiert werden kann. Aus den Rk.-Gasen wird die Säure kondensiert u. der Aldehyd mit frischem Alkohol u. W. gemischt wieder in die Rk. eingeführt. (**A. P. 1 868 704** vom 9/6. 1928, ausg. 26/7. 1932.) Donat.

Dow Chemical Co., übert. von: **Charles J. Strosacker**, **Chester C. Kennedy** und **Earl L. Pelton**, Midland, Michigan, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Alkaliacetaten.* Man läßt Alkalihydroxyde wie NaOH, KOH oder ihre Gemische, auch mit Alkaliacetat, in fester zerkleinerter Form mit C_2H_2 oder dieses enthaltenden Gasen oberhalb 150° aber unter der Zers.-Temp. des Acetats, z. B. bei 200—300°, in Ggw. von W. reagieren, ohne daß das Rk.-Prod. fl. wird. Weiteres C_2H_2 sowie Hydroxyd in wss. Lsg. können im Laufe des Verf. zugesetzt werden. Aus dem Rk.-Prod. wird das Acetat etwa durch Lsg. in W. u. Krystallisation erhalten. (**A. P. 1 866 430** vom 1/12. 1928, ausg. 5/7. 1932.) Donat.

Dow Chemical Co., übert. von: **Charles J. Strosacker** und **Wilbur T. Stephenson**, Midland, Michigan, V. St. A., *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkaliacetaten.* Vgl. A. P. 1 866 430 (vorst. Ref.). Nachzutragen ist, daß bei der Verwendung von Mischungen aus Hydroxyd u. Acetat in zerkleinerter Form bei Tempp. über 200° aber unter der Zers.-Temp. des Acetats C_2H_2 u. W.-Dampf in etwa äquimolekularen Mengen kontinuierlich unter Rühren u. Einhalten der Temp. eingeleitet werden, wobei durch Zusatz von weiterem Hydroxyd ein molekulares Verhältnis von diesem zum Acetat von 1 : 1,5 bis 1 : 2 eingehalten wird. Aus der wss. Lsg. des Endprod. wird das Acetat als $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ auskrystallisiert u. der Rückstand nach dem Eindampfen wieder als Ausgangsstoff verwendet. Eine Zeichnung zeigt das Arbeitsschema. (**A. P. 1 866 328** vom 5/12. 1929, ausg. 5/7. 1932.) Donat.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, *Gewinnung von Blausäure.* Ein Gemisch von NH_3 u. CO bzw. von Stickoxyden u. aliphat. KW-stoffen bzw. Formamid für sich wird bei 400—900° über Kontaktmassen geleitet, die aus wenigstens einem Mehrfachzeolithen, gegebenenfalls in Vereinigung mit einem Dehydrierungskatalysator, wie Cu, bestehen. (**A. P. 1 920 795** vom 16/9. 1929, ausg. 1/8. 1933.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von α-Chloräthylbenzol.* Styrol oder dessen Lsgg. in indifferenten Lösungsmm. werden mit gasförmiger HCl in Ggw. geringer Mengen solcher katalyt. wirkender Stoffe behandelt, die mit HCl leicht wieder in ihre Komponenten zerfallende Additionsverbb. zu bilden imstande sind. — Als solche Stoffe eignen sich CH_3OH, andere Alkohole, Aceton, Dimethylanilin, andere, besonders tertiäre, Di- u. Polyhydrochloride bildende Amine. Selbst durch Zusatz eines Emulgators äußerst fein verteiltes *W.* eignet sich als Katalysator. Als Lösungsmm. dienen vorzugsweise Xylole oder Solventnaphtha aus rohem Kokereibenzol. Die Anlagerung der HCl an die Doppelbindung des Styrols oder an diejenige anderer vinylsubstituierter aromat. KW-stoffe erfolgt so äußerst schnell u. glatt bereits ohne äußere Wärmezufuhr. Z. B. wird eine Lsg. von *Styrol* in einem Gemisch der drei isomeren Xylole des Handels mit Dimethylanilin versetzt u. in das Gemisch während 16 Stdn. HCl-Gas eingeleitet. Das sich hierbei zunächst als Trübung ausscheidende Hydrochlorid des Dimethylanilins geht sofort wieder in Lsg. als Polyhydrochlorid. Während des Einleitens von HCl steigt die Temp. leicht an. Das *Rohprod.* wird durch Auswaschen mit W. vom Hydrochlorid u. der überschüssigen HCl befreit u. alsdann im Vakuum fraktioniert. Nach dem Abtreiben des Xylols erhält man reines *α-Chloräthylbenzol*, $C_6H_5CH(Cl) \cdot CH_3$. — In ähnlicher Weise arbeitet man unter Verwendung von CH_3O u. Butanol als Katalysator, nur muß dafür gesorgt werden, daß die entstehende *methylalkoh. HCl* durch Rühren während der Rk. in dem KW-stoffgemisch in feinverteilter Form suspendiert bleibt. (**F. P. 745 533** vom 12/11. 1932, ausg. 12/5. 1933. D. Prior. 24/11. 1931.) Schottländer.

Henry Dreyfus, London, *Reduktion von Nitroverbindungen.* Als Red.-Mittel dient fein verteiltes Fe, das durch Red. von FeO mit H_2 oder durch therm. Zers. von $Fe(CO)_5$

erhalten wird. Z. B. erhitzt man 100 Teile *Nitrobenzol* u. 50 Teile fein verteiltes *Fe* in einem mit N_2 gefüllten Gefäß auf 90°, gibt allmählich 80 Teile 60%ig. NaOH bei 100° zu, versetzt mit weiteren 16 Teilen Fe u. 40 Teilen 60%ig. NaOH u. wiederholt diesen Zusatz bei 130°. Man trennt das entstandene *Hydrazobenzol* ab, behandelt es mehrere Stdn. in der Kälte mit HCl, erhitzt auf 80°, filtriert u. fällt das gebildete *Benzidin* mit H_2SO_4 als Sulfat, aus dem die Base mit NH_3 freigemacht wird. (**E. P. 391 774** vom 22/10. 1931, ausg. 1/6. 1933. **F. P. 743 054** vom 22/9. 1932, ausg. 23/3. 1933. E. Prior. 22/10. 1931.) Nouvel.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, Tokyo (Erfinder: **K. Furukawa** unud **B. Kubota**, Tokyo), *Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.* Aromat. Nitroverbb. werden mit H_2 in Ggw. eines Katalysators zu Aminen reduziert. Der angewandte Katalysator besteht aus Ni-Nitrat, dessen Wirksamkeit durch Zusatz von Sulfiden oder Chloriden verändert u. der mit Metallen (Ag, Cu, Fe) oder schwerreduzierbaren Oxyden (Al-Oxyd, Mg-Oxyd, Cr-Oxyd, Zn-Oxyd, Kieselsäureanhydrid, Kieselgur, Bimsstein) gemischt wurde. (**Japan. P. 101254** vom 16/11. 1932, ausg. 5/7. 1933.) Buch.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Arthur Zitscher** und **Wilhelm Seidenfaden**, Offenbach a. M., *Herstellung von Diazosulfonaten.* Diazodiarylamine werden mit Alkalisulfit behandelt. Z. B. tetrazotiert man *4,4'-Diaminodiphenylamin* u. trägt die Lsg. bei 10—15° in eine Lsg. von Na_2SO_3 u. Na_2CO_3 ein. Auf Zugabe von NaCl scheidet sich das Na-Salz der Diphenylamin-4,4'-bisdiazosulfonsäure krystallin. ab. In gleicher Weise werden die Diazosulfonate folgender Amine dargestellt: *4-Aminodiphenylamin; 2'-Methyl-, 3'-Chlor-4-aminodiphenylamin; 4'-Methoxy-, 4'-Äthoxy-, 4'-Phenoxy-, 4'-Methylmercapto-, 4'-Nitro-, 4'-Benzoylamino-4-aminodiphenylamin; 3-Methoxy-, 3-(4'-Methylbenzolsulfonyl)-, 3'-(Phenylaminocarbonyl)-4-aminodiphenylamin; 2,5-Dimethoxy-2',4'-dinitro-4-aminodiphenylamin; 2-Chlor-3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylamin* u. *2-(4'-Aminophenylamino)-naphthalin.* (**A. P. 1 897 410** vom 3/9. 1931, ausg. 14/2. 1933. D. Prior. 4/9. 1930.) Nouvel.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Arthur Zitscher** und **Wilhelm Seidenfaden**, Offenbach a. M., *Herstellung von Diazosulfonaten.* Das Verf. des A. P. 1897410 (vorst. Ref.) wird auf 2,5-disubstituierte 4-Acylaminophenylamine angewandt. Man erhält Diazosulfonate folgender Amine: *2,5-Dichlor-4-acetylamino-, 2,5-Dichlor-4-propionylamino-1-aminobenzol; 2,5-Dimethyl-, 2,5-Dimethoxy-, 2,5-Diäthoxy-, 2,5-Dibutyloxy-4-benzoylamino-1-aminobenzol; 2-Chlor-5-methyl-, 2-Chlor-5-methoxy-, 2-Methyl-5-chlor-, 2-Methoxy-5-methyl-, 2-Methoxy-5-chlor-, 2-Äthoxy-5-brom-4-benzoylamino-1-aminobenzol; 2-Methoxy-5-methyl-4-naphthoylamino-1-aminobenzol; 2,5-Diäthoxy-4-(2'-chlorbenzoylamino)-, 2-Methoxy-5-chlor-4-(4'-methoxybenzoylamino)-, 2,5-Diäthoxy-4-(benzolsulfonylamino)-1-aminobenzol; 2,5-Dimethoxy-, 2-Methoxy-5-methyl-4-(4'-methylbenzolsulfonylamino)-1-aminobenzol* u. *2,5-Dimethoxy-4-(3'-methoxynaphthalin-2'-carbonylamino)-1-aminobenzol.* (**A. P. 1 909 851** vom 4/12. 1931, ausg. 16/5. 1933. D. Prior. 9/12. 1930.) Nouvel.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung eines trockenen Diazopräparates.* Man diazotiert *4-Chlor-o-toluidin* u. fügt unterhalb 10° eine wss. Lsg. von Na_2SO_3 zu, während die Lsg. durch Zusatz von $NaHCO_3$ alkal. gehalten wird. Das abgeschiedene Diazosulfonat (256,5 Teile) wird getrocknet u. mit $KBrO_3$ (55,7 Teile) u. Na_2SO_4 (495 Teile) vermischt. (**Schwz. P. 160 413** vom 3/5. 1932, ausg. 1/5. 1933.) Nouvel.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung trockener Diazopräparate.* Diazoverbb. werden mit organ. Fll. dest., die mit W. azeotrop. Gemische bilden. Z. B. diazotiert man 294 Teile *4-Chlor-2-aminodiphenylätherhydrochlorid*, neutralisiert mit CaO u. salzt mit $MgCl_2$ aus. Die feuchte Diazoverb. wird mit 4500 Teilen *Toluol* bei 20—30° im Vakuum dest. Dann wird filtriert, mit Toluol gewaschen u. getrocknet. In ähnlicher Weise werden die Diazoverbb. von *Chlor-* oder *Nitroanilin, -toluidin, -anisidin, -phenetidin, Aminoanthrachinon* oder *Aminoazobenzol* entwässert. Zum Aussalzen können $ZnCl_2$, $CdCl_2$, sowie aromat. Sulfonsäuren benutzt werden. Statt Toluol kann man auch *Chlorbenzol* verwenden. (**E. P. 393 830** vom 14/10. 1932, ausg. 6/7. 1933. Schwz. Prior. 17/10. 1931. **F. P. 744 157** vom 14/10. 1932, ausg. 14/4. 1933. Schwz. Prior. 17/10. 1931.) Nouvel.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Herstellung von Diazoborfluoriden.* Aminophenole werden in alkoh. Suspension in Ggw. von HBF_4 diazotiert. Z. B. wird eine Suspension von *p-Aminophenol* u. *HBF_4* in A. mit Amylnitrit in Ggw. von NaCl behandelt. Man erhält die Diazoverb. durch Auskrystallisieren u. partielle Vakuum-

dest. in einer Ausbeute von 70%. Als Diazotierungsmittel können auch KNO_2 oder N_2O_3 benutzt werden. In ähnlicher Weise werden *o-Aminophenol, m-Aminophenol* u. *β-Amino-α-naphthol* in Diazoborfluoride übergeführt. (**F. P. 743 659** vom 28/6. 1932, ausg. 4/4. 1933. Holl. Prior. 1/7. 1931.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Bergdolt**, Köln, und **Fritz Ballauf**, Köln-Mülheim), *Verfahren zur Darstellung von Diphenylaminsulfon und seinen Abkömmlingen*, dad. gek., daß man *Diphenylamin* u. solche Abkömmlinge desselben, die in jedem Kern eine freie o-Stellung zur Iminogruppe besitzen, mit stark SO_3-haltiger H_2SO_4 mit über 25% SO_3-Geh. u. bei Tempp. oberhalb 50° behandelt, u. gegebenenfalls die Sulfonsäuregruppen der hierbei entstehenden *Diphenylaminsulfonpolysulfonsäuren* abspaltet. — 100 Teile *Diphenylamin* werden in 250 Teilen H_2SO_4-Monohydrat bei gewöhnlicher Temp. gel. Die Lsg. läßt man in etwa 700 Teile 65%ig. Oleum einfließen, wobei die Temp. auf etwa 80° steigt. Man hält 2 Stdn. bei dieser Temp. u. gießt auf Eis. Nach Zusatz von Kalk wird das vom $CaSO_4$ befreite Ca-Salz der *Diphenylamintetrasulfonsäure* in das K-Salz übergeführt. 100 Teile davon werden in 800 Teilen 2—5%ig. H_2SO_4 gel. Die Lsg. wird 10 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf etwa 190—200° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das *Diphenylaminsulfon* in Nädelchen ab. In einem weiteren Beispiel wird das K-Salz der *Oxydiphenylamintetrasulfonsäure* in das *m-Oxydiphenylaminsulfon* übergeführt. Die Prodd. finden Verwendung als Farbstoffzwischenprodd. u. zur Herst. von pharmazeut. Prodd. (**D. R. P. 582 268** Kl. 12p vom 3/6. 1932, ausg. 11/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Robert J. Goodrich** und **Ivan Gubelmann**, South Milwaukee, Wisconsin, *Verfahren zur Gewinnung von reiner Anthrachinon-1-monosulfonsäure.* Das bei der Sulfonierung von Anthrachinon in Ggw. von Hg erhältliche, vom Anthrachinon befreite Gemisch der Sulfonsäuren wird mit so viel W. verd., daß die Gesamtkonz. der Anthrachinonmonosulfonsäuren ca. 4—10% beträgt, u. dann die für die ausschließliche Fällung der Anthrachinon-1-monosulfonsäure als Na-Salz gerade ausreichende Menge Na_2CO_3 zugegeben. — Z. B. wird ein *Sulfonierungsgemisch*, enthaltend 128 Teile *Anthrachinonmonosulfonsäuren*, 40 Teile *Anthrachinondisulfonsäuren* (in der Hauptsache α,α-Disulfonsäuren), etwas unverändertes *Anthrachinon* (I), H_2SO_4 u. Hg-Verbb., mit W. verd. u. vom ausgefallenen unveränderten I befreit. Man verd. dann weiter mit W., bis auf 3000 Gewichtsteile, wodurch die Konz. der Monosulfonsäuren in dem Gemisch auf ca. 4,3 Gewichtsprozent sinkt, gibt 44 Teile Na_2CO_3 hinzu u. rührt das Gemisch ca. 10 Stdn. bei 22—25°. Hierauf wird filtriert u. der Filterkuchen mit seinem eigenen Gewicht an k. W. gewaschen. Er enthält 120 Teile nahezu reines *anthrachinon-1-monosulfonsaures Na*, sowie Spuren von $NaHSO_4$ u. H_2SO_4. Die die gesamte *Anthrachinon-2-monosulfonsäure* (II) u. die verschiedenen *Disulfonsäuren* enthaltende Mutterlauge kann zwecks Ausfällung des *Na-Salzes* von II mit weiteren 44 Teilen Na_2CO_3 versetzt u. das Salz abfiltriert werden. (**A. P. 1 881 498** vom 9/7. 1930, ausg. 11/10. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Ivan Gubelmann, Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, und **William L. Rintelman**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Verfahren zur Abtrennung der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure aus einem Isomerengemisch.* Die wss. Lsg. der rohen Sulfonsäuren wird in die bzgl. NH_4-Salze übergeführt, wobei das NH_4-Salz der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure (I) zuerst auskrystallisiert. — Ein durch Sulfonierung von *Anthrachinon* bzw. dessen *2-Sulfonsäure* bzw. durch Ringschluß in der *4'-Sulfobenzoyl-o-benzoesäure* mit 60%ig. Oleum bei 150° erhältliches *Sulfonierungsgemisch*, enthaltend 10 Teile *Anthrachinon-2,6-* u. *-2,7-disulfonsäure* in ca. 35 Teilen H_2SO_4, wird abgekühlt, in 80 Teile k. W. gegossen u. mit 26%ig. wss. NH_3 bis zur neutralen Rk. versetzt. Dann erhitzt man zum Kp., setzt W. bis zur völligen Lsg. von I zu, kühlt die Lsg. auf 25—30° ab u. rührt ca. 10 Stdn. bis zur vollständigen Ausfällung von I. Dieses wird abfiltriert, mit geringen Mengen einer 15%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gewaschen, getrocknet u. vermahlen. Aus der Mutterlauge läßt sich das *NH_4-Salz* der *Anthrachinon-2,7-disulfonsäure* durch Zusatz von NaCl abscheiden. (**A. P. 1 870 249** vom 14/12. 1928, ausg. 9/8. 1932.) SCHOTTL.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Chas. E. Mullin, *„Kunstseidenöle", ihre Eigenschaften, Marktverhältnisse und Anwendungen als Schmier- und Weichmachungsmittel für synthetische Garne.* Allgemeine Übersicht. (Chem. Markets **33**. 129—32. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

Th. Egger, *Seewasserechte Färbungen auf Wolle.* Inhaltgleich mit der C. **1933.** I. 3367 ref. Arbeit. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **11.** 587—91. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

A. Molnar, *Färberische Erfahrungen in der Hutfabrikation.* Rezepte zum Färben, Bleichen u. Appretieren von Hüten. (Z. ges. Textilind. **36.** 432—33. 23/8. 1933.) FRIEDE.

E. Beeley, *Pelzfärberei.* Krit. Besprechung des Färbens u. Druckens von Pelzen mit Farbhölzern, bas., sauren, Chromierungs-, Küpenfarbstoffen u. Indigosolen. (J. Soc. Dyers Colourists **49.** 218—22. Juli 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Zum Bedrucken von Acetatseide.* Besprechung von Druckverfahren an Hand der neuesten Patente. (Z. ges. Textilind. **36.** 448. 30/8. 1933.) FRIEDEMANN.

Orrin W. Pineo, *Die Anwendung der spektrophotometrischen Farbenanalyse auf die Färberei.* Allgemeines über neuzeitliche photometr. Farbenanalyse u. deren Ausführung mit dem *M. I. T. Color Analyzer*, einem automat. arbeitenden, mit photoelektr. Zellen ausgestatteten Spektrophotometer mit Registriervorr. (Amer. Dyestuff Reporter **22.** 470—74. 31/7. 1933.) FRIEDEMANN.

Herbert J. Wolfe, *Praktische Prüfung von Druckfarben.* Die prakt. Prüfung der Druckfarben hat im diffusen, nicht von Wänden reflektierten Tageslicht zu erfolgen u. erstreckt sich auf die Best. von Mahlfeinheit, Färbevermögen, Fließlänge, Klebrigkeit, Viscosität, Trockenzeit, Ausgiebigkeit u. Deckfähigkeit. (Amer. Ink Maker **11.** Nr. 6. 9—11. Juni 1933.) SCHEIFELE.

Konishi, Kyoto, *Druckverfahren.* Mit Kupfersulfat imprägnierte u. getrocknete Kunstseide wird mit unbehandelter Kunstseide verwoben, das Gewebe mit einer Druckpaste aus einem l. Küpenfarbstoff, Alkalihalogenid u. einem geeigneten Verdickungsmittel bedruckt, durch Dämpfen (wobei sich geringe Mengen Halogen entwickeln) oxydiert, gewaschen u. geseift. (**Japan. P. 101 349** vom 24/4. 1931, ausg. 10/7. 1933.) BUCHERT.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung einer N-diacylierten Diaminooxynaphthalinmonosulfonsäure.* Man behandelt die *1,4-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (I) mit acetylierenden Mitteln. — *1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* wird in h. W. suspendiert u. durch Zugabe von 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. gel. Bei 20—30° läßt man eine 28%ig. NaOH-Lsg. zutropfen, kühlt die Lsg. auf 0 bis —4° ab u. tropft innerhalb $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. eine 28%ig. NaOH-Lsg. u. *Acetanhydrid* derart zu, daß die Lsg. immer alkal. bleibt. Nach beendeter *Acetylierung* wird diese Lsg. mit CH_3CO_2H schwach sauer gemacht u. eine *Diazobenzollsg.* einlaufen gelassen. Man rührt über Nacht, nutscht den ausgeschiedenen *Farbstoff* ab, suspendiert ihn in h. W. u. gibt bei 70° unter Rühren eine 28%ig. NaOH-Lsg. langsam zu. Nach ca. $^1/_4$ Stde. ist die *Verseifung* beendet. Nach dem Erkalten wird $NaHCO_3$ eingerührt u. der abgeschiedene *verseifte Monoazofarbstoff* abfiltriert. Man trägt ihn in eine Mischung aus 61,7%ig. $SnCl_2$-Lsg. u. 10%ig. HCl ein, erhitzt langsam auf 60—70° u. rührt bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten wird abfiltriert u. der Nd. zuerst mit einer 10%ig. HCl u. dann mit W. ausgewaschen. Die so erhaltene I ist in angesäuertem W. swl. u. beständig, als *freie Base* jedoch gegen Luft u. andere Oxydationsmittel sehr empfindlich. Man suspendiert sie in W., erwärmt auf 60—70°, trägt Na_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. der Lsg. ein u. hierauf rasch *Acetanhydrid* u. vorsichtig innerhalb ca. $^1/_2$ Stde. $CaCO_3$. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, das Filtrat mit Na_2CO_3 umgesetzt u. vom $CaCO_3$ abfiltriert. Durch Ansäuern mit CH_3CO_2H u. Eintragen von NaCl kann man die *symm. 1,4-Diacetyldiamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, helles Pulver, Alkalisalze in W. ll., abscheiden. Sie dient zur Herst. von *Farbstoffen.* (**Schwz. P. 160 170** vom 25/2. 1932, ausg. 17/4. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung stark basischer Porphinderivate.* Man verestert Porphine mit mindestens einer CO_2H-Gruppe im Mol. mit Aminoalkoholen oder ersetzt den nicht bas. Alkylrest in Porphincarbonsäurealkylestern durch Umesterung mit Aminoalkoholen gegen einen Aminoalkylrest, bzw. führt die Porphincarbonsäuren oder deren Alkylester durch Einw. aliphat. Diamine nach bekannten Methoden in die Carbonsäureaminoalkylamide über. — Hierdurch wird die Basizität der Porphine derart gesteigert, daß die in W. sll. Salze der neuen Verbb. mit starken Säuren in der Lsg. neutrale Rk. aufweisen. Sie finden u. a. in der *Färberei* Verwendung. In wss. Lsg. zeigen sie sämtlich das neutrale Porphinspektrum. Folgende Beispiele sind angegeben: Zu *Triäthanolamin* setzt man unter Rühren

Phäophytin, erhitzt 2—3 Stdn. auf 140—150° u., nach Zugabe von Cu-Acetat, noch weitere 5 Min., kühlt dann durch Zugabe von k. W. plötzlich ab, wobei das *Cu-Salz* des nicht umgesetzten *Phäophytins* als hornige M. ausfällt, die abfiltriert wird. Aus dem Filtrat wird das *Rk.-Prod.* durch Zusatz gesätt. NaCl-Lsg. u. wenig 2-n. HCl als amorphe, in W. mit neutraler Rk. u. prachtvoll grüner Farbe l. M. ausgefällt, abfiltriert u. mit wenig k. W. gewaschen. — In ähnlicher Weise wird aus *Phäophorbid a* u. *Diäthylaminoäthanol* (I) der *Diäthylaminoäthylester*, aus Ä. Krystalle, gewonnen, — sowie aus *Chlorin e* u. I der entsprechende *Aminoalkylester*, wird aus äth. Lsg. durch PAe. krystallin. gefällt u. gibt beim Behandeln mit einer Lsg. von *Cu-Acetat* in I in der Wärme ein etwas weniger bas. Cu-Salz. — Analog reagiert *Rhodin g* mit I; der stark *bas. Ester* zeigt ein vom Ausgangsstoff völlig verschiedenes Spektrum. — Der *bas. Ester* aus I u. *Hämin* (*C_1-Hämin des Protoporphyrins*) wird aus einer Chlf.-Lsg. als *Hydrochlorid* durch PAe. gefällt. Nach der gleichen Arbeitsweise erhält man aus I u. dem *Fe-Salz* des *Tetramethylhämatoporphyrins* einen *bas. Ester*. — Das *Hydrochlorid* des *bas. Esters* aus I u. *Hämatoporphyrin*, aus Ä. Blättchen, ist, ebenso wie die Salze mit anderen Säuren, in W. sll. Der aus I u. *Hämatoporphyrindimethylester* erhältliche *Bisdiäthylaminoäthylester* enthält bei 25° im Kathodenvakuum getrocknet 9,27% N. Die *bas. Ester des Hämatoporphyrins* werden mit CH_3OH leicht wieder in die *Methylester* zurückverwandelt. Die Umwandlung in *Cu-* u. *Zn-Komplexsalze* ist auch in der wss. Lsg. ihrer *Hydrochloride* möglich. — Der *bas. Ester* aus I u. *Phylloporphyrin* $C_{36}H_{49}O_2N_5$, prismat. Nadeln, F. bei schnellem Erhitzen 210°, enthält 7,8% H u. 11,42% N. — Der *Diäthylaminoäthylester* aus I u. *Pyrroporphyrin* $C_{37}H_{47}O_2N_5$ mit 7,84% H u. 11,87% N schm. bei 188°. Die *Fe-*, *Cu-* u. *Ag-Komplexsalze* der beiden letzterwähnten Ester sind krystallin. — Man füllt in einen Behälter aus Ag ein Gemisch aus *Pyrroporphyrinmethylester* u. *asymm. Diäthyläthylendiamin* (II) u. führt ihn in ein Druckrohr ein. Dieses wird 5 Stdn. auf 180° erhitzt, alsdann der Inhalt in mit etwas CH_3OH verd. Chlf. gel., filtriert u. bis zur Entfernung des Chlf. konz. Beim Abkühlen der konz. Lsg. krystallisiert das *Diäthylaminoäthylamid* des *Pyrroporphyrins* in schönen Nadeln aus. Die Mutterlaugen geben bisweilen noch eine zweite Krystallisation. Man krystallisiert das *Amid* zweckmäßig. aus einem Gemisch von Chlf. u. II nochmals um. Es ist sehr beständig u. schm. ohne Zers. bei 210° (korr.), ebenfalls gut krystallisierende *Fe-*, *Cu-* u. *Ag-Komplexsalze* liefernd. — *Diäthylaminoäthylamid* des *Phylloporphyrins*, analog aus dessen *Methylester* u. II erhalten, Nadeln, F. 235° (korr.). Die *Cu-*, *Fe-* u. *Ag-Komplexsalze* krystallisieren ebenfalls gut. — Das aus *Rhodoporphyrindimethylester* u. II gewonnene *Diäthylaminoäthylamid* krystallisiert in schönen Prismen. — *Protoporphyrindiäthylaminoäthylamid* in organ. Lösungsmm. ganz besonders ll. — Das mit *Cu-* u. *Zn Komplexsalze* bildende *Phäophytindiäthylaminoäthylamid* wird durch 4-std. Erhitzen von *Phäophytin* u. II auf 170°, Extraktion des Rk.-Prod. mit Ä. u. Fällung aus der äth. Lsg. durch PAe. erhalten. — Beim Erhitzen von *Pyrroporphyrinmethylester* mit *Äthylendiamin* auf 180° in analoger Weise wie bei der Herst. des Diäthylaminoäthylamids entsteht das *Pyrroporphyrinaminoäthylamid*, aus Chlf. + Äthylendiamin Krystalle. (**F. P. 747 929** vom 21/12. 1932, ausg. 26/6. 1933. Schwz. Prior. 22/12. 1931.) Schottländer.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., *Darstellung von Aryliden der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*. Man behandelt Diaminodiaryldiäthyläther der Zus. $NH_2 \cdot Aryl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot Aryl^1 \cdot NH_2$ mit 2 Moll. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurechlorid oder der freien Säure u. einem P-Halogenid in einem organ. Lösungsm., vorzugsweise Toluol. — Z. B. werden *Di-o-aminophenoxy-β,β'-diäthyläther*, *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* (I) u. Toluol in einem mit Rückflußkühler u. Rührwerk versehenen Gefäß langsam auf 60° erhitzt u. PCl_3 zugegeben. Das Gemisch wird zum Kp. erhitzt u. 15 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Dann gibt man W. u. Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. hinzu u. entfernt das Toluol durch Dampfdest. Der Rückstand wird auf 15° abgekühlt, der feste Nd. abfiltriert u. getrocknet. Das *Diarylid* der Zus. $OH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus h. Chlorbenzol Krystalle, F. 75—77°, ist zll. in h. verd. NaOH, wl. in organ. Lösungsmm. — In analoger Weise werden erhalten die *Diarylide* aus I u. *Di-p-aminophenoxy-β,β'-diäthyläther*, aus A. Krystalle, F. 146—147°, — *Di-p-chlor-o-aminophenoxy-β,β'-diäthyläther*, aus A. Krystalle, F. 118—120°, — sowie *Di-p-methyl-o-aminophenoxy-β,β'-diäthyläther*, aus Chlorbenzol Krystalle, F. 168—170°. Die Diarylide haben starke Affinität zur Baumwollfaser u. geben beim Kuppeln in Substanz oder auf der Faser mit *Diazoverbb.*, insbesondere solchen ohne CO_2H- oder SO_3H-Gruppen im Mol., wertvolle *Azo-*

farbstoffe. (E. P. 385 594 vom 25/3. 1931, Auszug veröff. 26/1. 1933. A. Prior. 25/3. 1930.) Schottländer.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **James Ogilvie**, Buffalo, und **Donald G. Rogers**, Hamburg, New York, V. St. A., *Darstellung von Leuko-1,4-dioxyanthrachinonen.* o-Halogen-1,4-dioxyanthrachinone werden in alkal. Medium mit reduzierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird *2-Chlor-1,4-dioxyanthrachinon* in Pastenform mit W. verrührt, mit einer 50%ig. wss. NaOH-Lsg. unter Schütteln vermischt, das Gemisch zum Kp. erhitzt, u. wenn alles gel. ist, mit $Na_2S_2O_4$ versetzt. Die Red. setzt sofort ein, indem die tief bläulichviolette Farbe der Lsg. nach Dunkelgelb umschlägt. Man erhitzt noch 10 Min. weiter, unterbricht dann das Erhitzen u. versetzt die Lsg. mit einem Male mit verd. 50%ig. H_2SO_4. Das *Leuko-1,4-dioxyanthrachinon* fällt in Form bräunlichgelber Körner aus, die abfiltriert, mit W. säurefrei gewaschen u. getrocknet werden. Das Prod. enthält ca. 0,2% Cl; aus Toluol oder Dichlorbenzol umkrystallisiert, schm. die reine Leukoverb. bei ca. 151°. In analoger Weise lassen sich andere o-Halogen-1,4-dioxyanthrachinone, wie *2-Brom-1,4-dioxyanthrachinon, 2-Chlor-* oder *2-Brom-1,4,7,8-tetraoxyanthrachinon, 2-Chlor-* oder *2-Brom-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon* bzw. deren *6-Sulfonsäuren*, oder *2-Chlor-* oder *2-Brom-1,4,5,7,8-pentaoxyanthrachinon* zu den entsprechenden *Leukodi-* u. *-polyoxyanthrachinonen* reduzieren. Hierbei werden sämtliche β-ständigen Halogenatome u. SO_3H-Gruppen gegen H ersetzt. Als Reduktionsmittel kann auch Na_2SnO_3 verwendet werden. (A. P. 1 872 492 vom 20/11. 1929, ausg. 16/8. 1932.) Schottländer.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., *Darstellung von Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen, insbesondere der Indigoreihe*, durch Red. mit ZnS_2O_4. 1. dad. gek., daß man auf die wss. Suspension des bzgl. Küpenfarbstoffes annähernd die molekulare Menge Zn u. eine zur vollständigen Umwandlung des Zn in ZnS_2O_4 nicht ganz ausreichende Menge SO_2 einwirken läßt, u. alsdann allmählich annähernd die dem zugesetzten Zn äquivalente Menge einer Mineralsäure hinzufügt. — 2. dad. gek., daß man durch Zugabe eines Katalysators, wie NH_4Cl oder $ZnCl_2$, zu der anfänglichen wss. Suspension des Küpenfarbstoffes der Suspension eine schwach saure Rk. verleiht. — Bei dieser Arbeitsweise wird die bisher zuvor erforderliche umständliche Herst. von $Na_2S_2O_4$, bzw. gegenüber derjenigen mit Zn u. $NaHSO_3$ eine solche von $NaHSO_3$, bzw. der Verlust an letzterem durch Bldg. von Na_2SO_3 während der Red., vermieden. Z. B. wird eine neutrale wss. Suspension von 20%ig. *Indigo*paste (I) in einem Reduktionsrohr mit gasförmigem SO_2 gründlich verrührt, alsdann Zn-Staub (enthaltend 95% Zn) als wss. Schlamm zugesetzt, die Temp. allmählich auf 70° gesteigert u. schließlich im Verlauf ½ Stde. 30%ig. H_2SO_4 zugegeben. Man setzt das Rühren bis zur Beendigung der Red. fort, filtriert das *Indigoweiß* ab u. befreit es durch Auswaschen von $ZnSO_4$. — Weitere Beispiele betreffen die Red. von I unter Zugabe von $ZnCl_2$, bzw. NH_4Cl bzw. wss. HCl bzw. H_2SO_4 zu der anfänglichen wss. Suspension des *Farbstoffs*. — sowie diejenige von *Flavanthron* u. *Pyranthron* zu den entsprechenden *Leukoverbb.* (E. P. 384 304 vom 27/2. 1931. Auszug veröff. 29/12. 1932. A. Prior. 27/2. 1930. F. P. 714 768 vom 3/4. 1931, ausg. 19/11. 1931.) Schottländer.

Emil M. Lofland, Chicago, *Bleiweiß.* Zerkleinertes metall. Pb wird in einem luftdurchlässigen Rk.-Behälter befeuchtet u. der Einw. von CO_2 u. O_2 ausgesetzt. Die Befeuchtung der M. erfolgt period. mit einer wss. Lsg. von Essigsäure geeigneter Stärke. Zur Beschleunigung der Rk. wird das Pb auf erhöhter Temp. gehalten. Gegebenenfalls werden Luft u. CO_2 in den Rk.-Behälter eingeblasen. Zur Vermeidung von Verkrustungen u. zur Erhaltung einer gewissen Porosität wird die M. von Zeit zu Zeit durchgerührt. Während des Rührens erfolgt die Befeuchtung mit der erwähnten Essiglsg. Sobald die vollständige Umwandlung von bas. Pb-Carbonat erfolgt ist, gelangt das Endprod. in einen Wäscher, u. von hier auf ein Filter, auf dem es mit W. behandelt wird. Anschließend folgt Trocknen. (A. P. 1 914 952 vom 8/3. 1930, ausg. 20/6. 1933.) Drews.

Tanaka, Osaka, *Behandlung von Zinksulfidpigment.* Ein Zinksulfid-Nd., der durch Zusatz von H_2S oder l. S-Verbb. zu einer Zn-Salzlsg. entsteht, wird getrocknet u. mit W. geschlämmt. Das so erhaltene feine Pulver wird mit CO_2 behandelt, z. B. durch Abtropfenlassen einer Suspension in einer CO_2-Atmosphäre. (Japan. P. 101 267 vom 4/5. 1932, ausg. 10/7. 1933.) Buchert.

François Prevet und **René Coustal**, Frankreich, *Gegen infrarote Strahlen empfindliches phosphorescierendes Produkt.* Man läßt ein Gemisch von Zn, S, Borsäure oder Borsäureanhydrid oder Ammoniumborat mit Spuren von Salzen des Cu, Fe u. Cd

explosionsartig reagieren. Geeignete Salze sind die entsprechenden Chloride, Nitrate, Sulfate o. dgl. (F. P. 745 644 vom 1/2. 1932, ausg. 13/5. 1933.) Drews.

Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **George F. Kennedy**, Newburyport, Massach., *Herstellung von Kernöl, Druckerschwärze etc.* unter Verwendung von Abietinsäure oder Kolophonium neben Leinöl u. Kerosin. Um das Auskrystallisieren der Harzsäuren zu vermeiden, werden diese mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln, wie Ozon, $KMnO_4$ oder $Na_2Cr_2O_7$, teilweise oxydiert. Z. B. wird Kolophonium bei 200° mit Luft oxydiert, so daß die SZ. auf etwa 147—155 herabgesetzt wird. Davon werden z. B. 40 Teile zusammen mit 30 Teilen Leinöl u. 30 Teilen Kerosin zur Herst. von Kernöl benutzt. (A. P. 1 910 799 vom 10/8. 1928, ausg. 23/5. 1933.) M. F. Müller.

Benno Göttsching, Berlin, *Gegen rein photomechanische Nachahmung gesicherte Mehrfarbendrucke*, insbesondere für Wertpapiere, dad. gek., daß eine oder mehrere ein- oder mehrfarbig eingefärbte Druckformen gegebenenfalls unter Verschiebung übereinander abgedruckt sind u. das Gesamtdruckbild an einer oder mehreren Stellen den Übereinanderdruck in der gleichen Druckfarbe erkennen läßt. (D. R. P. 580 371 Kl. 15 k vom 5/1. 1932, ausg. 10/7. 1933.) Grote.

R. Chelet, Manuel de lithographie. Paris: J.-B. Baillière et fils 1933. (334 S.) 16°.

[russ.] N. N. Koslow, Die Produktion von schwarzen Druckfarben. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (II, 92 S.) Rbl. 1.75.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

O. Hellman, *Bakelit und Bakelitprodukte, ihre Verarbeitung und Anwendung als Isoliermaterial.* Zusammenfassender Vortrag. (Tekn. Tidskr. **63**. Nr. 31. Elektroteknik 113—21. 5/8. 1933.) R. K. Müller.

—, *Die Klärung der Nitrocelluloselacke.* Es werden die Verff. zur Homogenisierung der Nitrocelluloselacke durch Zentrifugieren besprochen. (G. Chimici **27**. 13—17. Jan. 1933.) Hellriegel.

W. M. Billing, *Analyse von Cellulose.* Unters. auf Viscosität, Geh. an Sodalöslichem, Asche, in Schwefelsäure Unlöslichem, sowie Ätherextrakt. (Plast. Products **9**. 139—41. Juni 1933.) Scheifele.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid, -bromid oder -jodid*, allein, miteinander oder mit *Vinylacetat, -chloracetat, -butyrat, -propionat, -stearat, -oleat, Acrylsäuremethyl-, -äthylester, -nitril* oder *Styrol*. Man polymerisiert zweckmäßig zwischen 35 u. 80° u. einem p_H von 1,5 bis ca. 5 in Ggw. von Katalysatoren (O_3, H_2SO_4, Li-Perborat, Benzoe-, Essigsäure, Acetonperoxyd u. andere) unter Rühren oder Umpumpen, wobei man die Emulsion in dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, in den Polymerisationsraum einführt bzw. das Vinylhalogenid zu der wss. Phase gibt, Weichmacher können zugegeben u. die erhaltene Dispersion in bekannter Weise, z. B. auch durch Elektrophorese, koaguliert werden. Verwendung zum Imprägnieren, Überziehen, Lackieren von Gewebe, Holz, Metall evtl. nach Zusatz von Korkmehl, Ruß, Bentonit, Litholrotlacken, Indanthrenblau, ZnO, *Celluloseestern, Kautschuk*, Butadienpolymerisaten; insbesondere in Mischung mit letzteren für Fäden, Filme, *Lacke*, Firnis, Überzüge, Formartikel, *Isoliermaterial*, Celluloidersatz. Fe ist durch Verwendung emaillierter Kessel oder Waschen des Polymerisats mit Oxalsäurelsg. fernzuhalten. (F. P. 746 969 vom 6/12. 1932, ausg. 9/6. 1933. D. Prior. 15/12. 1931.) Pankow.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, **Walter Eastby Lawson**, Wilmington, und **Lloyd Thompson Sandbom**, Wisconsin, *Polymerisieren von Vinylverbindungen und Ölen.* Man polymerisiert *Vinylacetat, -chlorid* oder *Styrol* zusammen mit unpolymerisierten u. nicht oxydierten trocknenden Ölen, event. in Ggw. von Katalysatoren u. Lösungsmm., z. B. Vinylchlorid mit Leinöl oder chines. Holzöl, Styrol mit Leinöl, u. erhält homogene, für Überzüge oder *plast. Massen* geeignete Polymerisate, denen noch Mittel gegen Verfärbung, wie Äthylenoxyd, Pb-Tetraäthyl oder -Triäthylchlorid oder Pyridin zugesetzt werden können. — 110 (g) Styrol, 10 alkaliraffiniertes Leinöl u. 140 Äthylbzl. werden 48 Stdn. auf 140° erhitzt. 130,5 (Teile) dieses Polymerisats, 26 Dixylyläthan, 3,1 Trocknerlsg., 112,5 Titanoxpigment, 56,8 Bzl., 176,5 Toluol u. 156,7 Xylol geben einen Spritzlack. (E. P. 392 924 vom 14/10. 1931, ausg. 22/6. 1933.) Pankow.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung geformter Gebilde aus Polyvinylalkohol.* Lsgg. von Polyvinylalkohol in Glykol, Äthylen-, Butylenglykol, Glycerin, Formamid, W. oder ihren Mischungen, event. unter Zusatz von Alkohol oder Aceton, werden in bekannter Weise wie Kunstseide zu *Fäden*, Gespinstfasern, *Kunsthaar*, Roßhaar, Saiten, *Filmen*, Bändern, Röhren geformt. Der Faden kann hierbei gestreckt werden. Sie können gefärbt, mit Pigmenten, Füllstoffen oder Leuchtfarben undurchsichtig gemacht werden. Durch Wärmebehandlung, hydrophobe Zusätze, durch Überziehen mit wasserfesten Lacken kann man sie wasserbeständiger machen. Man verwendet sie für *Verbandstoffe*, Bandagen, als *Catgutersatz*, für Knöpfe zur Vereinigung von Darmstücken, Röhren für Nähte, Nerven für Wunddrainage. Je nach Polymerisationsgrad erhält man mehr oder weniger resorbierbare Fäden. Die Spinnlsgg. niedrig polymeren Vinylalkohols können durch Zusatz von Borax oder Zucker verdickt werden. Man kann den Spinnlsgg. Medikamente, wie Jod (Jodoformersatz) oder andere Stoffe, die mit dem Polyvinylalkohol reagieren, wie Säuregruppen enthaltende, desinfizierende Stoffe, die Granulation befördernde, vasomotorisch wirkende Substanzen, Heilsera zusetzen. Dicke Fäden können als Heilzapfen, Röhren als Kapseln für Medikamente verwendet werden. Stoffbahnen aus solchen Fäden können unter Dauerverbände gelegt werden. $BaSO_4$ u. Bi-Verbb. in den Fäden dienen zum Kenntlichmachen bei Röntgendurchleuchtungen. Man kann die Lsgg. auch aus Sieben zum Abtropfen bringen; die Tropfen laufen hierbei zu Fäden aus. (**Schwz. P. 160 177** vom 27/2. 1932, ausg. 1/5. 1933. D. Priorr. 10/3. u. 16/11. 1931.) Pankow.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, übert. von: **Otto Dörr**, Alzenau, Bayern, *Herstellung von Füllmaterial* durch Polymerisieren von monomeren *Vinylestern* im Gemisch mit Pigmenten, Weichmachungs- u. Lösungsmitteln. Vgl. E. P. 313 578; C. **1929**. II. 2743. (**Can. P. 301 664** vom 5/6. 1929, ausg. 1/7. 1930.) M. F. Müller.

Bakelite Corp., New York, *Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit gemaserter Oberfläche* aus einer Preßmischung aus härtbaren Phenolharzen, Füllstoffen u. färbenden Teilen, dad. gek., daß man die Preßmischung, bei der die färbenden Teile nicht homogen zugemischt werden u. von geringer mechan. Festigkeit sind, durch Schlitze o. dgl. ohne wesentliche Härtung zu Prismen, Zylindern, Platten usw. preßt, so daß die färbenden Teile zerbrechen u. in der gepreßten M. annähernd in der Längsrichtung in Linienform angeordnet werden, worauf die gepreßte M., gegebenenfalls nach Zerkleinerung zu Stücken von der gewünschten Größe, in an sich bekannter Weise geformt u. gehärtet wird. — Als Füllstoff wird Holzmehl erwähnt. (**D. R. P. 581 994** Kl. 75b vom 8/10. 1929, ausg. 5/8. 1933.) Brauns.

J. Murakami, Tokyo, *Herstellung plastischer Massen aus Kunstharzen.* Eine erhitzte Form wird mit einem Anstrich aus Kunstharz, flüchtigem Lösungsm. (A., Aceton) u. Farbstoff überzogen, mit einem Muster versehen u. mit einer plast. M. aus Kunstharz (Phenol- oder Harnstoffkondensationsprodd. mit Zusatz von Mineralien u. pflanzlichen Fasern) ausgegossen. Nach dem Formen in der Wärme unter Druck erhält man Gegenstände mit gemusterter Oberfläche. (**Japan. P. 101 368** vom 22/7. 1932, ausg. 21/7. 1933.) Buchert.

Lemuel R. Jones, Petersburg, V. St. A., *Herstellung von plastischen Massen aus Kohlehydraten.* 2 Teile *Erdnußschalen* u. 1—1,5 Teile *Kresol* werden mit 0,4—0,6 Teilen HCl 3—5 Stdn. im Autoklaven auf 90—110° erhitzt. Das entstandene, in A. l. *Harz* ist infolge des Kresolüberschusses nicht härtbar. Es wird nach dem Erkalten unter W. zu einem feinen Pulver gemahlen u. anschließend 3—4 Stdn. mit W. ausgekocht. Das so erhaltene Prod. ist härtbar u. wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Paraformaldehyd oder Hexamethylentetramin, auf *Preßmischungen* verarbeitet. Statt HCl kann auch Anilinhydrochlorid benutzt werden. — Verwendet man *Bzl.* an Stelle von Kresol u. H_2SO_4 an Stelle von HCl, so erhält man ebenfalls ein härtbares Harz. Das Waschwasser ist in diesem Falle nach Zusatz von Acetat zum *Gerben* geeignet. Andere kohlehydrathaltige Stoffe, wie *Baumwolle*, sind ebenfalls brauchbar. (**A. P. 1 917 038** vom 19/6. 1929, ausg. 4/7. 1933.) Nouvel.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Otto Gerhardt, *Die feine Parfümerie in Krisenzeiten.* Herst.-Vorschriften für brauchbare Kompositionen. (Seifensieder-Ztg. **60**. 605—06. 23/8. 1933. München.) Gri.

Hermann Schumacher, *Neuzeitliche Phantasiegerüche.* Rezepte für Kompositionen auf Basis Tuberosenblütenöl, Hyazinthblütenöl, Narzisse u. Wicke. (Seifensieder-Ztg. **60**. 606—07. 23/8. 1933.) GRIMME.

Alfred Wagner, *Puder in der Kosmetik.* Rezepte für Puder für alle Zwecke. (Seifensieder-Ztg. **60**. 607—09. 23/8. 1933. Leipzig.) GRIMME.

H. Janistyn, *Hautfunktionsöle.* Rezepte für wasserfreie u. emulgierte Hautfunktionsöle. (Seifensieder-Ztg. **60**. 609—10. 23/8. 1933.) GRIMME.

R. Heilingötter, *Über Dauerwellenpräparate.* Wesen der Haarwellung, Mittel zur Quellung der Haarsubstanz u. Formgebung. (Seifensieder-Ztg. **60**. 614. 23/8. 1933. Zwickau, Sa.) GRIMME.

Hans Schwarz, *Über Färberei in der Kosmetik, insbesondere über Haarfärberei.* Sammelbericht. (Seifensieder-Ztg. **60**. 612—14. 23/8. 1933. München.) GRIMME.

Robert Ernest Meyer, *Beitrag zur Alkoholbestimmung in ätherischen Ölen durch Formylierung.* Vf. hat auf Grund der Formel:

$$\%\text{ Alkohol im ursprünglichen Öl} = (100 \cdot C_{10}H_{18}O)/(1000 \cdot KOH/EZ. - 28)$$

für jeden Wert der in formylierten Ölen gefundenen EZ. den zugehörigen %-Geh. an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Öl berechnet u. die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Für Alkohole $C_{10}H_{20}O$ ist für eine analoge Berechnung die EZ. zu multiplizieren mit 1,0131 (lg = 00566), für Alkohole $C_{15}H_{24}O$ mit 1,4286 (lg = 15490), für Alkohole $C_{15}H_{26}O$ mit 1,4417 (lg = 15882). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 171—73. 10/6. 1933.) ELLMER.

A. Förstner, Budapest, *Herstellung von festen, wohlriechenden und desinfizierend wirkenden Formkörpern.* Kieselgur, Sägemehl, Asbestpulver, Veilchenwurzelpulver u. Paraformaldehyd werden gemischt, $CaSO_4$ als Bindemittel zugefügt, mittels $NaHCO_3$ oder $Al_2(SO_4)_3$-haltigem W. eine gießbare M. hergestellt u. in Formen gegossen. Nach erfolgtem Trocknen wird die M. mit äth. Ölen getränkt, die Oberfläche mit einer Emulsion, bestehend aus W., Seife u. Ölen oder in W. gel. Gelatine, überzogen. (**Ung. P. 105 398** vom 16/7. 1931, ausg. 1/3. 1933.) G. KÖNIG.

Olaf Haraldson, Minot, V. St. A., *Hautmittel.* Man vermischt 30 g *Stärke* mit 200 ccm *k. W.*, gießt die M. in kochendes W., kocht, bis sie eine halbdurchsichtige Färbung hat, worauf 10 ccm *Glycerin* u. 10—50 ccm *Formalin* unter Umrühren des Prod. zugesetzt werden. (**A. P. 1 920 639** vom 8/7. 1930, ausg. 1/8. 1933.) SCHÜTZ.

Northam Warren Corp., übert. von: **Henry Corbin Fuller**, New York, *Krem zur Entfernung von Hautflecken u. dgl.* Die M. besteht aus *Na-* bzw. *K-Stearat, W.* u. *Glycerin.* (**E. P. 394 949** vom 29/9. 1931, ausg. 3/8. 1933. A. Prior. 30/9. 1930.) SCHÜTZ.

John Samuel Robert Heath, Melbourne, Australien, *Färbendes, antiseptisches Zahnpflegemittel.* Das Mittel besteht aus einer Lsg. von geringen Mengen *Krystallviolett* oder *Brillantgrün* in *A.* (**Aust. P. 6785/1932** vom 4/4. 1932, ausg. 15/5. 1933.) SCHÜ.

Marcel François Maurice Kapp, Frankreich, *Beseitigung des unangenehmen Geruchs aus Haarentfernungsmitteln.* Zwecks Zerstörung des sich aus den S-haltigen Prodd. bildenden H_2S setzt man dem Mittel einen *Katalysator*, z. B. $NiSO_4$ zu. Ein solches geruchloses *Haarentfernungsmittel* besteht z. B. aus: 40 g *Stärke*, 32 g *Kalk*, 6 g Na_2S, 60 ccm *W.* u. 0,3 g $NiSO_4$ (gel. in 6 ccm W.). (**F. P. 748 254** vom 22/3. 1932, ausg. 1/7. 1933.) SCHÜTZ.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

H. A. Schlosser, *Über das Absüßen der Schlammpressen.* Vf. hat die anfallenden Absüßer nach ihrem Zuckergeh. derart getrennt, daß die zuckerreichen in den Saft zurückgeführt, während die zuckerärmeren zum Absüßen der nächsten Pressen verwendet werden. Dadurch gehen rein mengenmäßig gerade nur soviel Absüßer in den Saft, als der Saftmenge im Schlammkuchen entspricht. Die Dünnsaftmenge konnte durch diese Maßnahme von 123 auf 118 u. bei Einführung der Vorscheidung bis auf 112 Gewichtsprozent herabgemindert werden. Weitere Verbesserungen ergaben sich durch: niedrigeren Absüßwasserdruck, Abkühlung der Kondenswässer zum Absüßen u. Verminderung der anfallenden Schlammenge durch optimale Vorscheidung. — Zum Schluß befaßt sich Vf. noch mit anderen neueren Absüßverff. (Zbl. Zuckerind. **41**. 406—08. 424—25. 3/6. 1933.) TAEGENER.

M. Kotsiopulos, *Über den Wassergehalt der Melasse.* Beim Liegen der *Melasse* an der Luft können Schwankungen im W.-Geh. bis zu 6% auftreten, ohne das physikal.-

chem. Phasensystem der Melasse zu beeinflussen oder Krystallisationsvorgänge hervorzurufen. In Abhängigkeit von den Atmosphärilien nimmt trockenes Melassepulver W. auf u. erreicht den ursprünglichen W.-Geh., ohne nennenswerte Krystallisationserscheinungen zu zeigen. Die refraktometr. ermittelte Trockensubstanz stimmt mit der nach der Vakuummethode (24-std. Trocknung bei 60° u. 10 mm) bestimmten überein, wenn man von der letzteren den nach der CaC_2-Methode gefundenen W.-Geh. abzieht. (Praktika **8**. 22—26. Jan. 1933. München, Lab. f. pharmazeut. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ. [Orig. griech.; Ausz. dtsch.].) Hellriegel.

Ulrich Haubaum, *Die Anwendung von Elektrizität bei der Herstellung von Zuckersirupen.* Bei der Reinigung von Lävulosesirupen aus Artischocken mittels des elektr. Stromes hat Vf. günstige Resultate erhalten. Die für die Hydrolyse von Polysacchariden nötige $H^{\cdot}$-Konz. ist erreicht worden durch eine „elektrolyt. Säuerung" vermittels der Elektrolyse der Säfte zwischen geeigneten Diaphragmen. Deren richtige Auswahl ist von großer Wichtigkeit. Die Wrkg. des Stromes ist eine Funktion der Stromdichte u. der Temp. — Der Stromverbrauch beträgt weniger als 1 KW/Stde. pro engl. Pfund eines 80%ig. Sirups. Es wird nur $NaHCO_3$ u. Knochenkohle verwendet. So erhaltene Sirupe versprechen bessere Qualität als nach anderen Verff. hergestellte. (Facts about Sugar **28**. 284—87. Juli 1933.) Taegener.

Ross Aiken Gortner, *Die Hydratationskapazität der Stärke.* Vf. ermittelte die Hydratationskapazität (Hk.) verschiedener Stärkesole viscosimetr. nach der Kunitz-Formel. Die Hk. ist weitgehend von der botan. Herkunft der Stärke abhängig. Das von 1 g h. gelatinierter Weizenstärke eingenommene Vol. ist bei 90° annähernd das gleiche wie bei 25°. Fortdauerndes Erhitzen gelatinierter Stärkepasten läßt bei Kartoffelstärke die Hk. sehr schnell absinken, weniger bei Weizenstärke. Kalt gelatinierte Weizenstärke hat das doppelte Vol., d. h. 28—35 qcm/g wie h. gelatinierte. Bei der k. Gelatinierung durch chem. Agentien: NaOH, NaCNS, KCNS, Na-Salicylat oder Harnstoff liegt zwar das Maximum der Hydratation der Stärke bei verschiedenen Konzz. des angewandten Mittels, jedoch scheint die stattfindende Rk. stets die gleiche zu sein. Bei niedriger Konz. des Gelatinierungsmittels findet keine Hydratation statt. Mit wachsender Konz. steigt das Vol. der Stärkekörner rasch an bis zur teilweisen Zerstörung derselben. Die Micellen quellen weiter, bis durch sehr große Konz. des Gelatinierungsmittels eine schwache osmot. Dehydratation stattfindet. (Cereal Chem. **10**. 298—312. Juli 1933. St. Paul, Minnesota, Univ. of Minnesota.) Haevecker.

E. Landt, *Über ein neues Eintauchrefraktometer von Zeiss.* Beschreibung des neuen Instrumentes (mit Goldbachscher Durchflußküvette), dessen Meßbereich von $n_D = 1{,}332$ bis $n_D = 1{,}374$ reicht u. das infolgedessen 26 g Zucker in 100 ccm enthaltende Zuckerlsgg. zu messen gestattet. Vf. vergleicht die mit dem neuen Instrument erhaltenen Werte mit denen von Schönrock u. Balcher u. kommt zu dem Resultat, daß bezüglich der refraktometr. W.-Best. von Rohzuckern die Brauchbarkeit des neuen Eintauchrefraktometers erwiesen ist. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83**. 692—716. Juli 1933.) Taegener.

O. Spengler, F. Tödt und **J. Wigand**, *Die Leitfähigkeit als Maß für die Zähigkeit von Zuckerfabriksprodukten.* Die Leitfähigkeit von Zuckerlsgg. hängt weitgehend von der Zähigkeit ab. Vff. führten mit 20-, 40- u. 60%igen, an KCl $^1/_{100}$-n. Zuckerlsgg. Leitfähigkeitsmessungen bei Tempp. von 10—90° aus. Es ergaben sich Vergleiche zwischen der Leitfähigkeits- u. Zähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Temp. u. dem Zuckergeh., da die Zähigkeiten unter diesen Versuchsbedingungen bekannt sind. Die Zähigkeit ändert sich stärker als die Leitfähigkeit; die Abweichungen zwischen Zähigkeit u. Leitfähigkeit steigen mit steigendem Zuckergeh. u. sinkenden Tempp. sehr stark an. Vff. erörtern die prakt. Bedeutung der erhaltenen Zahlen für die Unters. der Zähigkeit u. der Verkochbarkeit von Dicksäften. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83**. 685—91. Juli 1933.) Taegener.

International Patents Development Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Ralph W. Kerr**, Yonkers, und **Henry Berlin**, New York, *Behandlung des Einweich- und Quellwassers von der Stärkefabrikation* zwecks Verhinderung des Abscheidens von festen Stoffen beim Konzentrieren des W. Vor dem Eindampfen wird das W. mit frischem Mais etc. in Berührung gebracht, um sich mit Mikroorganismen anzureichern. Nach Zusatz von Kohlenhydraten wird das W. bei 110—130° F 24—48 Stdn. lang durchlüftet. Dabei werden insbesondere die l. Proteine durch Bakterien, wie Bacillus subtilis u. Milchsäurebakterien, gespalten oder hydrolysiert, wobei insbesondere Peptone

u. Aminosäuren entstehen. Daneben bilden sich Milchsäure, Buttersäure, Oxybuttersäure oder Bernsteinsäure. (**A. P. 1 918 812** vom 12/7. 1930, ausg. 18/7. 1933.) M. F. MÜ.

Stärke-Zuckerfabrik-Akt.-Ges. vorm. C. A. Koehlmann & Co., Frankfurt a. O. (Erfinder: **Otto Jungfer**), *Verfahren zur Herstellung von Zuckercouleur aus Stärke.* Unter Umgehung der Isolierung von *Traubenzucker* wird die Stärke zunächst in *Dextrin* überführt u. dieses in Ggw. von Ammoniak direkt karamelisiert. (**D. R. P. 582 039** Kl. 6 b vom 31/3. 1931, ausg. 7/8. 1933.) SCHINDLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Erwin Reimesch, *Ein neuer Gärungssaccharometer.* Ausführliche Beschreibung mit Abb. u. Hervorheben der Vorzüge eines neuen Gärungssaccharometers. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. **88**. 307—13. 30/6. 1933. Cluj [Klausenburg], Univ.) HESSE.

G. Issoglio, *Diastatische Kraft von Malz nach Pollak.* Zur Herst. der Stärkelsg. reibt man 5 g Arrowrootstärke mit 15 ccm W. an, gibt 150 ccm sd. W. zu u. erhitzt $^1/_2$ Stde. lang in sd. W.-Bade. Die Malzlsg. wird hergestellt durch Verrühren von 2 g Malz mit k. W. u. langsames Erwärmen im 100-ccm-Kolben auf 40—43°. Abkühlen, auffüllen u. durch trockenes Filter filtrieren. 20 g Filtrat = 0,4 g Malz versetzt man mit der Stärkelsg. u. erwärmt $^1/_2$ Stde. lang im W.-Bade auf 38—40°, schnell abkühlen, 3 ccm 10%ig. NaOH zugeben u. auffüllen auf 200 ccm. Wenn nötig filtrieren. Zur vereinfachten schnellen Best. verd. man in einem 100-ccm-Kolben je 20 ccm FEHLINGscher Lsg. I u. II auf 100 ccm. Je 5 ccm der Verd. gibt man in 9 Reagensgläser u. dazu 1,0—1,9 ccm der diastatisierten Fl., jedesmal um 0,1 ccm steigend. Die Gläser im sd. W.-Bade 5 Min. erhitzen u. beobachten, in welchem Glase zuerst Totalred. eingetreten ist. Zur exakten Kennzeichnung filtriert man durch Doppelfilter u. prüft das Filtrat mit Essigsäure u. Kaliumferrocyanid. Nichtauftreten von rotem Cu-Ferrocyanid zeigt vollständige Red., entsprechend Maltose aus 0,4 g Malz. Den Maltosewert u. Einheiten POLLAK entnimmt man folgender Tabelle:

Nr. des Glases	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diastatisierte Fl. . . ccm	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Maltose, gebildet durch 0,4 g Malz	2,96	2,81	2,46	2,28	2,11	1,98	1,85	1,75	1,64
Einheiten POLLAK	7400	7020	6150	5700	5270	4950	4625	4375	4100

Von den Einheiten POLLAK muß man die in 0,4 g Malz enthaltene Maltose abziehen. Zu ihrer Best. werden je 10 ccm FEHLINGscher Lsg. I u. II auf 100 ccm verd. u. je 5 ccm in 9 Reagensgläser gegeben, dazu 2—6 ccm der 2%ig. Malzlsg., jedesmal um 0,5 ccm steigend. Die Gläser werden 5 Min. lang im sd. W.-Bade erhitzt. Zur Berechnung dient das Glas, in welchem zuerst ein Nd. von CuO entsteht. Berechnung nach folgender Tabelle:

Nr. des Glases	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2%ig. Malzlsg. . . . ccm	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Maltose in 100 ccm Lsg. .	0,25	0,20	0,166	0,143	0,125	0,11	0,10	0,09	0,084
Maltose in 25 ccm Lsg. . .	0,05	0,04	0,03	0,028	0,025	0,022	0,02	0,018	0,0168
Abzuziehen sind Einheiten POLLAK	125	100	75	70	62	55	50	45	40

(Ind. chimica **8**. 702—03. Juni 1933.) GRIMME.

P. Berg und **S. Schmechel**, *Arsennachweis in Wein und Obstgetränken.* Zur Massenprüfung bewährte sich besonders das auf der GUTZEITschen Probe beruhende Verf. von SANGER-BLACK durch Einfachheit u. genügende Genauigkeit. Schäumen bei der H_2-Entw. wird durch Zugabe von A. verringert. Bei Vorliegen von As^V genügt Ggw. von wenig SO_2 zur Erzielung ebenso starker Rk. wie mit As^{III}. — Bei Mineralisierung mit $H_2SO_4 + HNO_3$ wurde öfters As-Abgabe aus dem Glase des Kolbens beobachtet. (Chemiker-Ztg. **57**. 262—63. 5/4. 1933. Hamburg, Hygien. Inst.) GROSZFELD.

J. J. J. Dingemans, *Erkennung von Gärungsessigen und Kunstessigen.* (Ann. Falsificat. Fraudes **26**. 346—48. Juni 1933. — C. **1933**. II. 295.) GROSZFELD.

Deutsche Hydrierwerke A.-G., Berlin, übert. von: **Stefan Bakonyi**, Dessau, *Bakteriengärverfahren ohne Zellvermehrung.* Durch Einhalten bestimmter Maischekonz. im Verhältnis zur Hefekonz. auf kontinuierlichem Wege gelingt es, die Vermehrung der Zellen zugunsten der Endproduktausbeuten hintanzuhalten. (**A. P. 1 920 735** vom 31/1. 1929, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 21/2. 1928.) SCHINDLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Alexander Izsak**, Central Park, New Jersey, und **Frank A. Mc Dermott**, Claymont, Delaware, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat, Äthylalkohol und anderen Produkten durch Gärung.* Die Gärung der gegebenenfalls sterilisierten *Zucker* enthaltenden Lsgg. wird mit *Hefepilzen* vorgenommen, die „proteoklast." *Enzyme* in dem sauren Medium entwickeln, wie z. B. die als wilde Hefen bekannten *Willia anomala, Mycoderma vini* u. *Mycoderma lactis. Brennereiabwässer* können mit verwendet werden. (**A. P. 1 866 568** vom 8/11. 1927, ausg. 12/7. 1932.) DONAT.

Frederik Charles Gerretsen, Groningen, Holland, *Biochemische Herstellung von Butylalkohol und Aceton.* Eine sterilisierte, aus bei der Kartoffelmehlherst. abfallender Kartoffelpülpe bereitete Maische, die vorher mit säurebindenden Stoffen, wie $CaCO_3$, in solchen Mengen unter Berücksichtigung ihres ursprünglichen p_H-Wertes, sowie ihres Geh. an puffernden Stoffen versetzt worden ist, daß sie nach der Säurebldg. während der Gärung einen p_H-Wert von ca. 4,7 aufweist, wird mit wirksamen Kulturen von Bakterien, z. B. der Art Bac. amylobacter Bredemann geimpft, u. bei 37,5° vergoren, wobei zwecks Konzentrierung der Maische weitere sterile, mehr als 4% vergärbare Trockensubstanz enthaltende Maische zugesetzt werden kann. (**A. P. 1 858 808** vom 20/10. 1930, ausg. 17/5. 1932. Holl. Prior. 16/4. 1928.) R. HERBST.

Distillers Co. Ltd. und **Henry Brougham Hutchinson**, Edinburgh, *Verfahren zur Herstellung von flüchtigen Fettsäuren, besonders Essigsäure, durch Vergärung von Zuckerlösungen mit thermophilen Bakterien.* Zuckerlsgg. aller Art werden anfänglich in sehr verdünntem Zustande (etwa 0,5—1%) mit thermophilen Bakterien vergoren, bis die gesamte Lsg. nur Säure enthält. Dann wird konzentriertere Zuckerlsg. in solchem Maße zulaufen gelassen, daß die Zuckerkonz. der Gärfl. konstant erhalten wird. (**Holl. P. 30 271** vom 25/9. 1930, ausg. 15/7. 1933. E. Prior. 30/9. 1929.) SCHINDLER.

Paper Mill Laboratories, Inc., übert. von: **Sidney D. Wells**, Quincy, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Milchsäure und anderen Produkten durch Gärung.* Die durch Kochen von pflanzlichem Fasermaterial wie *Stroh* mit einem milden alkal. Mittel wie Soda oder Na-Sulfit bis zum Erweichen aber nicht bis zur Breiform erhaltenen u. etwa durch Säuerung hydrolysierten u. darauf neutralisierten Lsgg. werden mit *Milchsäurebakterien* vergoren. Die flüchtigen Gärungsprodd. werden durch Dest. isoliert. (**A. P. 1 838 599** vom 26/7. 1928, ausg. 29/12. 1932.) DONAT.

„Libania" Droždářská Obchodni Společnost und **David Bloch, Akciova Droždarna a Lihovar dříve Singer & Hamburger, Rolnická Cukrovarne Společnost Akciova, Akciová Tuvarna na Droždi a Lih, Moravsko-Slezká Droždárna a Lihočistna, Akc. Spol., Spiritus-, Preßhefe- und Liqueur-Fabrik Schönpricsen vorm. Gebr. Eckelmann Ges. m. b. H., Hejčinský Cukrovar, Lihovar a Droždarná dř. Bratre A. & H. Mayu, Akc. Spol., Československa Továrna na Lih a Lisovane Droždi E. Pick, Josef Hanák, Lihovar a Droždárna, Spiritus- und Preßhefefabrik L. Bramsch, Ges. m. b. H.** und **Prva Slovenska, Tovarna na Lich a Droždie**, Tschechoslowakei, *Hefe.* Die Hefe wird in Nährlsgg. gezüchtet, die abwechselnd höherer oder niederer Konz. sind als die Lsg., aus der die Stammhefe herrührt. (**Tschechosl. P. 43 771** vom 1/7. 1920, ausg. 25/5. 1933. Dän. Prior. 5/7. 1919.) SCHÖNFELD.

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin (Erfinder: **Paul Kolbach**, Berlin-Wittenau), *Colorimetrisches Verfahren und Komparator zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in physiologischen Flüssigkeiten, insbesondere in Würze und Bier, unter Verwendung eines Puffers,* dad. gek., daß die Vergleichsfl. in der Weise hergestellt wird, daß Indicator u. Puffer direkt der zu untersuchenden physiol. Fl., insbesondere Würze u. Bier, zugegeben werden. Weitere Ansprüche geben Einzelheiten des Verf. u. des Komparators an. Für Würze u. Bier gelangt mit Vorteil Bernsteinsäurepuffer zur Verwendung. — Das Verf. geht von der bekannten Methode aus, bei der die zu untersuchende Lsg. mit einem Indicator versetzt u. mit Pufferlsgg. von bekanntem p_H verglichen wird, die denselben Indicator in gleicher Konz. enthalten. Diejenige Pufferlsg., in welcher der Indicator dieselbe Farbe annimmt wie in der Unters.-Lsg., ergibt das gesuchte p_H. Durch die Erfindung soll dieses Verf. auch für gefärbte Fll.

anwendbar gemacht werden, z. B. für Würze, Bier, Wein, Serum usw. (D. R. P. 582 029 Kl. 421 vom 21/2. 1932, ausg. 8/8. 1933.) Heinrichs.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

H. Ohler, *Etwas über Bombagen.* Biolog., bakteriolog. Bombagen entstehen durch Untersterilisierung, chem.-physikal. durch Säureangriff auf Sn unter Bldg. von H_2, Scheinbombagen durch Freiwerden adsorbierter Gase durch fehlerhafte k. Einfüllung der Dosen, Cellularbombagen durch Kälte oder Zellendehnung. (Chemiker-Ztg. **57**. 623. 9/8. 1933.) Groszfeld.

Quick Landis und **Charles N. Frey**, *Besprechung der Bedeutung einiger Fachausdrücke in der Getreidechemie.* (Cereal Chem. **10**. 330—46. Juli 1933. New York, The Fleischmann Laboratories, Standard Brands, Inc.) Haevecker.

W. F. Gericke, *Verschiedenheiten der Proteinqualität im Weizen, gezogen in wässerigen Kulturmedien.* Wird Weizen mit Volldüngung zum Wachstum gebracht u. während der Blütenbldg. u. Reife mit $Ca(NO_3)_2$-, KNO_3- u. $NaNO_3$-Lsgg. gedüngt, so ändern sich die Proteingehh. u. unabhängig davon bei verschiedenen Sorten in verschiedener Weise die Backresultate. (Cereal Chem. **10**. 347—59. Juli 1933. Berkeley, California, Univ. of California.) Haevecker.

N. F. Scarborough, *Gummizuckerwaren, Pastillen, Gallerten.* Prakt. Angaben für die Verwendung von Gelatine, Gummi arabicum, Hausenblase, Agar, Fruchtpülpe, Pektin u. Stärke bei diesen Süßwaren. (Food. Manuf. **8**. 259—60. Aug. 1933.) Gd.

A. C. Dahlberg und **J. C. Marquardt**, *Sterilisierung von Eiskremgefrierern.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1933**. II. 1105 ref. Arbeit. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. No. **628**. 18 Seiten. April 1933.) Groszfeld.

Martha Brüllau, *Trüffelwurst mit Rothäubchen (Tubiporus rufus Schff.).* Bericht über einen Verfälschungsfall. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 645—46. Juni 1933. Hamburg, Inst. f. angew. Botanik.) Groszfeld.

G. Büttner und **A. Miermeister**, *Über den Mangangehalt von Kuhmilch, Rindfleisch und einigen anderen Lebensmitteln.* Nach Verss. enthielten 100 g Berliner (westfäl.) Kuhmilch, je 5 Proben, 0,0058—0,0173 (0,008—0,029), 100 g Leitungswasser 0,040, Brunnenwasser aus Westfalen 0,144 u. 0,245, 100 g mageres Rindfleisch (5 Proben) 0—0,007, Himbeersaft 14,9, Kirschrohsaft 1,4, Preißelbeeren 12,8 mg Mn_2O_3. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 644—45. Juni 1933. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Lebensmittelchemie.) Groszfeld.

J. H. Hilton, **S. M. Hauge** und **J. W. Wilbur**, *Erhaltung des Vitamin-A-Gehaltes von Butter bei den Bedingungen der Winterfütterung.* Timotheeheu erzeugte Butter von niedrigem, gutes Alfalfa- u. Sojabohnenheu solche von hohem Vitamin-A-Geh. unter Erhaltung der n. Sommerwerte. Der Vitamin-A-Geh. der Butter reagiert nach den Verss. sehr rasch auf Änderungen im Vitamin-A-Geh. der Futterration der Kühe. (J. Dairy Sci. **16**. 355—61. Juli 1933. Lafayette, Indiania, Purdue-Univ.) Groszfeld.

P. Mazé, **P.-J. Mazé** und **R. Anxionnaz**, *Die Entwicklung der Käseindustrie. Einfluß der geregelten Milchsäuregärung auf die Käsequalität.* Nach Verss. mit aus verd. Milch bzw. Milch mit Zuckerzusatz bereiteten Käsen (Einzelheiten in Tabellen) sind die Grenzen der Säurebldg. nicht durch die Zuckerkonz., sondern vorwiegend durch die Konz. der Nährlsg. bestimmt. Das beste Gleichgewicht besteht bei n. Milch mit physiol. Mineralstoffzus. Durch richtige Einstellung des Säuregeh. des Bruchs gelingt leicht Erzielung feiner Käse mit Butteraroma u. -geschmack. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **112**. 423—25. 10/2. 1933.) Groszfeld.

W. C. Frazier, **L. A. Burkey**, **K. J. Matheson** und **P. D. Watson**, *Thermophile Streptokokken als Säurewecker für Schweizerkäse.* Bericht über vergleichende Verss. an 350 Käsepaaren mit Lactobacillus casei (I) bzw. L. casei + Streptococcus Thermophilus (II). Unter den meisten Bedingungen lieferten Säurewecker mit I + II die beste Käsequalität, ausgedrückt in Lochbldg., Textur u. Geschmack. Viele Käse mit II zeigten Neigung zum Steckenbleiben u. Glasigwerden (checking and glass). Käse mit Roh- oder Kesselmolkensäureweckern waren solchen mit Reinkulturen von II nicht überlegen. Verschiedene Stämme von II, isoliert aus Molken von Schweizerkäse, zeigten als Säurewecker verschiedene Wrkgg. in Käse. (J. Dairy Sci. **16**. 387—99. Juli 1933. U. S. Dep. of Agriculture.) Groszfeld.

Rolando Cultrera, *Über die Stickstoffsubstanzen des Parmesankäses.* Nach einer eingehenden Besprechung der Vorgänge bei der Käsebldg. u. -reifung nach dem vor-

liegenden Schrifttum berichtet Vf. über seine eigenen Verss. mit Parmesankäse. Hierbei wurde bestimmt im Originalprod. der Gesamt-N; zur Best. des l. N diente eine Anschwemmung von 40 g Käse mit W. von 40 bis 50°. Emulsion auf 1 Liter auffüllen, 15 Stdn. stehen lassen, Fett von der Oberfläche entfernen u. filtrieren. Im Filtrat wurden bestimmt: Gesamt-N nach Kjeldahl, NH_3-N durch Dest. mit MgO, Monaminosäure-N durch Ausfällen in schwefelsaurer Lsg. mit Phosphorwolframsäure u. Kjeldahlisieren des Filtrats, Diaminosäure-N + NH_3 durch Kjeldahlisieren des Nd. Es wurden so gefunden 7,1—8,25 (7,5)% Gesamt-N, 0,520—0,568 (0,537)% Gesamt-l.-N = 7,21% des Gesamt-N. Der l. N stieg in 1 Jahre auf 28,04%, im zweiten Jahre auf 40,1% u. im dritten Jahre auf 40,55%; NH_3-N wurde gefunden im frischen Käse 1,31% des Gesamt-N, nach 1 Jahre 2,68%, nach 2 Jahren 3,03%, nach 3 Jahren 4,61%, die entsprechenden Werte für Monaminosäure-N betrugen 4,31, 13,90, 21,88, 26,02%, für Diaminosäure-N 1,78, 11,96, 14,92 u. 10,31%. (Alle angegebenen Werte beziehen sich auf Trockensubstanz.) Es folgt, daß der Vorgang der Caseinauflsg. nach 2 Jahren Lagerzeit beendet ist, die Bldg. von Diaminosäuren in der gleichen Zeit, während die Bldg. von Monaminosäuren u. NH_3 auch noch im 3. Jahre erfolgt. — Künstliche Verdauungsverss. ergaben im frischen Käse 6,03%, nach 1 Jahre 2,51% des Gesamt-N unverdaulichen N. Dieser Geh. bleibt auch bei längerer Lagerzeit prakt. konstant. (Ind. ital. Conserve aliment. **8**. 201—17. Aug. 1933. Parma.) Grimme.

H. C. S. Snethlage, *Thermoelektrische Gefrierpunktsbestimmung mit einfachen Hilfsmitteln.* Beschreibung eines einfachen App., der Messungen bis auf etwa 0,001° genau gestattet. Über Einzelheiten vgl. Original. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 636—40. Juni 1933. Amsterdam, Nahrungsmitteluntersuchungsanst.) Groszfeld.

Charles G. Ferrari, *Spektrophotometrische Bestimmung des carotinoiden Pigmentgehaltes im Weizenmehl.* Es werden Mehlextrakte hergestellt in einer Mischung von 93 Vol.-Teilen Gasolin u. 7 Teilen absol. A. Die klar zentrifugierten Extrakte werden auf ihren Pigmentgeh. im Koenig-Martens-Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 453,8 mμ untersucht. Zur Beleuchtung dient eine Hg-Dampf-Lampe. (Cereal Chem. **10**. 277—86. Juli 1933. General Mills, Minneapolis, Minnesota.) Haevecker.

C. Roy Greenwood, *Milchuntersuchung.* Beschreibung der Fettbest. nach Gerber u. der Best. der Milchtrockenmasse mit dem Lactodensimeter. (Milk Ind. **14**. Nr. 2. 39—42. Aug. 1933.) Groszfeld.

Johann Em. Frangulis, *Verfahren zur Herstellung von Milchserum durch basisches Bleiacetat.* Zur raschen Herst. eines für die Milchunters. geeigneten Serums gießt man in einen 150—300 ccm fassenden Erlenmeyer 100 ccm Milch u. dazu ca. 5,5 ccm bas. Bleiacetatlsg. (600 g Bleiacetat + 200 g PbO mit 1000 ccm W. erwärmt, dazu nach Klärung allmählich 1900 ccm W. gegeben u. absitzen gelassen, D. der Lsg. 1,23—1,24). Dann wird einige Sekunden gerührt u. durch ein Faltenfilter filtriert. Das erhaltene klare Serum besitzt dieselben Konstanten — Refraktion bei 17,5° 38—40, $D.^{15}$ 1,026 bis 1,028 — wie das nach Ackermann gewonnene. (Praktika **8**. 20—22. Jan. 1933. [Orig. griech.; Ausz. dtsch.].) Hellriegel.

René Jallais und **Paul Amiot**, Frankreich, *Extrahieren von Zuckersaft* aus Obst, Früchten u. pflanzlichen Stoffen aller Art mit w. W. in einer Auslaugebatterie im Gegenstrom. Die Auslaugegefäße sind durch einen Siebboden unterteilt, auf dem das feste Gut liegt. Das w. W. rieselt von oben durch das Gut durch den Siebboden in die untere Sammelkammer u. wird von dort in die nächste Kammer gepumpt. (Zeichnung.) (**F. P. 746 320** vom 16/2. 1932, ausg. 26/5. 1933.) M. F. Müller.

Food Machinery Corp., San José, V. St. A., *Verfahren zum Trennen von frischen Hülsenfrüchten entsprechend dem Reifegrad mittels einer Salzlösung*, z. B. von unsortierten oder nach der Größe sortierten Erbsen, dad. gek., daß die Früchte vor dem Einbringen in die Salzlsg. in W. erwärmt oder vorgekocht werden. Hierdurch wird das Sortieren nach dem Reifegrad beschleunigt. (**D. R. P. 576 653** Kl. 45e vom 30/11. 1930, ausg. 15/5. 1933.) Gräger.

Eiji Satake, Japan, *Behandlung von Kaoliang.* Man taucht *Kaoliangkörner* in lauwarmes *W.*, bis die *Kleie* annähernd weich wird, nimmt die Körner dann heraus u. vermischt sie mit trockener Kleie von *Kaoliang* unter Umrühren, so daß jedes Korn mit der Kleie umhüllt ist. Die M. wird dann unter Entfernung der Kleie, Häute usw. zerkleinert. (**A. P. 1 911 534** vom 21/6. 1932, ausg. 30/5. 1933.) Schütz.

László Berczeller, Budapest, *Verfahren zum Behandeln von Sojabohnen.* Geschälte u. gequollene Sojabohnen werden mehrfach hintereinander mit Dampf behandelt u. anschließend getrocknet. Dem Dampf wird zweckmäßig Ammoniak zugesetzt, um Hitzekoagulation der Eiweißstoffe zu vermeiden. Die Behandlung wird bis zur völligen Beseitigung der unerwünschten Geruchs- u. Geschmacksstoffe fortgesetzt. (E. P. **393 146** vom 15/9. 1932, ausg. 22/6. 1933.) JÜLICHER.

Albert Van de Velde, Vade mecum voor chemisch en bacteriologisch onderzoek van lebensmiddelen. Antwerpen: De Nederlandsche Boekhandel 1933. (168 S.) 8°. 30 fr.

[russ.] Alexander Iwanowitsch Smirnow, Physiologisch-biochemische Grundlagen der Tabakrohmaterialbearbeitung. (Tabakkunde Band III). Krassnodar: Narkomsnab SSSR 1933. (XIV, 507 S.) 10 Rbl. 50 Kop.

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

Werner Schmalfuß, H. Werner und **A. Gehrke**, *Ketonigwerden gereinigter Fette.* In Fortsetzung der Unterss. über das Ketonigwerden reiner *Fettsäuren* durch Licht ohne O_2 wurde der Einfluß verschiedener Strahlenarten auf *Laurinsäuremethylester* verfolgt (vgl. C. **1933**. I. 4066). Die Geschwindigkeit der Ketonbldg. steigt unterhalb 300 mμ stark an u. fällt nach größeren Wellenlängen hin allmählich ab. Vom Tageslicht sind nur die kürzestwelligen Anteile wirksam. (Margarine-Ind. **26**. 101—02. 1/5. 1933. Hamburg, Univ.) SCHÖNFELD.

Hans Heller, *Zur Kenntnis des Leindotteröles.* (Vgl. H. A. BOEKENOOGEN, C. **1933**. I. 3816). Einige Leindottersaatproben einwandfreier Herkunft enthielten 32,8 bis 36,9% Öl der JZ. 127,0—149,7. Ölgeh. u. JZ. hängen also stark vom Standort der Pflanzen ab. Die höchste JZ. hatte eine russ. Saat. (Angew. Chem. **46**. 441—42. 1/7. 1933. Magdeburg.) SCHÖNFELD.

Gaetano Vita und **Lorenzo Bracaloni**, *Physikalisch-chemische Eigenschaften des Eieröles unter besonderer Berücksichtigung der Löslichkeit in Äthylalkohol.* Ein schon ziemlich reines, nur noch Spuren von Lecithin u. Lutein enthaltendes Eieröl wurde 3-mal mit A. (95%) ausgezogen, von dessen letzten Anteilen bei 70—80° befreit u. filtriert: orangegelbe, am Licht sich langsam entfärbende Fl., $D.^{15}$ (WESTPHAL) 0,918, F. 16—18°, E. 16—17°, Fettsäuren: feste, weiße M., F. 36—38°, E. 33—35°; Wärmegrad des Öles im Thermooleometer von TORTELLI 67,0°. Lichtbrechung im ZEISS-Butyrometer bei 25° 60,2°, VZ. 199,5—200,5, JZ. (relativ) 69,8—70,3. Eine Einspritzung von 2 ccm des bei 100° sterilisierten Eieröles mit oder ohne 20% Campher unter die Haut war schmerzlos u. wurde leicht absorbiert. Je 100 ccm A. (60%) lösen bei —4° 0,016, bei 15° 0,014, bei 37° 0,038, A. (99%) 0,78 bzw. 1,63 u. 3,24 g des Öles. Tabellar. u. graph. Wiedergabe im Original. (J. Pharmac. Chim. [8] **18**. (125). 104—08. 1/8. 1933. Florenz, Chem.-pharm. Militär-Inst.) DEGNER.

Josef Grosser, *Freies Alkali in Kernseifen.* Die schädlichen Wrkgg. geringer Mengen freien Alkalis auf Gewebe usw. scheinen Vf. nicht genügend bewiesen zu sein. (Československý Mydlář a Voňavkář **11**. 50—52. 1/4. 1933.) SCHÖNFELD.

Th. Ruemele, *Enzymatische Seifenwirkung.* Krit. Besprechung der Burnus-Waschmittel. (Seifensieder-Ztg. **60**. 471—72. 5/7. 1933.) SCHÖNFELD.

M. S. Golombik, D. S. Lew und **N. N. Petin**, *Über die Rolle der chemischen Natur von Elektrolyten bei der Änderung der Oberflächenkräfte an den Grenzen Metall-Mineralöl-wässerige Salzlösung.* I. *Die chemische Entfettung des Eisens.* Es wurde die entfettende Wrkg. wss. Elektrolytlsg. auf Eisenfabrikate in Abhängigkeit von der Konz., der Temp. u. der Entfettungszeit im Laboratorium u. in techn. Betrieben untersucht. Die stärkste entfettende Wrkg. zeigten die wss. Lsgg. von Gemischen phosphorsaurer Salze (Na_3PO_4, Na_2HPO_4, $NaNH_4HPO_4$) mit NaOH oder Wasserglas. Für die untersuchten Lsgg. konnte ein vollständiger Parallelismus zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung an der Grenze wss. Lsgg.-Mineralöl u. der entfettenden Wrkg. nicht beobachtet werden. Eine Erhöhung der Konz. der entfettenden Lsgg. sowie die Temp.-Erhöhung u. eine mechan. Vermischung beschleunigen den Entfettungsprozeß, wodurch auch eine Entfettung von schwer zu bearbeitenden Gegenständen erzielt werden kann. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 880—88. 1932. Moskau, Chem. Forsch.-Inst., Lab. für anorgan. u. physikal. Chem. u. Emailtechn. Lab. des „Elektrosowjet"-Werkes.) KLEV.

H. Trump, *Analyse zweier Reinigungsmittel für verstopfte Ausgüsse.* Die Prodd.

bestanden aus NaOH, Soda, Al-Spänen, W. u. geringen Salzmengen. (Seifensieder-Ztg. **60**. 317—18. 3/5. 1933.) Schönfeld.

E. Götte, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Waschwirkung.* I. Es wird ein Verf. zur quantitativen Messung der Waschwrkg. angegeben: Baumwollgewebe, die in einer besonderen Behandlung mit Standardanschmutzung versehen sind, werden in wss. Flotten ohne Netzmittel bei Anwesenheit von Puffergemischen (p_H = 1,0—12,6) gewaschen, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht des Schmutzes zwischen Waschflotte u. Faser eingestellt hat. Die Schwärzungen der dann noch verbleibenden Anschmutzungen werden in einem Stufenphotometer bestimmt u. in der Bezugskurve gegen die entsprechenden p_H-Werte aufgetragen. Um nun den Waschwert eines Waschmittels festzulegen, wird diese Behandlung unter sonst gleichen Bedingungen mit 1 g Waschmittel pro l, dem Mengenoptimum, vorgenommen u. von dem Logarithmus der so erhaltenen Waschwrkg. der des entsprechenden Wertes aus der Bezugskurve in Abzug gebracht. An einem Beispiel, Natriumstearat, wird in Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren bestätigt, daß die maximale Waschwrkg. bei p_H = 10,7 erreicht wird. Es zeigt sich ferner, daß erst von p_H = 7,0 an aufwärts eine zusätzliche Waschwrkg. durch Seife eintritt. Die Waschwrkg. einer absol. neutralen Flotte wird also durch Zusatz von Seife nicht erhöht, wenn durch Pufferung die neutrale Rk. der Flotte aufrecht erhalten bleibt. (Kolloid-Z. **64**. 222—27. Aug. 1933. Chemnitz, Wiss. Lab. d. H. Th. Böhme A.-G.) Rogowski.

N. V. Chemische Fabriek „Servo" und **Meindert Danius Rozenbroek**, Delden, *Sulfonieren von höheren Fettsäuren und ihren Derivaten.* Es handelt sich um den Teil des F. P. 688637 (C. **1931**. I. 180), in dem beim Sulfonieren organ. Oxysulfonsäuren bzw. ihre Derivv., z. B. Isoäthionsäure, Äthionsäure, Carbylsulfat, der Schwefelsäure als Hilfsstoffe zugesetzt werden. (**Holl. P. 30 316** vom 22/1. 1929, ausg. 15/7. 1933.) Van der Werth.

Oskar Musil, Tovarna Kožišin a tkanin, Prag, *Reinigen von Pelzen und Geweben.* Die Gewebe werden unter Zusatz von Spänen u. dgl. in einer rotierenden Trommel mit Dämpfen nicht brennbarer Lösungsmm., wie CCl_4, Naphthalinhydrat u. dgl., behandelt. (**Tschechosl. P. 42 769** vom 1/8. 1930, ausg. 25/2. 1933.) Schönfeld.

Harpic Mfg. Co. Ltd., London, *Reinigungsmittel für Aborte o. dgl.* Es besteht aus einer innigen Mischung von gepulvertem $NaHSO_4$ mit gepulvertem wasserfreiem, getrocknetem oder geröstetem Na_2SO_4. — Als Mischungsverhältnis wird angegeben: 50—80 Teile $NaHSO_4$ u. 50—20 Teile Na_2SO_4. Gegebenenfalls können noch folgende wasserlösliche anorgan. Metallsulfate zugesetzt werden: Al-Sulfat, Ferrosulfat, Co-Sulfat, Ni-Sulfat, Be-Sulfat, Li-Sulfat, Mg-Sulfat, K-Sulfat, Mn-Sulfat, Rb-Sulfat, U-Sulfat, Cr-Sulfat, K-Cr-Sulfat, Al-K-Sulfat, Al-Na-Sulfat. Der Zusatz dieser Sulfate beträgt etwa 5—10%. (Hierzu vgl. E. P. 362363; C. **1932**. I. 1864.) (**N. P. 49 961** vom 5/8. 1929, ausg. 28/12. 1931.) Drews.

Humbert Bizzoni und **Philip Lent**, New York, *Entfernung von Ansätzen, Öl u. dgl. von Wasserbehältern*, wie Warmwasserbereitern oder Automobilkühlern, durch Zusatz eines nicht brennbaren Öllösungsm. von größerer Dichte als W., das nicht in W. l. ist, z. B. *Trichloräthylen*, u. von Na_2O_2, welches die Ansätze löst resp. angreift. Darauf wird K_2CO_3 in solcher Menge zugegeben, daß die Dichte der wss. Lsg. so hoch wird, daß das Öllösungsm. hochsteigt u. das an den Wandungen haftende Öl aufzunehmen vermag. Darauf wird soviel W. zugesetzt, daß das Lösungsm. wieder niedersinkt u. am Boden des Gefäßes abgezogen werden kann. (**A. P. 1 917 489** vom 11/4. 1930, ausg. 11/7. 1933.) M. F. Müller.

American Chemical Paint Co., übert. von: **Alfred Douty**, U. S. A., *Reinigungsmittel für Metalle, insbesondere Automobilbleche.* Sind die Bleche öl- u. schmutzfrei, so genügt eine Lsg. von 9 Gallonen H_3AsO_4 (70%ig) in 32 Gallonen W. Verschmutzte Bleche werden mit folgender Fl. behandelt: 32 Gallonen W., 9 Gallonen H_3AsO_4 (70%ig), 30 Gallonen denaturierter Alkohol, 15 Gallonen Butylalkohol u. 250 amerikan. Pfunde kolloidaler Ton. (**A. P. 1 920 744** vom 12/3. 1930, ausg. 1/8. 1933.) Brauns.

Chemische Fabrik Richard Mend, Liberica, *Flüssiges Metallputzmittel*, bestehend aus $CHCl_3$, einem Poliermittel, Paraffin u. Harz. In 80 Teilen $CHCl_3$ werden 6 Teile Karnaubawachs u. 1 Teil Harz gel. Zu dieser Lsg. gibt man ein Gemisch von 50 Teilen Bzn., 10 Teilen Olein u. 100 Teilen Schlämmkreide, hierauf wird unter Zusatz von 15 Teilen NH_3 verseift. (**Tschechosl. P. 39 886** vom 28/6. 1929, ausg. 25/5. 1932.) Schönfeld.

[russ.] T. P. Owsjannikow und N. T. Kamardin, Die Praxis der Seifensiederei. Moskau: Gos. isd. leg. prom. 1933. (II, 81 S.) 1 Rbl. 70 Kop.

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

Gordon D. Pratt, *Das Bleichen von Seide und Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd.* Rezepte. (Canad. Text. J. **50**. Nr. 16. 25—26. 11/8. 1933.) FRIEDEMANN.

W. Fehre, *Die Bleiche von Strohgeflechten jeder Herkunft.* Im wesentlichen inhaltgleich mit der C. **1933**. I. 3819 ref. Arbeit. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **11**. 577—81. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Einige industrielle Bleichmethoden für verschiedene Spezial-Materialien.* (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **11**. 581—87. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

J. Nüßlein, *Über Nekal.* Auf die Wichtigkeit des D. R. P. 336558 (C. **1921**. IV. 284) wird hingewiesen. (Melliands Textilber. **14**. 357. Juli 1933.) SÜVERN.

H. Stenger, *Neues Verfahren zur Befeuchtung von Textilgeweben.* Beschreibung einer *Naturfeuchthänge*-Maschine (Hersteller: M. RUDOLF JAHR, Gera), bei der eine natürliche Befeuchtung der Gewebe erreicht wird, indem sie, in Falten hängend u. ohne Verwendung von Dampf oder W.-Staub, an feuchten Bändern vorbeigeführt werden. (Z. ges. Textilind. **36**. 433—35. 23/8. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Die Behandlung der Ramiefasern.* Eigg. u. chem. u. biol. Verff. zur Isolierung der *Ramie* werden beschrieben. (G. Chimici **27**. 268—270. Juli 1933.) HELLRIEGEL.

W. V. Torrey und **E. Sutermeister**, *Kurze Studie über einige alte Papiere.* (Zellstoff u. Papier **13**. 429—30. Sept. 1933. — C. **1933**. II. 1114.) FRIEDEMANN.

Eckstein, *Insekten als Zerstörer von Papier.* Beschreibung der Lebensweise u. Wrkg. von *Holzwespen* u. *Silberfischchen*. (Papier-Ztg. **58**. 1153—54. 26/8. 1933.) GRI.

Emil Richter, *Latex in der Papier- und Pappenfabrikation.* Prakt. Ratschläge für das Leimen von Papierhalbstoffen mit *Latex*: um 100 kg Papier in der Bütte nachzuleimen, werden z. B. 3 l *Malayalatex* in 60 l W. zugesetzt, wonach man Alaun zugibt u. zwar auf 1% Latex 3% Alaun. Der Latex verbessert Glätte u. Festigkeit des Papiers u. befördert die Zurückhaltung der Füllstoffe. (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 595 bis 596. 26/8. 1933.) FRIEDEMANN.

L. G. Lawrie und **J. G. Evans**, *Ein neues Abziehmittel für gefärbte Lumpen.* Vff. beschreiben das Abziehen echtfarbiger Lumpen unter Mitverwendung eines neuen, nicht näher definierten Mittels „*Decamine*", das weder reduzierend, noch oxydierend wirkt, sondern durch Bldg. einer l. Verb. mit dem reduzierten Farbstoff u. durch kräftige Emulgierung der gel. Stoffe. „*Decamine*" wird kochend, aber ohne Druck, angewandt, wodurch die bei der üblichen Druckabkochung mit NaOH leicht eintretende Faserschwächung vermieden wird. Vff. geben eine Reihe von Rezepten an, bei denen z. B. mit 2% *Decamine*, 4% NaOH u. 4% Hydrosulfit gute Entfärbung erzielt wird; evtl. kann die Weiße noch durch milde Nachchlorung verbessert werden. Bei einigen Verss. erwies sich auch die Beifügung von *Formosul* oder des neuen Reinigungsmittels „*Lissapol A*" als vorteilhaft. Weitere Verss., die sich auf Küpen-, Azo- u. Türkischrotfarbstoffe erstreckten, zeigten, daß die Behandlung mit „*Decamine*" ohne Druck allen anderen Abziehmethoden weit überlegen ist u. sich selbst bei tiefen Ausfärbungen echtester Farbstoffe bewährt. (Wld. Paper Trade Rev. **99**. 1731—34. 1768—73. Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **86**. Trans. 142—44. 154—56. 1933.) FRIEDEMANN.

H. Gordon Mc Neil, *Färberei in einer Feinpapierfabrik.* Färben feiner Schreibpapiere mit Küpen-, sauren u. direkten Farbstoffen; Winke für Anwendung u. Abmusterung der Farbstoffe. (Pulp Paper Mag. Canada **34**. 407—09. Juni 1933.) FRIEDE.

A. Vanderstichel, *Einzelheiten über basische Farbstoffe*: *Auramin.* Ausführliche Schilderung der Anwendung bas. Farbstoffe in der Papierfärberei, insbesondere des *Auramins*. Vorteile der bas. Farbstoffe: Ausgiebigkeit, Klarheit u. farblose Abwässer, Nachteile: geringe Licht- u. Säureechtheit, mäßige Chlor- u. Alkaliechtheit. Verschieden starkes Aufziehen auf gebleichtem Zellstoff einerseits, auf Holzschliff u. ungebleichtem Zellstoff andererseits. (Papeterie **55**. 625—30. 25/6. 1933.) FRIEDE.

Erik Hägglund, *Neue Richtlinien bei der Zellstoffkochung.* Betrachtung der Zellstoffkocherei unter dem Gesichtspunkt der Kraft- u. Wärmewirtschaft. *Laugenzwangszirkulation* nach MORTERUD, BROBECK u. NORDISKE ARMATURFABRIKERNA (NAF) u. SCHAUFFELBERGER. Anwendung des MORTERUD- u. des SCHAUFFEL-

BERGER-Verf. auf die Natron- u. Sulfatkocherei. (Papier-Ztg. **58**. 1126—29. 23/8. 1933.) FRIEDEMANN.

Erik Hägglund, *Über Lignosulfonsäure und den chemischen Mechanismus beim Sulfitzellstoff-Kochprozeß.* Ident. mit der C. **1933**. I. 3822 ref. Arbeit. (Zellstoff u. Papier **13**. 261—65. Juni 1933.) HELLRIEGEL.

Otto Kress und **Edward H. Voigtman**, *Studie über die Faktoren, welche die Chlorierung von Mitscherlich-Zellstoff beeinflussen.* Vorbleiche von Zellstoff mit gasförmigem Cl_2; Geschichte der Chlorgasbleiche, Arbeiten von DE VAINS, OPFERMANN u. RAUCHBERG (C. **1932**. I. 2656), die heutigen *Chlorinatoren*. Problemstellung: Einfluß von Zeit, Temp., Stoffdichte u. Chemikalienmenge je Einheit Stoff bei der Chlorbehandlung. Isolation von Lignin u. dessen Verh. gegen Chlor in CCl_4 u. in W. Steigende Stoffdichten, von 3—85% geben wenig erhöhte Cu-Zahl, aber fallende Viscosität; Stoffdichten von z. B. 40% gestatten Chlorierung in 2 Min. gegen 40 bei 3%. Die Zeit hat keinerlei Einfluß: die Chlorung darf 5 Min. bis $1^1/_2$ Stdn. dauern. Erhöhte Temp. des Cl_2 änderte die Eigg. des Stoffes nicht, höhere Stofftemp. verursacht niedere Viscosität u. höhere Bleichbarkeit. Die bei dem Prozeß gebildete HCl spielt bei dem Abbau der Cellulose keine Rolle, man muß vielmehr eine, bei höheren Tempp. stärkere, Oxydation annehmen. Vff. konnten durch potentiometr. Messungen klar zeigen, daß die Zellstoffchlorung unter n. Tempp. eine Substitutionsrk. ist u. daß auf 1 Mol. Cl_2 1 Mol. HCl gebildet wird; die Titration mit Phenolphthalein gibt viel zu hohe Werte. Rund 15% des angewandten Chlors fanden sich als in saurer Lsg. unl. Ligninadditionsprodd.; beim Waschen mit Alkali verschwanden sie fast völlig. Was die Chlormenge angeht, so erwiesen sich 50% des Gesamtbedarfs als günstig: darüber sinkt die Viscosität erheblich ab. Auch die Abnahme von Lignin u. Methoxylzahl wird bei über 50% unerheblich. Die α-Cellulose erfährt bei der Chlorbehandlung nach Vff. eine Abnahme von 2,28%, der eine Zunahme der β- u. γ-Cellulose von 1,51% gegenübersteht. Die Isolation der Lignine wurde nach FREUDENBERG mit CuO-Ammoniak, nach WILLSTÄTTER mit rauchender HCl u. mit 72%ig. H_2SO_4 ausgeführt. Das in CCl_4 gechlorte Lignin war in W. u. HCl unl., in 5%ig. KOH wenig l., das in W. chlorierte Lignin war in HCl unl., in W. etwas, in KOH völlig l. — Ligninsulfosäure aus Ablauge verhielt sich wie das in W. chlorierte Prod. (Paper Trade J. **97**. Nr. 7. 29—44. 17/8. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Das Mahlen von Nitrierstoff und die zweckmäßigsten Holländerbauarten.* (Nitrocellulose **4**. 119—22. Juli 1933.) H. SCHMIDT.

A. Rheiner, *Über die schwach acetylierten Cellulosefasern.* I. An Hand der Patent- u. Zeitschriftenliteratur wird die Herst. wenig acetylierter, techn. brauchbarer, Fäden beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **11**. 567—77. 1933.) FRIEDEMANN.

Helmut Hoffmann, *Weniger bekannte Anwendungen der Viscose.* Verwendung der *Viscose* zu Appreturen, zum Überziehen von Früchten nach dem *Cellacoteverf.* von BRAWLEY, Californien, zur Herst. von *Wursthäuten* (WISKING CORP., Chikago), zu *künstlichen Schwämmen* (I. G.), zu *Celluloseschaum* u. zu Kunstmassen. (Zellstoff u. Papier **13**. 438—39. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

Felix Fritz, *Neue Bindemittel für die Linoleum- und Wachstuchbereitung.* In Frage kommen die durch Hochhydrierung aus stark trocknenden Ölen gewonnenen Fettalkohole, welche mit Kolophonium verestert werden. (Seifensieder-Ztg. **60**. 620. 23/8. 1933. Eltville a. Rh.) GRIMME.

Giovanni Tagliani, *Färberische Bestimmung der Kunstfasern in Mischgeweben mit Baumwolle.* Der Prüfung unterworfen wurden Gewebe, die neben *Baumwolle* von verschiedenem Reinheitsgrad *Viscoseseide*, *Kupferseide*, *Acetatseide* u. verseifte Acetatseide enthielten. Von den angewandten Farbstoffen bzw. Farbstoffmischungen lieferten folgende Farbstofflsgg. die besten Kontraste: 1% Rhodamin B, 1 u. 2% Sonnengelb 2R, 1% Chloraminlichtviolett 2R, 1% Chloraminlichtblau 2GL, 2% Säureviolett 4BNS, 0,25% Brillantgrün T, 0,25% Azurblau G. Außerdem wurden sehr gute Ergebnisse mit folgenden Mischungen erzielt: 0,5% Delphinbrillantblau B, 1% Rhodamin B, 2% Artisildirektgelb 3GP; — 1% Rhodamin B, 1% Artisildirektgelb 3GP, 0,3% Artisildirektblau GP, 0,5% Sonnengelb 2R, 0,5% Säureviolett 4BNS; — 1% Artisildirektgelb 3GP, 1% Chloraminlichtviolett 2R, 0,25% Azurblau G; — 0,5% Delphinbrillantblau B, 1% Rhodamin B, 1% Azogelb G; — 0,25% Azurblau G, 1% Chloraminlichtviolett 2R, 1% Azogelb G. Die angegebenen Lsgg. sollen dem Färber gestatten, selbst die für die Identifizierung von Geweben unbekannter Zus.

erforderlichen Reagentien zusammenzustellen. Die erhaltenen Farbtöne sind tabellar. wiedergegeben. (Bull. int. Föderat. text.-chem. kolorist. Ver. Heft **1**. 35—43. 1932. Basel.) Hellriegel.

Carl G. Schwalbe und **Willibald Ender**, *Meßgeräte zur Bestimmung des „Arbeitens" von Holz.* In Ergänzung der C. **1932**. II. 1389 ref. Arbeit der Vff. werden App. beschrieben, mit denen es möglich ist, das Quellen u. Schwinden von Holz zu messen u. in Kurven aufzuzeichnen. Hersteller der App. Paul Bunge, Hamburg. (Sperrholz **5**. 121—24. Aug. 1933.) Friedemann.

Sigurd Samuelsen und **Erik Stephansen**, *Stäuben von Druckpapier.* Beschreibung einer Methode samt App. zur Best. des Stäubens von Druckpapier. (Papir-Journalen **21**. 97—99. 30/6. 1933. Oslo, Papirindustriens Forskningsinstitutt.) Hellriegel.

W. Brecht und **E. Helmer**, *Die Bestimmung der Wolle in wollhaltigen Papieren auf chemischem Wege.* Erwägung der theoret. Möglichkeiten, nach denen wollhaltige Papiere durch Weglösen der tier. oder aber der Pflanzenfaser analysiert werden können. Gegenüber der neueren Methode nach Heermann, bei der die Pflanzenfaser mit H_2SO_4 zerstört wird, haben die alkal. Methoden den Vorzug der größeren Einfachheit. Soll dabei keine Baumwolle gel. werden, so sind Konzz. über 5% u. Kochzeiten über 10 Min. zu vermeiden. Verss. mit Halbwolle zeigten, daß der NaOH-Geh. höchstens bis auf 2% herabgesetzt werden darf. Viel schwieriger als bei Wolle-Baumwollgemischen liegen die Verhältnisse bei Wollpapieren infolge der starken Löslichkeit der Papierfasern in Alkali. Vff. zeigen die starken Schwankungen der Löslichkeit, je nach Faserart, in einer Tabelle nach Edlich (Diplomarbeit 1930) u. einer solchen nach Schulze (C. **1929**. II. 673). Sie kommen zu dem Schluß, daß befriedigende Resultate erhalten werden, wenn die erhaltenen Analysenwerte durch Korrekturzahlen, wie sie Schulze für die Papierfasern ermittelte, verbessert werden. Exakte Analysen sind infolge der Löslichkeit der Papierfaserstoffe in NaOH nicht möglich; alkoh. NaOH löst Wolle schlecht, hingegen verhält sich Na_2S günstiger zu Pflanzenfaser als NaOH. Die saure Methode mit 80%ig. H_2SO_4 nach Heermann gibt bessere Resultate als die alkal.; die Wolle zeigt eine Gewichtszunahme von höchstens 2%. Schwierig ist Schliff zu entfernen, der mindestens 6% Rückstand hinterläßt. Weiter kann zur Ermittlung des Wollgeh. der N nach Kjeldahl bestimmt werden (vgl. Original). Die Cellulose- u. Fremdstoffe haben N-Gehh. von 0,1—0,28%, auch der N-Geh. der Farbstoffe bei gefärbten Papieren ist zu vernachlässigen. Die Resultate der Kjeldahl-Methode sind der sauren Methode bei schliffreien Papieren gleich, bei schliffhaltigen überlegen. Tier. geleimte Papiere eignen sich nicht für das Kjeldahl-Verf. — Das alkal. Schnellverf. ist nur zulässig, wenn ein Fehler bis zu 3% in Kauf genommen werden kann. (Zellstoff u. Papier **13**. 331—35. 386—89. Aug. 1933.) Friedemann.

F. A. Simmonds, **P. S. Billington** und **P. K. Baird**, *Vorschlag für Methoden der Schmutzauszählung in Zellstoff und Papier.* Kritik der vorhandenen Methoden u. Vorschlag einer kombinierten Methode; Richtlinien für Auszählung u. Klassierung der Schmutzpartikel. (Paper Trade J. **97**. Nr. 4. 40—42. 27/7. 1933.) Friedemann.

James d'A. Clark, *Methode zur Schätzung des Schmutzes in Zellstoff und Papier.* Inhaltgleich mit der C. **1933**. I. 3145 ref. Arbeit. (Paper Trade J. **96**. Nr. 26. 27—28. 29/6. 1933.) Friedemann.

W. M. Osborne, *Der Schmutzgehalt der Hackspäne.* Kurze Schilderung der Prüfung von Zellstoffpappen auf Schmutzteilchen; Anteil der Hackspäne an diesem Schmutz; Vorschläge zur qualitativen u. quantitativen Best. dieser Verunreinigungen. (Paper Trade J. **97**. Nr. 1. 40. 6/7. 1933.) Friedemann.

Ichirō Sakurada, *Der Reaktionsverlauf bei der Jodzahlbestimmung von Cellulosepräparaten.* Unter Benutzung der Daten von Bergmann u. Machemer (C. **1930**. I. 1922) u. von Hess, Dziengel u. Maass (C. **1930**. II. 2513) wird festgestellt, daß der Rk.-Verlauf bei der *Jodzahl*best. durch die Gleichung: $x = k \cdot z^m$ (x = Jodzahl, z = Zeit, k u. m Konstanten) darstellbar ist. Auch bei fünfzigmal längerer Rk.-Dauer, als Bergmann u. Machemer vorschlagen, ist noch kein horizontales Stück der log x- log z-Kurve erkennbar, d. h. die Rk. ist nach 16 Stdn. noch nicht beendet. Die Jodzahlbest. ist daher zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten ungeeignet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 279B—80B. Mai 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: deutsch].) Krüger.

Ichirō Sakurada, *Über die Kinetik der Acetylierung von Cellulosefasern.* III. Mitt. (II. vgl. C. **1933**. I. 1542.) (Vgl. vorst. Ref.) Die Daten von Hess, Trogus u. Schön (C. **1932**. I. 1224) über den Verlauf der Acetylierung von Cellulose in Ggw. von Sulfo-

essigsäure oder K-Acetat lassen sich ebenfalls durch die Gleichung: $x = k \cdot z^n$ (x = umgesetzte OH-Gruppen pro 100 Mol. $C_6H_{10}O_5$) gut wiedergeben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 280B—82B. Mai 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: deutsch].) Krüger.

N. W. Coster, *Viscositätsbestimmungen von Zellstoff.* Vf. prüfte Zellstoffe auf ihre Viscosität unter Benutzung der Methode der American Chemical Society (3% Cu, 16,5% NH_3 u. 2,5% Cellulose). Er fand, daß durch die Viscosität auch bei hohem α-Geh. ein gewisser Abbau festgestellt werden kann. *Zweistufenbleiche* gibt höhere Viscosität als *Einstufenbleiche*, so daß z. B. alkal. Einstufenbleiche keine höhere Viscosität gibt als neutrale Zweistufenbleiche, obgleich alkal. Bleichen die Viscosität erhöht. Die Art der Chlorzuteilung bei der Zweistufenbleiche beeinflußt die physikal. Daten nicht, wohl aber die Viscosität: Hauptzugabe in der ersten Stufe erhöht die Viscosität. (Zellstoff u. Papier **13**. 436—37. Sept. 1933.) Friedemann.

R. Lassé, *Mikroskopische Untersuchung mattierter Kunstseide.* Durch Öl mattierte Kunstseide läßt sich durch Färben des Ölfilms mit einer alkoh. Lsg. von Sudan III u. Glycerin erkennen. Die Verwendung der Zeiss-Punktlichtlampe, des Zeiss-Epispiegels u. eines zweiseitig verwendbaren Spezialobjektträgers wird empfohlen. $BaSO_4$, das nicht in der Faser erzeugt ist, kann durch W. abgeschwemmt werden. Das Veraschen der zu untersuchenden Gewebe nimmt man, um das Rollen zu vermeiden, zwischen Fe-Drahtnetzen vor. Mkr. Bilder von Mattierungen. (Melliands Textilber. **14**. 185—87. 309—11. 358—59. Juli 1933.) Süvern.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandlungsmittel für Textilstoffe.* Zum Ausrüsten, Schlichten, Imprägnieren, sowie als Dispergier-, Emulgier- u. Stabilisierungsmittel für Textilbehandlungsbäder eignen sich wasserlösliche amorphe Derivv. von *Polycarbonsäuren* der *Acrylsäurereihe*, einschließlich der komplexen Polymerisationsprodd., die man durch gleichzeitige Kondensation u. Polymerisation polymerisierbarer *Vinylverbb.* mit *Acrylsäuren* u./oder solchen *aliphat. Dicarbonsäuren* erhält, bei denen mindestens ein doppelt gebundenes C-Atom mit einer COOH-Gruppe verbunden ist. Zum Ausrüsten von Baumwolle, Wolle u. Kunstseide eignet sich z. B. eine Lsg. des Na-Salzes eines durch Polymerisation von *Styrol* mit *Maleinsäureanhydrid* erhaltenen Prod. (**E. P. 371 041** vom 14/11. 1930, ausg. 12/5. 1932.) Beiersd.

K. Ohashi, Osaka, und **M. Inaba**, Kobe (Erfinder: **K. Ohashi**, Osaka), *Herstellung von wasserdichtem Stoff.* Leinen- oder Baumwollgewebe wird mit einer konz. wss. Cu-NH_3-Lsg., die Cellulose zu lösen vermag, imprägniert, getrocknet, mit einer Wachs enthaltenden, konz. wss. Seifenlsg. getränkt u. dann mit der wss. Lsg. eines Cu-Salzes einer organ. Säure behandelt. Man erhält so einen gegen Fäulnis u. Lagern beständigen, tief grünen wasserdichten Stoff. (**Japan. P. 101 385** vom 29/1. 1932, ausg. 21/7. 1933.) Buchert.

Maria Germscheidt, Oberhausen, Rhld., und **Wilhelm Knechten**, Duisburg-Meiderich, *Verfahren zum Waschen und gleichzeitigen Präparieren von Maschenwaren*, 1. dad. gek., daß eine Mischung aus einer alkoh. Lsg. gehärteter *Harze* aus *Pflanzenstoffen*, einer wss. *Gelatinelsg.* u. einer *Seifenlsg.* zur Anwendung kommt. — 2. dad. gek., daß der Mischung *Alaun* o. dgl. zugesetzt wird. (**D. R. P. 579 304** Kl. 8k vom 16/6. 1931, ausg. 23/6. 1933.) Beiersdorf.

Alfred Siméon Rouch, Frankreich, *Verfahren zum Härten der Oberflächen von Spitzen, Fäden, Seidengeweben, Korbwaren usw.* Die Gegenstände werden mit einer Mischung von A., Harz, Zucker, Lack u. Farbe überzogen. (**F. P. 748 311** vom 5/12. 1932, ausg. 1/7. 1933.) Brauns.

Otto Mezger, Stuttgart, *Verfahren zum Schutz von Wolle und Wollgeweben gegen Insektenfraß*, dad. gek., daß man deren Fasern durch Behandeln mit Lsgg. von Kunstseide mit dieser überzieht. Zweckmäßig wird Acetylcellulose, z. B. acetonl. Cellulosetriacetat, zu 1% z. B. in Aceton oder einer anderen geeigneten Fl. gel., die Wolle damit getränkt, dann ausgedrückt u. getrocknet. (**D. R. P. 576 411** Kl. 45l vom 1/4. 1932, ausg. 10/5. 1933.) Gräger.

Georg Riethof, Zuckmantel, *Herstellung von Saftbraun* zum Färben von Papier. 1000 Teile Humus resp. Braunkohle werden mit 80 kg Soda u. 1500 kg h. W. verrührt u. mit Kalk behandelt. (**Tschechosl. P. 40 154** vom 24/1. 1930, ausg. 25/6. 1932.) Schönfeld.

Thomas L. Bodie, Winnipeg, Manitoba, Canada, *Herstellung von Pappe.* Rohfaser wird mit W. getränkt u. das überschüssige W. entfernt; dann wird das Prod. in

Salzlsg. getaucht u. getrocknet. Nach dem Befeuchten mit $MgCl_2$-Lsg. wird Magnesit aufgebracht. (**Can. P. 302 413** vom 5/4. 1929, ausg. 29/7. 1930.) M. F. Müller.

Maas & Waldstein Co., übert. von: **Gustave Klinkenstein**, Newark, und **Gustave Daniel Magnus**, East Orange, N. J., *Imprägnieren von porösen Gegenständen usw. aus Papierstoff, insbesondere von Pappemassen*, um dieselben widerstandsfähig gegen W. u. Anstriche, insbesondere Lacke, zu machen. Durch Erhitzen wird das Prod. getrocknet u. die Luft daraus möglichst ausgetrieben, worauf es in ein Gemisch aus chines. Holzöl, Leinöl, Terpentin u. Schwerbenzin eingetaucht wird, bis es davon ganz durchzogen ist. Schließlich wird das Prod. 4 Stdn. bei 145° gebacken. (**Can. P. 301 218** vom 12/9. 1929, ausg. 17/6. 1930.) M. F. Müller.

Česká Továrna na Umělé Hedvabi Systému Elberfeld, Lobositz, *Cellulose.* 190 kg Fichtenholz werden mit 800 l Sulfitlauge (4% SO_2, 1,2% CaO) bis auf 3 at u. 130° bis zur Erreichung der Viscosität 4 gekocht, das Prod. nach Auswaschen mit Cl_2 gebleicht u. mit der 10-fachen Menge 10%ig. NaOH behandelt. Man erhält einen Zellstoff mit 97% α-Cellulose u. Viscosität 4. (**Tschechosl. P. 40 509** vom 12/12. 1929, ausg. 25/7. 1932. D. Prior. 13/12. 1928.) Schönfeld.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Etablissements Kuhlmann), Frankreich, *Behandlung von Cellulose und ihren Derivaten mit Alkalilauge.* Der im Hauptpat. vorgeschlagenen Zusatzmischung aus Phenolen u. terpenartigen Verbb. kann man noch andere, netzend, schrumpfend oder stabilisierend wirkende Stoffe hinzufügen. Als solche eignen sich z. B. gewisse *hydrierte aromat. Verbb., stickstoffhaltige Basen, aromat.* oder *aliphat. Sulfosäuren, aliphat.* oder *aromat. Alkohole*, ihre *Acetale, Äthersalze* usw. Als Beispiele sind genannt *Methylcyclohexanol, hochsulfoniertes Ricinusöl, Diäthylenglykolmonoäthyläther.* (**F. P. 41 848** vom 20/5. 1932, ausg. 21/4. 1933. **Zus. zu F. P. 726 999; C. 1932. II. 2899.**) Beiersdorf.

Furukawa Denki Kogyo K. K., Tokyo (Erfinder: **Arai**, Tokyo, und **Ishikawa**, Yokohama), *Reinigung von Benzylcellulose.* Rohe Benzylcellulose wird durch feine Öffnungen in geeignete Lösungsm. (z. B. A. oder Benzin) ausgepreßt. Durch die Vergrößerung der Oberfläche zu Bändern oder Fäden wird die Entfernung von W. u. Benzylchlorid, die von der Fabrikation her in der rohen Benzylcellulose enthalten sind, erleichtert. (**Japan. P. 101 350** vom 10/6. 1932, ausg. 10/7. 1933.) Buchert.

Claude Clémençon Père, Frankreich, *Behandlung von Viscoseseidenfäden.* Es wird vorgeschlagen, die im Hauptpatent beschriebene *Alkalibehandlung* des Fadens mit einer Behandlung mittels Na_2S zu kombinieren. Zwecks restloser Entfernung des Alkali wäscht man die Fäden zuerst mit k. W. u. hierauf mit verd. Säure. (**F. P. 41 375** vom 18/8. 1931, ausg. 7/1. 1933. **Zus. zu F. P. 733 058; C. 1933. I. 1709.**) Beiersdorf.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Charles Dunbar** und **Leslie Gordon Lawrie**, Manchester, *Mattieren von Kunstseide.* Man behandelt die Seide mit einer Lsg. eines Gemisches von *Gerbsäure* bzw. *gerbsaurem Salz* u. einem Deriv. einer *heterocycl. Base*, dessen Molekül einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 C-Atomen aufweist. Als solche Derivv. eignen sich z. B. *Cetylpyridinbromid, Laurylpyridinbromid, Octadecylpyridinbromid, Octadecyl-α-picolinbromid.* Die Behandlung mit der Gerbsäure u. dem Deriv. der heterocycl. Base kann auch in getrennten Bädern vorgenommen werden. Zwecks Fixierung der Gerbsäure wird mit Brechweinstein nachbehandelt. (**E. P. 391 214** vom 22/10. 1931, ausg. 18/5. 1933. **F. P. 744 436** vom 22/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. E. Prior. 22/10. 1931.) Beiersdorf.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Charles Dunbar** und **Leslie Gordon Lawrie**, Manchester, *Mattieren von Kunstseide.* Man behandelt die Seide bei erhöhter Temp. mit Lsgg. von *quaternären Ammoniumsalzen*, wie sie im E. P. 379396 (C. **1932**. II. 3808) beschrieben sind. Geeignet sind z. B. *Cetyl-* oder *Laurylpyridinbromid, Octadecyl-α-picolinbromid u. dgl.* (**E. P. 391 847** vom 30/10. 1931, ausg. 1/6. 1933.) Beiersdorf.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Mattieren von Kunstseide.* Man behandelt die Seide bei Tempp. von 80—100° mit einer wss., etwa 0,5—1%ig. Emulsion von *Kienöl.* (**F. P. 745 861** vom 16/11. 1932, ausg. 17/5. 1933. E. Prior. 17/11. 1931.) Beiersdorf.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Weichmachungsmittel für Kunstseidenstoffe.* Um Kunstseide einen weichen geschmeidigen Griff zu geben, behandelt man sie mit einer Mischung aus einem wasserunl. *Amid* einer *gesättigten Fett-*

säure oder einem *Stickstoffsubstitutionsprod.* dieses u. einem *Sulfonierungsprod.* eines *Hydroxylderiv.* eines *Paraffinkohlenwasserstoffs*, das etwa 12—30 C-Atome u. eine OH-Gruppe enthält. Als Amidkomponente der Mischung eignen sich z. B. *Palmitin-* oder *Stearinsäureamid* oder *Kondensationsprodd. von Palmitinsäurechlorid mit Monoäthylamin, Cyclohexylamin* oder *Benzylamin.* Als zweite Komponente kann man entweder *wahre Sulfosäuren* oder *Schwefelsäureester*, z. B. des *Lauryl-* oder *Cetylalkohols*, verwenden. Noch bessere Effekte erzielt man, wenn man als zweite Komponente der Mischung ein Sulfonierungsprod. von *Oleinsäureamid* oder eines Stickstoffsubstitutionsprod. dieses verwendet. (**E. P. 374 029** vom 27/2. 1931, ausg. 30/6. 1932. **E. P. 374 043** vom 27/2. 1931, ausg. 30/6. 1932.) Beiersdorf.

Maurice Moise Assael, Frankreich, *Verfahren zur Imitation von Metallfolien.* Blätter aus Celluloid werden auf einer Seite mit einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton, gemischt mit feinem Metallpulver, überzogen u. dann in einer Presse mit hohem Druck bei 90° geprägt. (**A. P. 1 909 514** vom 21/3. 1932, ausg. 16/5. 1933.) Brauns.

E. I. du Pont de Nemours & Comp., Wilmington, Delaware, übert. von: **Horace H. Hopkins**, Ridley Park, Pennsylvania, *Herstellung von Bodenbelagstoffen.* Man erhält einen in mehrfacher Hinsicht wertvollen Ersatz für Linoleum, wenn man das übliche Linoxyn durch ein synthet. Harz ersetzt, das man durch Erhitzen eines *mehrwertigen Alkohols* (*Glycerin* oder *Äthylenglykol*) mit einer *mehrbas. Säure* (*Phthalsäure* oder deren Anhydrid) u. einer *einbas. Säure* mit mindestens 10 C-Atomen (durch Verseifung eines *fetten Öles* gewonnen) erhält. Das Harz wird mit *Pigmentfarbstoffen* u. *Füllmitteln* (*Kork*) gemischt u. wie bei der Linoleumherst. auf eine Unterlage von grobem Stoff aufgewalzt. (**A. P. 1 912 200** vom 15/11. 1928, ausg. 30/5. 1933.) Beiersdorf.

Frank Reddaway, Pendleton, *Herstellung von Linoleum und dergleichen.* Um die mit der Gewebeunterlage von Linoleum u. dgl. verbundene Kautschukschicht gegen den schädigenden Einfluß der Öle, Harze usw. der Linoleummasse zu schützen, versieht man die Unterlage vor dem Auftragen der Linoleummasse mit einem oder mehreren Überzügen von *Celluloid.* (**E. P. 391 266** vom 19/1. 1932, ausg. 18/5. 1933.) Beiersdorf.

George Edward Heyl, London, *Befestigen von Tafeln, Platten, Linoleum u. dgl. auf Unterlagen.* Man verwendet als Bindemittel eine Mischung aus 15 Teilen konz. *Latex*, 15—25 Teilen pulverisiertem *Kalk-* oder *Bimsstein*, $^1/_2$—1 Teil *Dextrin* oder anderem *Gummi.* Hierzu können noch 1—4 Teile *Farbstoff*, $^1/_2$ Teil *Schwefel*, $^1/_4$—$^1/_2$ Teil *ZnO* u. ein *Vulkanisationsbeschleuniger* hinzugefügt werden. (**E. P. 391 689** vom 6/10. 1932, ausg. 25/5. 1933.) Beiersdorf.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

E. W. Rakowski und **E. W. Wojtowa**, *Zur Oxydation der Kohlen. Rußkohlen des Moskauer Beckens.* Die Oxydationsfähigkeit der Kohlen wurde nach der Selbsterhitzung beim Einleiten von O_2 u. durch die J_2-Adsorption ermittelt. Die Flammpunkte der Kohlen nehmen einen parallelen Verlauf, wie die aus der Jodadsorption berechnete akt. Oberfläche. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 794—807. 1932.) Schönfeld.

Y. Ōshima, **Y. Fukuda** und **S. Takashima**, *Die Bildung von C_xO_y durch nasse Oxydation von Kohlenstoff.* Die Oxydation von Ruß mit Salpetersäure bzw. Königswasser bei 80° führte zu einer Gewichtszunahme von 8,2 bzw. 4,5%, die auch in einer Zunahme der fl. Anteile wie der Feuchtigkeit in Erscheinung trat. Der Heizwert nahm ab. Vff. schließen hieraus auf die Bldg. einer festen Verb. C_xO_y, für die als Zahlenwerte angegeben werden C_5O_8, C_5O_7, C_5O_5 u. C_5O_3. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 148 B—49 B. April 1933. Tokyo, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Imp. Univ. [Orig.: engl.].) J. Schmidt.

Sadao Iki, *Beziehung zwischen Backvermögen und Verwitterung von Kohlen. II. Oxydation von Chikuhokohlen mit Reagens.* (I. vgl. C. **1933**. II. 641.) Die Oxydation mit 20% HNO_3 führte zu gleichartigen Ergebnissen wie die früher mitgeteilte Oxydation mit Luft. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 296B. Mai 1933 [Orig.: engl.].) J. Schmidt.

M. S. Nemirowitsch-Dantschenko, **N. L. Zjurupa**, **M. T. Protassow** und **M. P. Gurskaja**, *Briketlieren von Kohlen pflanzlichen Ursprungs.* Über das Brikettieren

von Holzkohle mit Holzteer aus verschiedenen Holzarten. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] **1932**. 9—15.) H. Schmidt.

Einar Lindefelt und **Tage Kreutz**, *Bericht über Versuche zur Heizung mit Sulfitlauge in Mischung mit Brennspänen.* Vff. bestimmen die Zus. (51% C, 5,2% H, 5,3% S u. 38,5% O in der trockenen brennbaren Substanz) u. den Wärmewert (4400 kcal/kg Trockensubstanz mit 10% Asche) der verwendeten Sulfitlauge mit 40% Trockensubstanz u. legen diagrammat. die Rauchgaszus. u. theoret. Verbrennungstemp. fest. Es erweist sich als notwendig, den Trockensubstanzgeh. vor der Mischung mit Brennspänen wesentlich zu erhöhen, was entweder vor oder zu Beginn der Verbrennung geschehen kann. Es wird gezeigt, daß eine weitgehende Entwässerung der Lauge techn. möglich ist. (Svensk Pappers-Tidn. **36**. 414—18, 466—70. 15/7. 1933.) R. K. Mü.

Kiuhei Kobayashi, **Ken-ichi Yamamoto** und **Heishichi Ishikawa**, *Tieftemperaturverkokung von Kohle in Gegenwart von japanischem Säureton.* I. *Wirkungen des Zusatzes von Säureton auf die Tieftemperaturverkokung von Kohle.* Es wird der Einfluß von Säureton auf die Verschwelung von japan. Braunkohlen untersucht. Bei Kokangen- u. Seihirei-Kohle war die Ölausbeute größer, bei Shigeuchi-Kohle unverändert. Die Zers.-Temp. der Kohlen wurde von 300 auf 150° herabgesetzt. Die bei Tonzusatz erhaltenen Öle sind mit steigendem Tonzusatz leichter, auch bei Shigeuchikohle. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 427B—432B. Juli 1933. Department of Applied Chemistry, Waseda Univ. [Orig.: engl.].) J. Schmidt.

Kiuhei Kobayashi, **Ken-ichi Yamamoto** und **Heishichi Ishikawa**, *Tieftemperaturverkokung von Kohle in Gegenwart von japanischem Säureton.* II. *Die Zusammensetzung des überdestillierten Öles.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Aufarbeitung des Öles — erhalten bei Zusatz von 2 Teilen Ton auf 1 Teil Shigeuchikohle — ergab 17,49% Phenole, 2,76% Pyridinbasen, 17,02% ungesätt. KW-stoffe, 16,66% Aromaten, 40,55% Naphthene u. Paraffin-KW-stoffe, 5,32% Rückstand über 314°. Unter 200° siedeten 62%, vorwiegend gesätt. KW-stoffe, Phenole u. ungesätt. KW-stoffe etwa zu 60%. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 432B—434B. Juli 1933. Department of Applied Chemistry, Waseda Univ. [Orig.: engl.].) J. Schmidt.

G. Kopelewitsch, *Selektive Absorption von Benzolkohlenwasserstoffen aus Kokereigas.* Es wird ein auf Änderung der Absorptionsbedingungen beruhendes Verf. zur selektiven Absorption der Bzl.-KW-stoffe durch das Waschöl erörtert, ebenso die theoret. Grundlagen des Verf. Die Möglichkeit der selektiven Austreibung der einzelnen KW-stoffe aus dem Waschöl, z. B. von Bzl. vor dem Toluol, ergibt sich z. B. dann, wenn der Dampfdruck des Bzl. im Öl höher ist als im in das Waschöl eingeleiteten Gas. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **1932**. Nr. 2. 62—66.) Schönfeld.

M. P. Kowalew, *Äthylalkohol aus Kokereigasen.* Wirtschaftliche technolog. Erwägungen über die A.-Gewinnung aus dem C_2H_4 der Kokereigase. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **1932**. Nr. 2. 21—26.) Schönfeld.

Franz Fischer, **R. Lieske** und **K. Winzer**, *Neue Untersuchungen über die biologische Entgiftung von Leuchtgas und über die Gewinnung von technisch verwertbarem Leuchtgas aus Wassergas.* I. Unters. über die Beeinflussung der Methanbldg.-Geschwindigkeit im ruhenden Medium. Erhöhter Druck hemmt die Umsetzung. Durch Erniedrigung des Feuchtigkeitsgeh. im Faulschlamm auf etwa 50% wird die Rk.-Geschwindigkeit gesteigert. Ebenso ist längeres Einarbeiten der Kulturen günstig. Vergleich zwischen CO-H_2-(1 : 3) u. CO_2-H_2-(1 : 4) Gemischen unverd. u. mit N_2-Zusatz. Die CO-H_2-Umsetzung vollzieht sich langsamer als die CO_2-H_2-Umwandlung. In allen Fällen wird die Geschwindigkeit durch den N_2-Zusatz erniedrigt. Konz.-Änderungen in der Gasphase führen erst allmählich zur Umstellung der Umsetzungsgeschwindigkeit auf die neuen Bedingungen. Schwere KW-stoffe wirken reaktionshemmend. Steigerung der völlig umgesetzten Gasmenge in strömenden CO_2-H_2-Gemischen (8% CO_2, 54% H_2) bei 35—40° auf etwa 100 Raumteile in 24 Stdn. je Raumteil Faulschlamm; für konvertiertes Wassergas (30% CO_2, 60% H_2) war die entsprechende Raumgeschwindigkeitszahl 40. Allgemein steigt bei strömenden Gasen im Gegensatz zum Verh. des ruhenden Mediums die Rk.-Geschwindigkeit mit der Verdünnung. (Brennstoff-Chem. **14**. 301—06. 15/8. 1933. Mülheim, Ruhr.) Schuster.

I. B. Rapoport und **S. W. Kaftanow**, *Untersuchungen und thermische Aufarbeitung des Moskauer Kohleteers.* Die Ur- u. Generatorteere der Moskauer Kohlen sind zum Cracken in fl. Phase infolge starker Koksbldg. ungeeignet. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 808—17. 1932.) Schönfeld.

H. H. Storch und **P. L. Golden**, *Synthese von Acetylen durch Pyrolyse von Methan.* Beim Durchleiten eines Gases, 75% CO_2 + 25% CH_4, durch ein Quarzrohr bei 1500° wurde nach Absorption der CO_2 ein Restgas mit 10% ungesätt. KW-stoffen (hauptsächlich C_2H_2), 10% W, 35% H_2 u. 45% CH_4 erhalten. Die Verweilzeit betrug 0,03 bis 0,04 Sek. Längere Verweilzeiten ergeben größeren Umsatz von CH_4 zu CO u. H_2. Die Verwendung von H_2O statt CO_2 führt zu starker C-Abscheidung (15—20%), die bei den CO_2-Verss. nur wenige Prozente betrug. (Ind. Engng. Chem. **25**. 768—71. Juli 1933. Bureau of Mines Experiment Station. Pittsburgh, Pa.) J. Schmidt.

K. Fujimura und **S. Tsuneoka**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XV—XVI. *Untersuchung über die Nickelkatalysatoren (3,4).* (XIV. vgl. C. **1933**. II. 1119.) XV. Es werden aktivierte Ni-Katalysatoren untersucht. Ni + 12% Mn ergab bei 204—206° unter Zusatz von 3% Oxyd an Ausbeuten (Bzn. im ccm/cbm): Cr 79,8, Mo 76,2, W 98,8, N_3O_8 102,0, Ni + 15% Mn + 3% ThO_2 137,0, Ni + 15% Mn + 25% Bleicherde von Itoegawa 131,0. Auch andere Bleicherden wirkten gut. Ni + 15% Mn + 3% Al_2O_3 gab 130 ccm Bzn. — XVI. Die wirksamste Mischung Ni-Mn beträgt 15%. Kupfer aktiviert diesen Kontakt nicht. Bis 0,5% Cu wurde keine Schädigung beobachtet. Mehr Cu setzt die Wirksamkeit herab. Auch bei 0,5% Cu muß bei 450° vorreduziert werden, wird bei 350° reduziert so ist die Aktivität schlecht (44 ccm Bzn. statt 118). Unter Zusatz von Stärke wurde nur ein sehr schlechter Kontakt erhalten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 413B—416B. Juli 1933. Japan, Inst. Phys. Chem. Research [Orig.: deutsch].) J. Schmidt.

Franz Fischer und **Helmut Pichler**, *Über die gegenseitige Beeinflussung von Kohlenoxyd und Kohlensäure bei ihrer Hydrierung, insbesondere im Hinblick auf die Benzinsynthese.* Während CO in CO_2-H_2-Gemischen die katalyt. Hydrierung des CO_2 verhindert, wird umgekehrt die Red. des CO durch die Anwesenheit von CO_2 nicht beeinflußt. Die Bzn.-Ausbeuten verändern sich nicht. Bis etwa 200° entsteht aus CO u. H_2 neben KW-stoffen nur W., darüber bildet sich nach verschiedenen Rkk. ($CO_2 + H_2O = CO_2 + H_2$, $2\,CO + 2\,H_2 = CO_2 + CH_4$, $2\,CO = CO_2 + C$) CO_2, unabhängig von der Art des Kontaktes, lediglich als Funktion der Temp. CO_2 bildet bei der Hydrierung stets nur CH_4, CO unterhalb 200° fast ausschließlich höhere KW-stoffe. (Brennstoff-Chem. **14**. 306—10. 15/8. 1933. Mülheim, Ruhr.) Schuster.

Decarrière und **J. Antheaume**, *Beitrag zur Untersuchung des Eisenkatalysators, der bei der Hydrierung des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck verwendet wird.* Vermindert man in dem von Fischer (C. **1931**. I. 1996) angegebenen Eisenkatalysator (4 Atome Fe, 1 Atom Cu u. 0,02 Mol. K_2CO_3) den Cu-Geh. auf 0,1 Atom, so fällt — bei 250° — der %-Geh. an H_2O im Kondensat von 40,7 auf 24,4. Ohne Cu ist der Kontakt wirkungslos. Es tritt dann keine Reduktion des Fe_2O_3 ein, die offenbar Vorbedingung der Katalyse ist. Der Zusatz von K_2CO_3 ist ungünstig, da durch Elektrolyse des Kontaktes zur Entfernung des K_2CO_3 dessen Wirksamkeit erhöht wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1889—91. 19/6. 1933.) J. Schmidt.

K. Glinz, *Die deutschen Erdölvorkommen, ihre wirtschaftliche Bedeutung und die Technik ihrer Ausbeutung.* (Braunkohle **32**. 401—05. 423—26. 30/6. 1933.) K. O. Mü.

C. Walther, *Fortschritte in der Erdölindustrie 1929—1932. Apparativer und wirtschaftlicher Teil.* Erstmaliger eingehender u. instruktiver Bericht an Hand schemat. Betriebsbezeichnungen über die verschiedenen Spaltverff.: Burton-Clark, Sinclair Refining Co mit Flashing, Tube and Tank, Dubbs, Pratt-Universal Oil Prod. Co., Universal Oil Prod. Co. mit Flashing und Low-Level, Cross mit Viscositätsbrecher, Dubbs No-Level, Standard Oil Dev. Co. No-Level, Gasoline Prod. Co. No-Level, Winkler, Koch, Gömöry-Verf. (Chem. Fabrik **6**. 249—53. 261—65. 274—77. 21/6. 1933.) K. O. Mü.

I. S. Diner und **M. S. Nemzow**, *Destruktive Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren.* I. Tiefgehendes Cracken von paraffin. Masut in Ggw. von H_2 ohne Katalysatoren führt stets zu starker Koksbldg. Dem kann durch Anwendung von Hydrierungskatalysatoren abgeholfen werden. Für die Unters. der destruktiven Hydrierung unter Anwendung von Ni als Katalysator wird eine besondere Versuchsmethodik beschrieben. Als Rk.-Gefäß wird ein Autoklav nach Andreas Hofer, jedoch mit verlängertem Rk.-Körper verwendet, zwecks Erzielung einer mehr gleichmäßigen Temp. im Rk.-Raum. An Verss. mit Grosnyj-Masut, $D.^{15}$ 0,906, E. +35°, Paraffingeh. 10%, Siedebeginn über 300°, wurden folgende Feststellungen gemacht. Mit der Abnahme der H_2-Konz. pro Gewichtseinheit Masut, d. h. bei dichterer Beschickung des Autoklaven, wird die Hydrierung weniger intensiv. Je nach der Autoklavfüllung ändert

sich der H_2-Partialdruck im Rk.-Verlauf bis um über 40%. Die Intensität der Hydrierung nimmt zu mit der Rührgeschwindigkeit, ebenso sinkt damit die Geschwindigkeit des therm. Zerfalls. Arbeitet man ohne Katalysatoren, so nimmt mit der Rk.-Dauer nicht nur die Menge der Crackprodd., sondern auch die Menge der Kondensprodd. zu, sowie die Koksbldg. In Ggw. von Katalysatoren steigt dagegen die Kondensation nicht mit dem Grad der Zers.; der Prozeß scheint eher in den ersten Minuten, nach Bldg. einer geringen Koksmenge (0,5% vom Masut) zum Stillstand zu kommen. Beachtenswert ist ferner die Abnahme der Bromzahlen der Bzn.-Fraktion mit zunehmender Dauer des Prozesses, insbesondere in den ersten Rk.-Stunden. Die Zers.-Konstante sinkt mit der Vertiefung der Zers.; es folgt daraus, daß die Natur des Prozesses dauernden Veränderungen unterliegt. Während bei Hydrierung ohne Katalysator eine Zunahme der JZZ. u. der Koksbldg. bei Erhöhung der Temp. von 425 auf 450° beobachtet wird, ist bei Ggw. von Katalysatoren nichts derartiges feststellbar. Es wurden die relativen Aktivierungsenergien der therm. Zers. in Abhängigkeit von der Tiefe der Zers. berechnet u. festgestellt, daß sie von 38000 bis 79000 cal schwanken können. Über den Einfluß der Temp. wird die Vermutung ausgesprochen, daß als limitierender Faktor für die Anwendung hoher Tempp. (oberhalb 450—460°) nicht der Gleichgewichtszustand, sondern die Geschwindigkeit der katalyt. H_2-Addition zu betrachten ist. Es werden theoret. Betrachtungen über die Vorteile von Oxyd- u. Sulfidkatalysatoren bei der Crackung in Ggw. von H_2 entwickelt. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 837—57. 1932.) Schönfeld.

L. A. Alexandrow, *Destruktive Hydrierung von paraffinischen Grosnyj-Erdölprodukten.* Unters. der Eigg. der durch destruktive Hydrierung von verschiedenen Fraktionen des paraffin. Grosnyjerdöles erhaltenen Prodd. Es gelingt, *Bzn.*-Ausbeuten von 100 Vol.-% zu erreichen. Besonders groß ist die Differenz der Bzn.-Ausbeuten bei gewöhnlichem Cracken u. destruktiver Hydrierung bei Anwendung schwerer Erdölprodd., wie Masut u. dgl. als Rohstoff. Höchstausbeuten werden erzielt bei zweifacher destruktiver Hydrierung, d. h. nochmaliger Hydrierung der über 200° sd. Fraktionen der ersten hydrierenden Crackung. Die Benzine der destruktiven Hydrierung zeigen hohe Stabilität u. geringe Ungesättigtheit. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **23**. 301—07. 1932. Grosnyj.) Schönfeld.

N. A. Orlow und **A. S. Broun**, *Katalytische Zersetzung von Thiophen in Gegenwart von Wasserstoff.* Die für die Herst. von Motortreibmitteln wichtige Frage der Entfernung von thiophenartig gebundenem S aus fl. Brennstoffen wurde an Lsgg. von reinem Thiophen in S-freiem Bzn., Kp. 80—100°, untersucht. Die Lsg. wurde über Katalysatoren in Ggw. von H_2 bei höheren Tempp. geleitet. Als Katalysatoren dienten: 1. Gemisch von NiO (42), CoO (3), Al_2O_3 (5) u. MgO (1), 2. CoO, 3. MoO_3. Am wirksamsten war der Ni-Katalysator. Der größte Entschwefelungsgrad wird mit NiO u. CoO bei 400° erzielt. Die Aktivität des Katalysators nimmt im Maße der Zuleitung der Lsg. ab; der NiO-Katalysator läßt sich nicht durch Erhitzen im Luft- u. im H_2-Strome wiederbeleben. Es wurde eine Entschwefelung bis zu 78% erreicht. Der verbleibende S besteht größtenteils aus leicht entfernbaren S-Verbb. (elementarer S, Mercaptane, Sulfide). (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **3**. 817—24. 1932.) Schönfeld.

Lloyd Withrow und **Gerald M. Rassweiler**, *Absorptionsspektren der Brennstoff-Luftgemische in einem Benzinmotor.* (Vgl. C. **1932**. II. 2573.) Vff. nehmen am Verbrennungsraum eines Motors während des Betriebes Absorptionsspektren auf. Während bei Verwendung von Bzl., Aceton, Methanol oder nichtklopfender Brennstoffgemische mit genügendem Isooctangeh. vor der Zündung keine Oxydationsprodd. im Spektrum nachgewiesen werden können, sind bei Anwendung eines klopfenden Bzn. bzw. Gemisches unter gleichen Bedingungen schon vor der Verbrennung Veränderungen im Absorptionsspektrum bemerkbar, die darauf schließen lassen, daß schon während der Kompression unmittelbar vor Eintritt des Klopfens stark absorbierende Stoffe gebildet werden. Vff. untersuchen, ob diese Erscheinung von größerer D. infolge höherer Drucke oder niedrigerer Tempp. herrühren kann, was jedoch unwahrscheinlich sein dürfte. Die beste Erklärung für die Unterschiede der Absorptionsspektren im klopfenden u. nichtklopfenden Motor wird in der Annahme vorzeitiger Zündung nach relativ langsamen Rkk. in den unverbrannten Gasen gesehen. (Ind. Engng. Chem. **25**. 923—31. August 1933. Detroit, Mich., General Motors Res. Lab.) R. K. Mü.

A. S. Welikowski, I. W. Posnjak und **E. G. Ssemenido**, *Herstellung von Transformatorölen nach dem Edeleanuverfahren.* Aus einem Embadestillat, D. 0,882, konnte

durch SO_2-Behandlung nach Edeleanu kein befriedigendes Transformatorenöl hergestellt werden; eine Nachbehandlung mit Adsorbentien (Silicanit) wirkte zwar günstig auf die Oxydationsfestigkeit (geprüft nach der Methode der General Electric Co.), die Proben blieben aber unbefriedigend. Sehr stabile Transformatorenöle ergab die Edeleanisierung von Destillat aus schweren Erdölen, wie z. B. Balachan-Erdöldestillat, D. 0,9115, Viscosität $E_{20} = 4{,}88$; das Öl war erheblich besser, als ein durch H_2SO_4 gereinigtes. Unrichtig ist die Annahme, daß die (durch SO_2-Behandlung erfolgende) Entfernung der Aromaten die Herst. stabiler Öle verhindere. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **23**. 295—301. 1932. Moskau.) Schönfeld.

R. A. Wirobjanz und **O. A. Artemjewa**, *Leuchtöle aus Grosnyjer paraffinischem Erdöl.* Die Leuchtöle u. leichten Solaröle des paraffin. Grosnyj-Erdöles zeigten gute photometr. Eigg. Die gegenwärtigen Prüfungsvorschriften, die die fraktionelle Zus. u. den Reinheitsgrad normieren, lassen überhaupt keinerlei Vorstellung über die Leuchteigg. zu. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **23**. 281—85. 1932.) Schönfeld.

Fred W. Padgett, J. W. Donnell und **R. I. Jacobi**, *Die Herstellung von Asphalt aus Säureschlamm.* Vff. beschreiben ein Verf., nach dem es gelingt, aus Säureschlamm 94—97% der gebrauchten H_2SO_4 zurückzugewinnen, wobei als Nebenprod. ein Asphalt mit guter Duktilität anfällt. Der frisch anfallende Säureschlamm wird mit einer geringen Menge (5%) Gasöl gefluxt u. dann mit H_2O zu einer Emulsion verrührt. Diese Emulsion wird mit Kresol oder Phenol (das erstere ist wirksamer) gebrochen. Das dabei ausfallende pechähnliche Prod. wird im Vakuum dest., man erhält Asphalte verschiedener Konsistenz. Alkohole u. Ketone können auch als Emulsionsbrecher verwendet werden, doch sind sie gegenüber dem Kresol weniger wirksam. Die physikal. Konstanten der erhaltenen Asphalte werden von Vff. angegeben u. durch Alterungsverss. wird gezeigt, daß die aus Säureschlamm gewonnenen Prodd. sehr wetterfest sind. Anschließend geben Vff. einen Literaturüberblick über die Zus. von Asphalten u. eine Übersicht über die amerikan. Patentliteratur betreffend die Gewinnung von Asphalt aus Säureschlamm. (Petrol. Engr. **4**. Nr. 10. 18—21. Juni 1933. University of Oklahoma, School of Petrol. Engin.) K. O. Müller.

Wilhelm Geißler, *Wichtige Fortschritte im Straßenbau durch Verwendung neuartiger Bitumenemulsionen.* Es werden neue Emulsionen beschrieben, die sich bezüglich der Brechbarkeit am Gestein, der Zähfl. u. der Klebefähigkeit unterscheiden. Es können jetzt schon Emulsionen nicht nur zur n. Oberflächenbehandlung, sondern auch zur Herst. einer stärkeren Schicht in einem Arbeitsgang unter Verwendung hochviscoser Emulsionen dienen. Bei Mischmakadamdecken kann für wenig belastete Wege das an Ort u. Stelle durch Ausschachten gewonnene Material verwendet werden. Neben Tränkmakadamdecken, Einstreudecken u. Asphaltbetondecken können bituminöse Emulsionen auch zur Herst. eines Fugenverschlusses für Klein- u. Großpflaster, zum Rauhmachen von Stampfasphalt u. für Ausbesserungsarbeiten verwandt werden. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33**. 593—99. 23/8. 1933. Dresden, Techn. Hochsch.) Cons.

H. Weber, *Untersuchungen über den Zerfallswert der bituminösen Straßenbauemulsionen.* Diskussion über die Zerfallswertbestimmungsmethode von Weber u. Bechler (C. **1932**. I. 2531). (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33**. 520—25. 26/7. 1933.) Consolati.

Hans Weber, *Die Brechung von bituminösen Straßenemulsionen im Kontakt mit Gestein.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1932**. I. 2531 ref. Arbeit. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **9**. 240—43. Juli 1933.) Consolati.

P. Le Garrian, D. Boulet und **G. Bedaux**, *Füller enthaltende Teere.* Nach Vff. haben sich Kohlefüller bei Straßenteeren sehr gut bewährt. Auch andere Füller, wie Wizerne-Kalkstein, wurden geprüft. Es wird gezeigt, welche Beziehungen bestehen müssen zwischen Korngröße des Füllmittels, den spezif. Gewichten des Füllmittels u. der bituminösen Stoffe. Durch Füllerzusatz wird die charakterist. Viscositätskurve parallel zu sich selbst verschoben. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **33**. 579. 16/8. 1933.) Consolati.

Johannes Benedict Carpzow, *Der Seeschlick als Straßenbaustoff und die Skelettierung des Bitumens.* Seeschlick ist ein chem. hochakt., kolloiddisperser, siliciumreicher Unterwasserschlammstoff, der fast restlos ein Sieb von 20 000 Maschen/qcm durchwandert. Er besitzt in hohem Grade adsorptive, chemosorptive, kondensierende u. desoxydierende Eigg. Infolge dieser chem. Beschaffenheit bindet er Teerteilchen derart, daß nach dem völligen Wasserentzug u. nach etwa 24—48 weiteren Stunden eine Loslösung der beiden Stoffkomponenten, selbst bei hohen Wärmegraden oder unter anderen

Umständen unmöglich ist. Es können Kaltasphalte, wasserfreie, k. gießbare Schlickteermassen u. hochelast. u. duktile Asphalte für Straßenbauzwecke hergestellt werden. (Teer u. Bitumen **31**. 278—79. 15/8. 1933. Börnsen bei Bergedorf [Hamburg].) Cons.

W. E. Cone, *Probleme der Teer-Betonmischungen.* Bericht über eigene Erfahrungen. (Gas Wld. **98**. 672—74. Gas J. **202** (85). 864—65. 1933.) Benthin.

W. E. Cone, *Die Verwendung von Teerbeton zum Straßenbau.* Prakt. Anweisungen. (Engng. Contract Rec. **47**. 739—41. 2/8. 1933.) Benthin.

G. W. Himus, *Eine einfache Methode der Kohlenuntersuchung.* Engl. Standardmethoden für die Immediatanalyse von Kohlen. Zusammenstellung des durchschnittlichen Geh. an Feuchtigkeit u. flüchtigen Bestandteilen in der Reinkohlensubstanz, der kennzeichnenden kokenden Eigg. u. der Hauptverwendungszwecke für Kohlentypen vom Anthrazit bis zu den Ligniten. (Sands, Clays Minerals **1**. Nr. 4. 15—18. Juli 1933.) Schuster.

K. Bunte, H. Brückner und **W. Ludewig**, *Versuchsanordnung zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und der Koksbildung.* Beschreibung einer Apparatur, die die gemeinsame Best. des Erweichungsverh., des Blähgrades, sowie des gewichtsmäßigen u. volumetr. Entgasungsverlaufes von Kohlen ermöglicht. Mitteilung u. Besprechung der damit an 7 verschiedenen Steinkohlen erzielten Ergebnisse. (Glückauf **69**. 765—70. 26/8. 1933. Karlsruhe.) Schuster.

A. W. Rick, *Zur Frage der kolloiddispersen Phase im Teer.* Die kolloiddisperse Phase im Teer, gemeinhin „freier Kohlenstoff" genannt, läßt sich durch die Nellensteynsche Methode der Mikronenzählung nicht einwandfrei definieren. Das vom Vf. angeregte Verf. geht von dem in der Kolloidchemie benutzten Flockungsverf. aus. In einer Blechschale wird der Rückstand von der Destillationsprobe des Teers geschmolzen u. unter dauerndem Rühren so lange mit Tetralin versetzt, bis der Geh. an Pech (67° K.-S.) 55% beträgt. Dann verteilt man nach dem Abkühlen die Probe in verschiedene Gefäße u. versetzt sie mit steigenden Mengen eines Fällungsmittels, z. B. Krystallbenzol. Falls nicht sofort Ausflockung eintritt, überläßt man die Proben 24 Stdn. der Ruhe u. prüft dann, bei welchem Geh. an Fällungsmittel die Ausflockung eingetreten ist, was entweder am „Spiegel" der Fl. oder durch Eintauchen von Glasstreifen erkannt werden kann. Die so ermittelte Zahl, Prozente Benzol, könnte als Benzolzahl des Teers oder Pechs bezeichnet werden. Sie soll möglichst hoch sein. (Teer u. Bitumen **31**. 254—56. 20/7. 1933. Neckargemünd.) Consolati.

H. A. J. Pieters, *Naphthalinbestimmung in Teerölen.* Inhaltlich ident. mit den C. **1932**. II. 2268 ref. Ausführungen über die Methode von Flachs. (Chem. Weekbl. **30**. 519—20. 15/7. 1933. Treebeek.) Schuster.

G. A. Brender à Brandis und **S. F. Bohlken**, *Die Blaubestimmung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.* Die Massen enthalten neben Berlinerblau Carbonylblau, Ferricarbonylferrocyanid, $FeCOFe(CN)_5$, u. einfache Cyanide, die alle durch die Methoden von Knublauch u. von Feld gemeinsam erfaßt werden. Einzuhaltende grundsätzliche Bedingungen bei Methoden zur Best. des wahren Geh. an Berlinerblau. Nachprüfung der Arbeitsweisen von Knublauch, Feld u. Feld-Hinden. Eigg. von Ferricarbonylferrocyanwasserstoffverbb. Trennungsmethoden für die beiden Arten Blau (Müller, Colman). Nachprüfung einer Kombinationsmethode Feld-Hinden-Colman. Berücksichtigung der einfachen Cyanide nach Feld. Genaue Angabe der neuen Arbeitsvorschrift zur Ermittlung des Geh. an Berlinerblau, Carbonylblau u. einfachen Cyaniden. Zusammenstellung von Unters.-Ergebnissen bei zwei verschiedenen Massen. (Het Gas **53**. 353—57. 1/8. 1933. Delft.) Schuster.

Channing W. Wilson, *Bestimmung von organischem Schwefel im Gas.* Beschreibung einer Methode nebst zugehöriger Apparatur, beruhend auf der Verbrennung des S-haltigen Gases, Absorption des SO_2 aus den Verbrennungsgasen mit Na_2CO_3-Lsg. bekannter Stärke u. Titration des unverbrauchten Na_2CO_3 mit HCl. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 20—22. 15/1. 1933. Baltimore, Md.) Schuster.

Egbert Dittrich, *Die Bestimmung des aktiven Schwefels im Benzin.* Zur Best. des akt. Schwefels wird das Bzn. mit Hg geschüttelt, das Hg mit dem gebildeten HgS abfiltriert, dieses zers. u. der H_2S in $CuSO_4$-Lsg. gebunden, CuS abfiltriert u. der Verbrauch an Cu durch colorimetr. Erfassung des unverbrauchten Cu bestimmt. (Brennstoff-Chem. **14**. 281—83. 1/8. 1933. Konstanz [Baden].) J. Schmidt.

Hugo Kiemstedt, *Prüfung von Kraftstoffen, Lösungsmitteln u. dgl. auf korrodierenden Schwefel mittels Kupfer.* Verbesserung der früher (C. **1933**. I. 2895) mitgeteilten Methode. Evtl. vorhandene Peroxyde, die die Einw. von Cu auf den akt. S verhindern, werden

durch Zugabe von Red.-Mitteln zerstört. Die Rk.-Temp. wird durch Verwendung eines Siedebades für alle Verss. gleich hoch gehalten. (Brennstoff-Chem. **14**. 284—86. 1/8. 1933. Bochum, Benzol-Verband.) J. Schmidt.

Foster Dee Snell, New York, V. St. A., *Brikettierung von Kohle.* Als Bindemittel dient eine Mischung von 85% *Natriumsilicat* u. 15% *Kieselsäuregel*, die, um Wasserverluste zu vermeiden, zusammen in einem Autoklaven erhitzt wurde. Man verrührt darauf 6—10 Teile der zerkleinerten Kohle mit einem Teil der Mischung u. 0,5—3 Teilen W., brikettiert u. trocknet die Briketts bei 250—430° F. (**E. P. 394 572** vom 19/11. 1932, ausg. 20/7. 1933.) Dersin.

Marinus Wilhelm Lensvelt, Johannesburg, Transvaal, *Verkokung kohlenstoffhaltiger Stoffe, wie Torbanit.* Um die Bldg. unerwünschter Dämpfe oder gasförmiger Prodd. bei der Verschwelung zu vermeiden, vermischt man den Torbanit mit einer Lsg. von Alkalien oder Erdalkalien, z. B. mit *Kalkmilch* unter Zusatz von Na_2CO_3, 12 Stdn. unter Rühren, trennt die festen Stoffe von der Fl. ab, trocknet u. verschwelt sie. Dadurch sollen *S*- u. *N*-Verbb. gebunden u. im Verkokungsrückstand festgehalten werden. (**E. P. 394 639** vom 21/9. 1931, ausg. 27/7. 1933. Südafrikan. Prior. 27/9. 1930.) Dersin.

Tar & Petroleum Process Co., Chicago, übert. von: **Alexander S. Knowles** und **Charles W. Andrews**, Chicago, V. St. A., *Verkokung von Ölrückständen.* Das Öl wird von oben auf die h. Sohle eines von unten erhitzten Ofens aufgebracht, z. B. mittels eines rotierenden Siebes in dünner Schicht verteilt, u. auf Koks abdest. Dabei kann man überhitzten Dampf u. dgl. in den Verkokungsraum einleiten. (**A. P. 1 906 863** vom 20/10. 1927, ausg. 2/5. 1933. **A. P. 1 906 864** vom 5/3. 1929, ausg. 2/5. 1933.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Alfred Fisher**, Chicago, V. St. A., *Verkokung von Schweröldrückständen.* Man führt das Öl in eine geneigte rotierende Retorte, die von außen beheizt wird, ein, so daß das Öl gespalten wird, der Koks sich an der Wand festsetzt u. die Öldämpfe entweichen. Während des Erhitzens wird die Temp. gesteigert, da der Koks den Wärmedurchgang hindert. Sobald die Koksschicht dick genug ist, läßt man die Retorte abkühlen. Dadurch löst sich der Koks von der Wand u. kann entfernt werden. (**A. P. 1 912 629** vom 28/12. 1931, ausg. 6/6. 1933.) Dersin.

American Tar Products Co., Pittsburg, V. St. A., *Verfahren zum Verkoken bituminöser Stoffe, wie Pech, Teer o. dgl.*, bei welchem das Gut in fl. Zustand unmittelbar in eine Verkokungskammer in Ggw. von W.-Dampf oder eines inerten Gases eingespritzt wird, dad. gek., daß der von außen beheizte Kammerraum von fremden Feststoffen freigehalten u. das Gut derart langsam in die Verkokungskammer eingeführt wird, daß sich allmählich eine Füllung sammelt, ohne daß zu irgendeiner Zeit eine große Menge von fl. Gut anwesend ist, wobei der Verkokungsvorgang sogleich mit der Einführung des Guts ohne irgendeine wesentliche Verbrennung des letzteren beginnt u. nach Beendigung der Beschickung zu Ende geführt wird. (**D. R. P. 580 632** Kl. 10a vom 14/3. 1929, ausg. 14/7. 1933. A. Prior. 9/2. 1929.) Dersin.

Henri Philipon, Frankreich, *Vergasung aschereicher Brennstoffe.* Bei dem Verf. des Hauptpat. soll mit den Blasegasen W. oder W.-Dampf in solcher Menge eingeführt werden, daß die Temp. infolge der exothermen Rk. konstant gehalten u. eine konstante Zus. der Schlackenschmelze erzielt wird. (**F. P. 41 650** vom 19/11. 1931, ausg. 15/2. 1933. **Zus. zu F. P. 674 061; C. 1930. II. 1640.**) Dersin.

W. C. Holmes and Co. Ltd., Huddersfield, **Charles Cooper** und **Daniel Mayton Henshaw**, *Gaserzeugung.* Das Gaswasser einer Kokereianlage soll nach Abtreibung von NH_3 durch Einw. indirekter Erwärmung verdampft u. zur Erzeugung von *Wassergas* u. dgl. verwendet werden. Dadurch soll die Beseitigung phenol- u. pyridinhaltiger Abwässer erspart werden. (**E. P. 392 553** vom 17/11. 1931, ausg. 15/6. 1933.) Dersin.

Franz Bössner und **Carl Marischka**, Österreich, *Entgiftung von Leuchtgas.* Bei dem Verf. des Hauptpat. soll das Gas vor der Umsetzung des *CO* durch Waschen von Staub u. Teer befreit u. dann in Wärmeaustauschern mit dem h. Blasegas wieder aufgeheizt werden. Die Einrichtung wird unter Zwischenschaltung eines Gassammelbehälters so getroffen, daß ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht wird. (**F. P. 42 111** vom 14/6. 1932, ausg. 31/5. 1933. Oe. Prior. 8/3. 1932. **Zus. zu F. P. 716 068; C. 1932. I. 3250.**) Dersin.

Walter Körner, Hagen i. W., *Verfahren zur Carburierung von Generatorgasen*, dad. gek., daß das Carburiermittel in einer durch die Eigenwärme des Generatorgases beheizten Einrichtung in seine höhersd. Anteile getrennt wird, u. die niedrigersd. Anteile allein oder im Gemisch mit W.-Dampf über in den Gasraum des Gaserzeugers hineinragende, das Carburiermittel stark erhitzende Einführungsstutzen in den Gasraum eingeführt werden, wogegen die höhersd. Anteile in an sich bekannter Weise hocherhitzt der Glutschicht des Gaserzeugers zugeführt werden. — Dadurch soll eine vollkommene Ausnutzung des Carburiermittels erzielt werden. Ferner soll verhütet werden, daß Flüssigkeitsteilchen den im Generatorgase noch enthaltenen Staubkörnchen anhaften können, u. so Störungen durch Ansätze u. Verstopfungen in der anschließenden Apparatur eintreten können. (**D. R. P. 582 019** Kl. 24e vom 27/8. 1931, ausg. 7/8. 1933.) Dersin.

Christian Johannes Hansen, Essen-Stadtwald, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen*, insbesondere Kohlendest.-Gasen, mittels der Rk. zwischen H_2S u. SO_2, wobei die zu reinigenden Gase mit einer SO_2-haltigen Lsg. eines wasserlöslichen Rhodanides behandelt werden. Als Waschfl. eignet sich z. B. eine Lsg. von NH_4CNS. Das NH_3 wird gegebenenfalls vor dem Waschprozeß aus dem Gas entfernt. Das SO_2 kann auch dem Gas zugegeben werden. Der entstandene S wird kontinuierlich aus der Waschfl. entfernt; infolge seiner außerordentlichen Feinheit kann er unmittelbar als Pflanzenschutzmittel Verwendung finden. (**E. P. 394 917** vom 13/2. 1933, ausg. 27/7. 1933. D. Prior. 11/2. 1932.) Drews.

Koppers Co. of Delaware, Delaware, übert. von: **Gilbert A. Bragg**, Pittsburgh, *Entfernen von sauren Gasen, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Blausäure, aus diese enthaltenden Gasgemischen*. Das strömende Gas wird mit einer Absorptionsfl. behandelt, die sodann zur Entfernung der aufgenommenen Gase erhitzt wird u. in den Kreislauf zurückkehrt. Die Waschfl. enthält eine alkal. Alkaliverb. u. Bor, letzteres entweder als freie Borsäure oder in Kombination mit einem Teil oder dem gesamten Alkalimetall. Das Mol.-Verhältnis zwischen Alkalimetall u. B beträgt 0,75 : 1 bzw. 0,40 : 1, berechnet als ROH (wobei R das Alkalimetall bedeutet) u. H_3BO_3. — Die Waschfl. enthält z. B. KOH bzw. NaOH u. H_3BO_3. (**A. P. 1 920 626** vom 9/9. 1931, ausg. 1/8. 1933.) Drews.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, V. St. A., *Gewinnung von Kreosot. Steinkohlenteer* wird, z. B. durch Einsprühen, in innige Berührung mit h. *Koksofengasen* gebracht u. mit diesen der Dest. unterworfen. Das Destillat wird mit abgekühlten Koksofengasen gemischt, so daß der Taupunkt der sauren Bestandteile unterschritten wird. Die letzteren werden abgetrennt u. als *Kreosot* verwendet. (**A. P. 1 912 395** vom 8/6. 1929, ausg. 6/6. 1933.) Nouvel.

Oberschlesischer Berg- und Hüttenmännischer Verein E. V., Gleiwitz, *Gewinnung von Phenolen aus Teeren*. Als Extraktionsmittel dient fl. NH_3. Z. B. verrührt man ein *Urteer*destillat vom Kp. 180—250° (enthaltend 52% Phenole, 4% Basen u. 44% Neutralöle) bei —50° mit fl. NH_3. Es entstehen 2 Schichten, von denen nach Entfernung des NH_3 die untere zu 99% aus *Neutralölen* u. zu 0,8% aus Phenolen besteht, während die obere 80,5% *Phenole*, 6% Basen u. 13,5% Neutralöle enthält. In gleicher Weise läßt sich *Braunkohlenteer* entphenolieren. — Hierzu vgl. auch das Ref. über D. R. P. 557 595; C. 1932. II. 3650. (**E. P. 391 419** vom 20/7. 1931, Auszug veröff. 25/5. 1933. D. Prior. 22/7. 1930.) Nouvel.

Fujiki und **Aoyama**, Tokyo, *Reinigung von Anthracen*. Auf das durch fraktionierte Dest. von Steinkohlenteer gewonnene Rohanthracen von 5—20% Anthracengeh. oder auf das durch mechan. oder chem. Behandlung von Rohanthracen gewonnene Prod. von 20—65% Anthracengeh. läßt man, unter Verwendung von aliphat. KW-stoffen als Medium, Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure einwirken. Dabei wird gleichzeitig reines Phenanthren gewonnen. (**Japan. P. 100 609** vom 13/10. 1932, ausg. 24/5. 1933.) Buchert.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **John J. Grebe**, **Ray H. Boundy** und **Ross T. Sanford**, Midland, V. St. A., *Reinigung von Rohölbohrleitungen*. Um die Ausflußmöglichkeit des Öles zu verbessern, führt man in die Rohrleitung zunächst eine Mischung von verd. Schwefelsäure, einem organ. Lösungsm. für festes Paraffin, z. B. *Gasolin, Bzl., Trichloräthan* oder *Tetrachloräthan* u. wenigstens 30% eines korrosionsschützend wirkenden Stoffes, z. B. *Mercaptane* oder Thiophenole, ein. Dadurch sollen Rost u. andere Ansätze an den Rohrwandungen gel. werden. Danach füllt man in die Rohrleitung 5—20%ig. Salzsäure ein, um Kalksteinbrocken in wasserlösliche Prodd. überzuführen. (**A. P. 1 911 446** vom 17/10. 1932, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, und **Arthur F. Wirtel**, Webster Groves, V. St. A., *Zerstörung von Petroleum-Wasseremulsionen.* Man behandelt die Emulsion mit einer Lsg. der Salze oder Ester der *Sulfoabietinsäure*, die durch Sulfonierung von *Abietinsäure* mit konz. H_2SO_4 erhalten wurde. (**A. P. 1 910 680** vom 25/3. 1932, ausg. 23/5. 1933.) Dersin.

Truman B. Wayne, Houston, Texas, *Zerstörung von Petroleum-Wasseremulsionen.* Man behandelt die Emulsion mit wasserlöslichen sulfonierten Kondensationsprodd., die z. B. durch Kondensation von *Aldol* u. *Harnstoff*, *Anilin* u. mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Äthylenglykol*, ferner von *Anilin* u. *Formaldehyd*, *Anisol* u. *Formaldehyd*, *Ricinusölsäure* mit *Äthylenglykol* u. *Phenol*, ferner von Kondensationsprodd. aus *Aldol* u. *Harnstoff* oder *Anilin* u. *mehrwertigen Alkoholen* mit *Butylnaphthalinsulfosäure* erhalten wurden. (**A. P. 1 912 330** vom 21/5. 1931, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Gray Processes Corp., Newark, übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Sound Beach, V. St. A., *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Rohpetroleum.* Man läßt das Öl in einem Turm über Prallplatten im Gegenstrom zu aufsteigenden Gasen herunterfließen. Das dadurch entbundene, aus *Methan* u. seinen Homologen bestehende, H_2S enthaltende Gas wird von H_2S in bekannter Weise befreit u. teilweise in den Turm von unten wieder eingeführt. (**A. P. 1 911 795** vom 13/2. 1928, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: **Edwin R. Birkhimer**, Philadelphia, V. St. A., *Zerlegung von Mineralölen.* Um *Paraffine* u. *Naphthene* zu trennen, erwärmt man das Öl mit aliphat. Aldehyden, z. B. *Propionaldehyd*, u. läßt die Mischung abkühlen. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere aus Paraffinen u. die untere aus einer Lsg. der Naphthene in dem Aldehyd besteht. (**A. P. 1 910 422** vom 21/5. 1931, ausg. 23/5. 1933.) Dersin.

Malcolm H. Tuttle, New Rochelle, V. St. A., *Zerlegung von Mineralölen.* Zur Trennung von *Paraffinen* u. *Naphthenen* mischt man das Öl mit *Holzteersäuren* unter Erwärmen u. läßt darauf abkühlen, wobei sich zwei Schichten bilden. Die obere Schicht besteht aus den *Paraffinen* u. die untere Schicht aus einer Lsg. von *Naphthenen* in den *Holzteersäuren*. (**A. P. 1 912 348** vom 22/12. 1932, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Malcolm H. Tuttle, New Rochelle, V. St. A., *Zerlegung von Mineralölen.* Zur Trennung der *Paraffine* u. *Naphthene* versetzt man das Öl mit leichten aliphat. KW-stoffen, wie *Naturgasgasolin* oder *Leichtbenzin* u. mit handelsüblichen *Kresylsäuren*, die *o-*, *m-* u. *p-Kresol*, *Phenol* u. *Xylenol* enthalten. Man erhält zwei Schichten u. zwar eine Schicht der *Paraffinkohlenwasserstoffe* u. eine Lsg. der *Naphthene* in den *Kresylsäuren*. (**A. P. 1 912 349** vom 22/12. 1932, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Lummus Co., New York, übert. von: **George Buchanan Coubrough**, Long Beach. V. St. A., *Mineralöldestillation.* Um die Schmierölfraktionen vom asphalthaltigen Rückstand zu trennen, vermischt man das Ausgangsöl mit einem niedriger sd. Öl, z. B. Gasöl, erhitzt das Gemisch in einer Rohrschlange unter Druck über die Verdampfungstemp., jedoch ohne Crackung, u. leitet das erhitzte Öl in einen unter Vakuum stehenden Verdampfer ein. Hier verflüchtigen sich Schmieröl u. Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Einleiten von W.-Dampf, während das asphalthaltige Öl als Rückstand hinterbleibt. Schmieröl u. Verdünnungsmittel werden durch fraktionierte Kondensation getrennt. (**E. P. 394 858** vom 18/10. 1932, ausg. 27/7. 1933. A. Prior. 8/3. 1932. **F. P. 745 378** vom 21/10. 1932, ausg. 10/5. 1933. A. Priorr. 6/11. 1931. u. 8/3. 1932.) Dersin.

Lummus Co., übert. von: **Walter E. Lummus**, Lynn, V. St. A., *Fraktionierte Destillation von Rohpetroleum.* Das Rohöl wird in einer Rohrschlange aufgeheizt u. in einer ersten Kolonne bis auf Rückstandsöl unter Einleiten von W.-Dampf abdest. Die Dämpfe durchlaufen noch zwei weitere Kolonnen, wo sie in *Gasöl*, *Kerosin* u. *Gasolin* zerlegt werden. Ein Teil des Kolonnenablaufes wird jeweils in die vorhergehende Kolonne als Dephlegmiermittel eingeführt. (**A. P. 1 913 603** vom 27/7. 1927, ausg. 13/6. 1933.) Dersin.

Pure Oil Co., Chicago, übert. von: **Oliver B. Wendeln**, Texas, *Filter.* Als Filter insbesondere zum *Raffinieren von Rohöl* mittels Filtererde eignet sich eine Vorr., die in einem Zylinderbehälter einen Doppelkegelfilter enthält. Von oben wird das Öl-Fullererdegemisch eingeführt. Die Dämpfe dest. durch das Filter. Bei Anwesenheit höher sd. oder harziger Bestandteile sorgen Kratzvorr. für die Reinhaltung der Filterflächen. (**A. P. 1 887 052** vom 12/3. 1929, ausg. 8/11. 1932.) Horn.

Empire Gas and Fuel Co., Bartlesville, übert. von: **John Charles Walker**, Tallant, V. St. A., *Spaltung von Kohlenwasserstoffölen.* Man leitet die Dämpfe von

KW-stoffölen mit Luft bei Tempp. über 1000° F u. bei Drucken über 150 lbs. über Katalysatoren u. kondensiert die fl. Spaltprodd. aus dem Gase. (**Can. P. 300 567** vom 26/4. 1928, ausg. 27/5. 1930.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, *Verfahren zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*, bei dem das Öl zunächst in einer Heizschlange auf Spalttemp. erhitzt u. hierauf in eine nicht von außen beheizte Verdampfungs- oder Reaktionskammer eingeführt wird, in die erhitztes, nicht kondensierbares Gas, das aus dem Spaltprozeß stammen kann, unten in das fl. Öl eingeleitet wird, dad. gek., daß das Gas vor seinem Einleiten in das im unteren Teil der Verdampfungs- oder Rk.-Kammer befindliche Öl in einer von der Erhitzung des Öls in der Heizschlange unabhängigen Heizvorr. auf eine Temp. erhitzt wird, die höher ist als die Temp., mit welcher das Öl aus der Heizschlange in die Kammer tritt. — Dadurch soll die Spaltung in der Verdampfungskammer beschleunigt werden, weil die mit den überhitzten Gasen zugeführte Wärme dem durch die endotherme Spaltreaktion bewirkten Wärmeverlust entgegenwirkt u. die Verdampfung des Öles in der Kammer erleichtert. Dadurch wird die Ausbeute an Spaltprodd. verbessert. (**D. R. P. 581 873** Kl. 23 b vom 3/5. 1927, ausg. 4/8. 1933.) Dersin.

Standard Oil Co., Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Um bei einer Spaltanlage mehrere Rk.-Kammern, in denen die Spaltung beendet u. Koks abgesetzt wird, nacheinander in Betrieb setzen zu können, ist für die Zuführung des Öles von der Heizschlange zu den Spaltkammern eine doppelte Umlaufleitung vorgesehen, an die die einzelnen Kammern mit Hilfe von Dreiwegehähnen angeschlossen sind, so daß bei der betreffenden Kammer der Ölzufluß von zwei Seiten erfolgt u. h. Rohrleitungsstücke mit stagnierendem Öl vermieden werden. (**E. P. 394 745** vom 5/2. 1932, ausg. 27/7. 1933. A. Prior. 9/2. 1931.) Dersin.

Texas Co., New York, übert. von: **Otto Behimer**, Chicago, *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange unter hohem Druck auf Spalttemp. erhitzt u. unter Druckentlastung in eine Verdampfungskammer eingeleitet, in der die Dämpfe weiter gespalten werden. Das Dampfgemisch wird dann dephlegmiert u. das Dephlegmatorrücklauföl in die Rohrschlange mit eingeführt. (**Can. P. 300 621** vom 31/1. 1929, ausg. 27/5. 1930.) Dersin.

Robert Edwin Goldsbrough, England, *Spaltung von Schwerölen*. Bei dem Verf. nach E. P. 320 619; C. **1930**. I. 2199, nach dem leichte KW-stoffe u. Ölgas erhalten werden, indem man Öl u. Dampf in erhitzte Retorten einbläst, sollen letztere mit einer Legierung von Ni u. Cr ausgekleidet werden, die geringe Mengen von Si, Zn, Fe u. Al mit oder ohne Zusatz von Mo oder Ti enthalten. Geeignet ist z. B. eine Legierung aus 60% *Ni*, 30% *Cr*, 1% *Si*, 2% *Zn*, 4% *Fe* u. 3% *Al*. Die Retorte wird auf 450—950° erhitzt, u. die Öle werden zweckmäßig vor der Rk. entschwefelt oder mit Fe_2O_3 vor dem Einspritzen gemischt. (**E. P. 371 042** vom 21/10. 1930, ausg. 12/5. 1932.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Herman Zorn**, Mannheim, *Spaltung von Edeleanuextrakt*. Die bei der Extraktion von Mineralölen mit fl. SO_2 erhaltenen, an aromat. KW-stoffen reichen Extrakte werden mit $AlCl_3$ auf Tempp. $>100°$ erhitzt u. in leichtere KW-stoffe übergeführt. (**Can. P. 300 569** vom 3/10. 1927, ausg. 27/5. 1930.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Wilke, Ernst Kuss**, Mannheim, und **Gerhard Ritter**, Oggersheim, *Verfahren zur Verbesserung von Brennstoffen und Treibmitteln* gemäß Pat. 508917, dad. gek., daß das Eisencarbonyl zusammen mit im Benzinmotor das Klopfen verhindernden l. sauerstoff- oder stickstoffhaltigen organ. Verbb., mit Ausnahme solcher sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Verbb., die gleichzeitig Halogen enthalten, zu hochsd., als Dieseltreiböle benutzten KW-stoffölen zugesetzt wird. — Man setzt z. B. geringe Mengen *Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Anilin, Nitrobenzol, Aldehyde, Ketone* oder *Ester* zu. (**D. R. P. 518 232** Kl. 23 b vom 16/10. 1926, ausg. 24/7. 1933. **Zus. zu D. R. P. 508 917; C. 1933. II. 1820.**) Dersin.

Lummus Co., übert. von: **George B. Coubrough**, Long Beach, V. St. A., *Gewinnung krystallisierbares Paraffin enthaltender Öle aus Rückstandsölen*. Man erhitzt das Öl u. dest. es unter Einleiten von Dampf in einer Kolonne. In das Öldampf-W.-Dampfgemisch führt man im Gegenstrom ein mit W. nicht emulgierbares Öl, z. B. Gasöl, ein. Dadurch wird das paraffinhaltige Öl kondensiert u. kann aus der Kolonne fl. abgezogen werden, während das aus der Kolonne austretende Gemisch von W.-Dampf

u. Zusatzöl kondensiert u. darauf getrennt wird. (**A. P. 1911992** vom 17/4. 1929, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Lummus Co., übert. von: **George B. Coubrough**, Long Beach, V. St. A., *Destillation von Schwerölen.* Zur Abtrennung hochsd. Öle aus Ölrückständen versetzt man letzteres mit soviel *Asphalt* als Wärmeträger, daß bei der Erhitzung u. der darauf folgenden Dest. der Mischung in einem Verdampfer im Gegenstrom zu W.-Dampf die gespeicherte Wärmemenge ausreicht, um alles Öl zu verdampfen. (**A. P. 1911993** vom 21/1. 1930, ausg. 30/5. 1933.) Dersin.

Francis Sales Woidich, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren gebrauchter Schmier- und Transformatorenöle.* Die gebrauchten Öle werden erhitzt, dann im Gegenstrom mit Koagulationsmitteln, z. B. mit einer Ätzalkali-, Soda-, Silicat- oder Trinatriumphosphatlsg., behandelt u. von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Die Vorr. besteht aus einer Kolonne, in der die erhitzten Öle im Gegenstrom zu den Koagulationsmitteln über Raschigringe fließen, einer zweiten Kolonne, in der die Öle gewaschen werden, u. einem unter Vakuum stehenden Destillationsgefäß. (**F. P. 747975** vom 27/2. 1932, ausg. 27/6. 1933.) Richter.

E. F. Houghton & Co., Philadelphia, übert. von: **Richard H. Patch**, Jenkintown, und **Joseph M. Leaper**, Philadelphia, *Schneidöl*, bestehend aus Tallöl, gegebenenfalls in Mischung mit Mineralölen, Emulgierungsmitteln, wie Seife, W. u. einem wasserlöslichen Lösungsm. (**A. P. 1919125** vom 22/5. 1931, ausg. 18/7. 1933.) Richter.

Frederic E. Schundler, übert. von: **Paul S. Denning**, Joliet, U. S. A., *Überzugsmasse für die Innenfläche von Asphaltbehältern*, bestehend aus feingemahlenem Material, wie Talk, Kalkstein, Dolomit, Silica o. dgl., mit einem nur leicht haftenden Bindemittel. Beispiel: 90—98% Talk u. 2—10% Bentonit werden mit W. angerührt u. die dünnfl. M. auf die Innenwände des für Asphalt bestimmten Behälters aufgetragen. (**A. P. 1916970** vom 1/3. 1930, ausg. 4/7. 1933.) Brauns.

Lászlo Bolgar, Budapest, *Kunstasphalt.* Man erhitzt die asphalthaltige Substanz nach Vermischen mit Säure auf 120—190°, trennt nach Absitzen das Öl ab u. erhitzt den Rückstand auf 250—350°. Z. B. werden 88 kg des bei der Schmierölraffination gebildeten Säureteers mit 44 kg Venezuelarohöl auf 160° erhitzt, u. man läßt bei 40° absitzen; die untere Hartasphaltschicht (73 kg) wird mit 49 kg Venezuelaöl auf 340° erhitzt. Es bildet sich ein Asphalt von F. 68°, Tropfpunkt 89°, weniger als zu 0,25% l. in CS_2. (**Tschechosl. P. 38314** vom 7/2. 1929, ausg. 10/12. 1931. Ung. Prior. 27/12. 1928.) Schönfeld.

Otto Reynard, England, *Herstellung von Pech.* Man versetzt rohe *Teere* oder *Teeröle* mit 4—10% H_2SO_4 u. erhitzt das Gemisch unter Durchleiten von Luft auf 150—180°. Es dest. Leichtöle ab u. es hinterbleibt ein *Pech*rückstand, der bei *Steinkohlenteer* etwa 30—40% höher ist als bei direkter Dest. Durch die Schwefelsäure soll eine Kondensation hochmolekularer Teerbestandteile erfolgen. (**F. P. 746825** vom 31/10. 1932, ausg. 7/6. 1933. E. Prior. 23/12. 1931.) Dersin.

[russ.] **K. S. Ramaja, L. I. Berenz, M. M. Faingar** und **W. E. Parchomenko**, Das Erdöl als chemischer Rohstoff für die Industrie der plastischen Massen. Leningrad-Moskau: Gos. nautsch.-techn. neft. isdat. 1933. (40 S.) 1 Rbl. 50 Kop.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

V. Kubelka und **V. Samec**, *Einfluß der Temperatur auf die Quellung der Hautsubstanz.* (Vgl. C. **1932**. I. 327.) Die Quellung des Hautpulvers in HCl wird durch Temp.-Erhöhung (bis 30°) gefördert. Weitere Temp.-Steigerung wirkt entquellend. Das Quellungsmaximum liegt bei $p_H = 1{,}5$. (Techniká Hlídka Kožclužská **9**. Nr. 4. 29—30. 15/4. 1933.) Schönfeld.

Fritz Stather und **Hermann Sluyter**, *Über den Einfluß der Konservierungsart der Rohhaut auf ihr Weich-, Blößen- und Lederrendement.* Vff. studierten an 10 qcm großen, nach angegebenem Schema ausgeschnittenen Hautstücken aus einer frisch abgezogenen Rindshaut den Einfluß verschiedenartiger Konservierung auf das Rendement. Bei Aufstreuen von NaCl wurde ein etwas niedrigeres Weichgewicht als bei Salzlakenbehandlung erhalten; die getrockneten Stücke wiesen ein noch beträchtlich niedrigeres Weichgewicht auf. Ein Einfluß postmortaler Veränderung der Haut bei 24- statt 5-std. Liegenlassen vor der Konservierung, sowie eine Wrkg. von Na_2CO_3-Zusätzen zur Lake oder zum Salz war nicht festzustellen. Während sich obige Unterschiede im Blößen-

rendement noch bemerkbar machten, waren sie beim Lederrendement nahezu ausgeglichen. Ein Vergleichsvers. zwischen gewöhnlichem Einsalzen u. Trocknen bei 8 Kalbs- u. Ochsenhautkernstücken erbrachte ebenfalls deutliche Unterschiede im Weichgewicht, weitgehenden Ausgleich im Blößenrendement u. fast übereinstimmende Werte für das Lederrendement. (Ledertechn. Rdsch. **25**. 85—88. Aug. 1933. Freiberg, Dtsch. Versuchsanstalt f. Lederind.) Seligsberger.

—, *Zusammensetzung des Schwödebreies für Schaffelle.* Schaffelle werden auf der Fleischseite mit einem Schwödebrei (Lösen von 30 kg krystallisiertem Na_2S in 60 l H_2O, Hinzufügen von 50 kg gelöschtem Kalk unter gutem Rühren u. evtl. Zugabe von H_2O, bis die gewünschte Konsistenz zum Auftragen erreicht ist) entweder maschinell oder mit Hand bestrichen. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1933**. 167—68. 16/7.) Mecke.

H. Phillips, *Das Bleichen vegetabilisch gegerbter Leder.* Vf. bespricht das amerikan. Verf. der Soda-Säurebleiche u. die engl. Methode des Bleichens mit sulfitierten Quebracho- oder Mimosaextrakten, u. gelangt bei Überprüfung der Vor- u. Nachteile dieser Operationen zu dem Schluß, daß eine sachgemäße Bleiche keine Schädigung für das Leder bedeutet. (Leather Wld. **25**. 802—04. 17/8. 1933. Brit. Leath. Manuf. Res. Ass.) Seligsberger.

S. J. Rebrow, *Studium der chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften von chromgarem Schweinsoberleder.* Chromgares Schweinsoberleder wurde topograph. auf folgende Eigg. untersucht: Mittlere Stärke, Reißfestigkeit in der Längs- u. Querrichtung sowohl in feuchtem, wie in trockenem Zustand, gesamte Dehnung, bleibende Dehnung, bleibende Dehnung nach 2- bzw. 24-std. Belastung mit 0,5 kg/qmm, Luft- u. Wasserdurchlässigkeit, Zwickfestigkeit, Schrumpfung (= Flächenabnahme nach dem Anfeuchten u. Wiederauftrocknen) u. chem. Zus. Die Ergebnisse sind tabellar. u. in schemat. Zeichnungen auf topograph. Grundlage veranschaulicht. (Beherrschg. d. Techn. [Ser. Lederind.] [russ.: Sa Owladenije Technikoi (Sser. Koshewennoje Proiswodstwo)] **1932**. Nr. 9. 29—40.) Keigueloukis.

T. I. Korotejew und **A. S. Skljar**, *Studium der Gerbeigenschaften und Herstellung von Gerbextrakten aus Sulfitcelluloseablaugen der Papierfabrik in Balachna.* Aus den Ablaugen der Papierfabrik in Balachna (Gerbstoffgeh. 30—46 g/l, Anteilzahl 37—40) wurden Gerbextrakte nach Art von Nikp Nr. 1 u. 4 hergestellt. Ihre analyt. Zus. war befriedigend, jedoch wiesen sie in Versuchsgerbungen ein mangelhaftes Diffusionsvermögen auf. (Beherrschg. d. Techn. [Ser. Lederind.] [russ.: Sa Owladenije Technikoi (Sser. Koshewennoje Proiswodstwo)] **1932**. Nr. 10. 43—44.) Keigueloukis.

Liboslav Masner, *Über den Fischschuppenextrakt.* Bericht über die Herst. des Gerbereipräparats *Astralucin* aus Fischschuppen. (Technikâ Hlídka Koželužská **9**. Nr. 4. 31. 15/4. 1933.) Schönfeld.

V. Němec und **S. Zuravlev**, *Analyse der Milchsäure.* Die in Gerbereien oft gebrauchte Methode von Philip (Collegium **1906**. Nr. 198) gibt bei der Milchsäurebest. zu hohe Resultate infolge des Zuckergeh. der Handelsmilchsäuren. Einwandfrei ist die Vorschrift des Vagda-Kalenders 1932, S. 66. (Technikâ Hlídka Koželužská **9**. Nr. 5. 35. 15/5. 1933.) Schönfeld.

V. Kubelka und **V. Němec**, *Apparat zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Leder.* (Vgl. C. **1933**. I. 1558.) Eine Lederscheibe von 7 cm Durchmesser wird in W. gelegt, das W. in ein Meßgefäß übertragen u. die im Leder zurückgehaltene W.-Menge abgelesen. (Technikâ Hlídka Koželužská **9**. Nr. 2. 9—12. 15/2. 1933.) Schönf.

J. N. Gerssen, *Genaue Bestimmung und Berechnung der Wasserdurchlässigkeit von Sohlleder.* Vf. berichtet über langjährige günstige Erfahrungen mit dem von ihm beschriebenen App. zur elektr. Best. der W.-Durchlässigkeit (C. **1928**. II. 1169), u. setzt seine Vorzüge gegenüber dem App. von Hayley auseinander. Zum Vergleich verschiedener Ledermuster ist die Umrechnung auf gleiche Dicke unbedingt nötig. Gestützt auf prakt. Verss., nach denen die Durchdringungszeit bei doppelter Dicke auf das 5-fache ansteigt, leitet Vf. für die Beziehung zwischen Durchdringungszeit Z, W.-Durchlässigkeit W u. Lederdicke D die Gleichung ab: $W/Z = 1{,}623—2{,}322 \log D$. Die W/Z-Werte für die Umrechnung beliebiger Dicken zwischen 2,5—7,5 mm auf 5 mm Dicke sind tabellar. zusammengestellt. (Collegium **1933**. 390—94. Juli. Walwijk, Holl., Reichsversuchsanst. f. Leder- u. Schuhind.) Seligsberger.

Fritz Stather, *Zur Frage der Sumachanalyse.* Vf. versucht den Streit zu entscheiden, der zwischen Erzeugern u. Verbrauchern des Sumachs über die geeignetste Gerbstoffbest.-Methode ausgefochten wird. Vf. stellt folgendes fest: 1. Entgegen den

Angaben der Literatur werden die höchsten Werte für die Auslaugung bei 100° erhalten. 2. Bei Extraktion nach der offiziellen Analysenmethode (Kochauslauger) wird nicht alles Gesamtlösliche extrahiert. 3. Bei zunehmender Auslaugungszeit u. stärkerer Verdünnung der Analysenlsg. nehmen die Werte für Gesamtlösliches u. Gerbstoff regelmäßig zu, die Nichtgerbstoffe ab, wenn auch nicht in dem Maße, wie der Gerbstoff zunimmt. Aus verd. Lsgg. werden also mehr Nichtgerbstoffe absorbiert. Ganz eindeutig hat Vf. dies bewiesen durch Unters. von Lsgg., die nach der offiziellen Methode hergestellt, auf ein bestimmtes Vol. verd. u. dann auf Gesamtlösliches, Gerbstoff u. Nichtgerbstoffe untersucht werden. 4. Durch längeres Erhitzen des Sumachgerbmaterials wie auch der extrahierten Sumachlsg. auf 100° tritt keine Zers. des Gerbstoffes ein. Zum Schluß begründet Vf. seine Ansicht, daß keine zwingenden Gründe vorliegen, die bisherige offizielle Unters.-Methode abzuändern (Tabellen). (Ledertechn. Rdsch. **25**. 73—77. Juli 1933.) MECKE.

[russ.] **A. K. Bojarinow**, Kurzer Leitfaden der Ledertechnologie. Moskau: Gos. isd. leg. prom. 1933. (100 S.) 3 Rbl.

XXIV. Photographie.

E. R. Bullock, *Über die spontane Verstärkung des latenten Bildes zwischen Belichtung und Entwicklung.* IV. (III. vgl. C. **1932**. II. 2135.) Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung zu dieser Frage u. diskutiert eigene Verss. Diese Verss. haben gezeigt, daß eine gleichzeitige Vermehrung der Zahl u. der Größe der entwickelten Körner eintritt. Behandlung der Emulsion mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ändert nichts an dem Effekt. Die Zunahme ist die gleiche bei Belichtung mit verschiedenen Intensitäten (1 : 5000) u. entsprechender Belichtungszeit. Das Alter der Emulsion vor der Belichtung ist ohne Einfluß auf den Effekt. Auch eine vorherige Belichtung ist ohne Wrkg. Die Verstärkung vermindert sich stark, wenn bei konstanter Temp. (20°) die Luftfeuchtigkeit von 50% auf 85% steigt. Bei konstanter Luftfeuchtigkeit von 50% ist eine Temp.-Änderung von 20° auf 35° ohne Einfluß. (Sci. Ind. photogr. [2]. **4**. 6—10. 33—40. Febr. 1933.) RÖLL.

Ulrich Schmieschek, *Die wichtigsten phototechnischen Eigenschaften von 32 Filmsorten des Handels.* 32 Filmsorten des Handels wurden auf Allgemeinempfindlichkeit, Gradation, Farbenempfindlichkeit, Schleier nach zum Teil vom Vf. entwickelten Verff. geprüft. Die Ergebnisse werden zahlenmäßig u. zeichner. zusammengestellt. (Z. techn. Physik **14**. 284—88. 21/6. 1933. Berlin-Adlershof, Dtsch. Versuchsanst. f. Luftfahrt.) RÖLL.

L. G. S. Brooker, F. M. Hamer und **C. E. K. Mees**, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Sensibilatoren für Infrarotphotographie.* Ausführliche Besprechung der Darst. u. Eigg. der *Tricarbocyanine* u. ihrer Thio- u. Se-Derivv., sowie ihrer Anwendung für Infrarotsensibilisierung. Besonderer Hinweis auf *Xenocyanin*. (Photographic J. **73** ([N. S.] 57). 258—64. J. opt. Soc. America **23**. 216—22. Juni 1933.) RÖLL.

V. B. Sease, *Feinkornentwicklung kleiner Negative.* Vf. erörtert die bekannten Voraussetzungen der Feinkornentw. u. empfiehlt einen Entwickler aus *p-Phenylendiamin, Glycin* u. Na_2SO_3, wofür er verschiedene Rezepte gibt. (Brit. J. Photogr. **80**. 425—26. 21/7. 1933.) RÖLL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen lichtempfindlicher Stoffe.* Das Salz eines Säureesters eines Leukofarbstoffes, das mittels einer anorgan. mehrbas. Säure erhalten ist, wird mit einem Salz eines N-Nitrosoarylhydroxylamins in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. zur Rk. gebracht. — Beispiel: Man bringt Pyridinchlorhydrat in eine Lsg. aus $^1/_{10}$ Mol. des Na-Salzes des Schwefelsäureesters der Leukoverb. von 4,4'-Dichlor-5,5'-dibromindigo ein, bis sich der Farbstoff in Form des leicht l. Pyridinsalzes absetzt. Man isoliert das Salz, versetzt es mit W. bis zu einer breiigen M., fügt $^2/_{10}$ Mol. des Na-Salzes des N-Nitrosophenylhydroxylamins bis zum 10%ig. Überschuß dieses Salzes hinzu u. behandelt das Ganze mit Dampf, bis das Pyridin sich nicht mehr durch Dest. ausscheidet. (**F. P. 748 847** vom 11/1. 1933, ausg. 10/7. 1933. D. Prior. 11/1. 1932.) GROTE.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 29. September 1933.