

# Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II.

Nr. 17.

25. Oktober.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**H. Petzold** und **R. Scharf**, *Die Bestimmung der Volumabhängigkeit von Gasen und Dämpfen bei Temperatur- und Druckänderung.* (Vgl. C. 1932. II. 325.) Der bei den früheren Verss. verwendete App. läßt sich auch zur Ableitung der Gasgesetze benutzen. Die zur Best. der Temp.- u. Druckabhängigkeit der Gasvoll. vorzunehmenden Messungen u. deren Auswertung werden beschrieben. (Z. physik. chem. Unterr. 46. 193—97. Sept./Okt. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

**Garrett W. Thiessen**, *Verbesserter Apparat für die Demonstration der Bindung von atmosphärischem Stickstoff.* Ein App. nach dem Lichtbogenverf. wird beschrieben. (J. chem. Educat. 10. 498. Aug. 1933. Monmouth, Illinois, Monmouth College.) SKAL.

**Paul E. Spoerri**, *Die Rolle der Mikrochemie im chemischen Unterricht.* (J. chem. Educat. 10. 491—93. Aug. 1933. Brooklyn, New York, Polytechn. Inst.) SKALIKS.

**M. G. Mellon**, *Eine Übung in indirekter Analyse.* Die Best. der Alkalien in einem Gemisch von NaCl u. KCl wird beschrieben. (J. chem. Educat. 10. 493. Aug. 1933. Lafayette, Indiana, Purdue Univ.) SKALIKS.

**W. B. Meldrum** und **W. E. Cadbury jr.**, *Calibrierung von Apparaten als Übung in der quantitativen Analyse.* Die Bedeutung der Calibrierung von volumetr. App. für den Unterricht wird besprochen. (J. chem. Educat. 10. 504—05. Aug. 1933. Haverford, Pennsylvania, Haverford College.) SKALIKS.

**Wilhelm Biltz** und **Wilhelm Klemm**, *Die Unterteilung der Reihen der Übergangselemente.* Relativ beständige Konfigurationen liegen an den Grenzen der Reihen der Übergangselemente vor, wo die charakterist. Untergruppen mit Elektronen völlig besetzt oder unbesetzt sind; ferner auch bei Halbbesetzung der Elektronenniveaus. Hierauf hat KLEMM (C. 1933. I. 1753) eine Systematik der seltenen Erden begründet; ausgezeichnete Konfigurationen finden sich bei  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  u.  $\text{Cp}^{3+}$ . Eine entsprechende Unterteilung haben Vff. an den übrigen Reihen der Übergangselemente vorgenommen. Der atomphysikal. Effekt wird bei weitem am deutlichsten u. von erheblicher physikal., chem. u. besonders raumchem. Auswrkg. in der Reihe  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ . Der Halbbesetzung entspricht unter diesen zweiwertigen Ionen das  $\text{Mn}^{2+}$ ; wegen der beherrschenden Sonderstellung des Mn nennen Vff. derartige Übergangsreihen Manganidenreihen. In einer Figur werden die raumchem. Folgen der unvollständigen Besetzung des M-Niveaus mit d-Elektronen dargestellt; es findet sich eine der Lanthanidenkontraktion entsprechende Raumverkleinerung, die beim  $\text{Mn}^{2+}$  unterbrochen ist. Diese Unterbrechung ist um so schroffer, je stärker polarisierbar die betreffenden Anionen sind. Die Kurve der Ionisierungsspannungen verläuft der Manganidenkontraktion antitab u. läßt das Minimum bei  $\text{Mn}^{2+}$  erkennen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 597. Juli 1933. Hannover; Danzig-Langfuhr.) SKALIKS.

**H. Zocher** und **M. Jacobowitz**, *Beiträge zur Kenntnis der Zwischenaggregatzustände.* Die neuere Bezeichnungweise der „fl. Krystalle“ oder „krystallinen Fl.“ nach LEHMANN als Zwischenaggregatzustände oder Mesophasen soll andeuten, daß diese Phasenarten bzgl. ihres Aufbaues u. ihrer Eigg. zwischen den krystallisierten u. den amorphen stehen. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um prinzipiell homogene Phasen, u. in den untersuchten Beispielen liegt entweder die Molekülanordnung des smekt. oder des nemat. Zustandes vor. Eine Besonderheit der untersuchten Körper ist, daß sie fast durchweg nicht Einstoffgebilde sind, sondern solche aus 2 Komponenten, von denen eine meist W. ist. — Es werden zunächst Unterss. an zahlreichen Verbb. (vgl. Original) über den smekt. Zustand als Ursache der PERRINSCHEN Erscheinung mitgeteilt. In fast allen Fällen, in welchen PERRIN eine geschichtete Struktur der Lamellen von der Schichtdicke der Lichtwellenlängen u. darunter beobachtete, wird unter analogen Temp.- u. Konz.-Bedingungen auch in dickerer Schicht smekt. Phase erhalten. Bei Oleatlsgg. in Glycerin sind geschichtete Lamellen auch bei ge-

ringeren Konz. zu erhalten als die kompakte smekt. Phase, was auf Einw. von  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist. Bei Zuckerlsgg. in Glycerin konnte weder die PERRINSche Beobachtung reproduziert, noch kompakte, smekt. Phase erhalten werden. — Auch bei anderen als den von PERRIN untersuchten Stoffen, deren smekt. Phase unter entsprechenden Bedingungen bekannt war, sind geschichtete Lamellen zu erhalten. Des weiteren konnte bei einer größeren Anzahl ähnlicher Körper, insbesondere unter als Netzmittel techn. verwendeten Sulfosäuren, sowohl das PERRINSche Phänomen, als auch das Auftreten der hier bisher unbekanntem smekt. Phase in kompakter Form festgestellt werden. — Es wurden einige unbekannte Abscheidungsformen von Mesophasen beobachtet, so ringförmige Tropfen beim Na-Oleat, Stufentropfen umgeben von amorpher Lsg. bei angefarbtem Oleat u. spindelförmige Tropfen der nemat. Lsgg. von Cl- u. Br-Phenanthrensulfosäure. — Es wurden einige Fälle von „natürlicher“ negativer Doppelbrechung unverdrillter (opt.-inakt.) Mesophasen aufgefunden, bei denen meist eine positive u. eine negative Doppelbrechungskomponente an Dispersionsunterschieden zu erkennen sind. Durch Benzophenonzusatz läßt sich in verschiedenen Fällen negative Doppelbrechung „künstlich“ erzeugen. — Mit Dichroismus zusammenhängende negative Doppelbrechung wurde bei den nemat. wss. Phasen von Methylenblau u. Neutralrot qualitativ festgestellt, bei ersterem auch die Dispersionskurve aufgenommen. Die Dispersionskurve des dichroit. Paraazoxyanisols steigt nach dem Kurzwelligen zu langsamer an als die des im Sichtbaren wesentlich schwächer dichroit. Paraazophenotols. Die dichroit. Anfärbung mit Farbstoffen kann in verschiedenen Fällen bis zum Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung in den entsprechenden Spektralgebieten getrieben werden. (Kolloid-Beih. 37. 427—64. 1/6. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.; Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) SKAL.

**Lothar Meyer**, *Bemerkung zu der Arbeit von M. Wolfke und J. Mazur: Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände.* Der von WOLFKE u. MAZUR gefundene Umwandlungspunkt organ. Fl. (vgl. C. 1932. II. 9), an welchem eine Änderung der DE. stattfindet, ist eine Analogie zur Temp.-Abhängigkeit der DE. von festem HCl bei ca. 100° absol. Dieses Verh. ist bei HCl auf das Auftreten von Rotation der Moll. im Gitterverband zurückgeführt worden. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß der bei Ä. u. Nitroblz. gefundene Umwandlungspunkt ein „Auftauen der Rotationsbeweglichkeit“ darstellt. Man hat zwar meist angenommen, daß die Moll. diesen Freiheitsgrad bereits beim Schmelzen erhalten. Doch haben sich Anhaltspunkte dafür ergeben, daß Fl., besonders mit komplizierten Moll. nicht völlig ungeordnet sind u. gewissermaßen einen mesomorphen Zustand darstellen. Es ist wahrscheinlich, daß die kinet. Energie der Moll. am F. nicht ausreicht, um die räumliche Behinderung freier Rotation durch die Nachbarmoll. zu überwinden. Da diese Behinderung erst dann verschwinden dürfte, wenn eine größere Anzahl Moll. gleichzeitig zur freien Rotation übergeht, ist die relativ große Schärfe dieses Überganges verständlich. Dementsprechend hält Vf. die beiden Zustände nicht für verschiedene Modifikationen im Sinne der Phasenlehre u. vermutet, daß diejenigen Mol.-Eigg., die im Dampfzustand oder in verd. Lsg. gemessen werden (Dipolmoment), an diesem Umwandlungspunkte keine Änderung erfahren. (Z. Physik 75. 421—25. 1932. Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) EITZ.

**H. W. Foote und John E. Vance**, *Das System Natriumjodat-Natriumoxalat-Wasser.* Das ternäre System  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurde mit Hilfe von 4 Löslichkeitsisothermen zwischen 0 u. 50° untersucht. In dem untersuchten Temperaturbereich gibt es kein Doppelsalz. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 26. 16—18. Juli 1933. New Haven, Conn., Yale Univ., Dept. of Chem.) SKALIKS.

**Robert Höltje**, *Die Natriumhydroxyd-Natriumcyanidschmelze.* NaOH u. NaCN reagieren in der Schmelze bei Abwesenheit von W. u. O erst oberhalb 500° zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{H}_2$ . Bei Ggw. von wenig W. setzt bei 300° unter Verseifung des NaCN zu  $\text{NH}_3$  Formiat u. Bldg. von Carbonat, H u. kleinen Mengen von  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  die Rk. ein. Bei Ggw. von O wird das NaCN je nach der Menge des O teils oxydiert unter N-Bldg., teils durch dabei entstehendes W. zu  $\text{NH}_3$ , H u. Carbonat verseift, oder in Carbonat, N u. Nitrat übergeführt. Die Begünstigung des Aufschlusses von  $\text{SnO}_2$  in der NaOH-Schmelze durch NaCN-Zusatz (vgl. C. 1932. II. 252) wird darauf zurückgeführt, daß bei der Stanatldg. freiwerdendes W. zur Verseifung des Cyanids verbraucht wird. Zusatz von metall. Na zu der NaOH- $\text{SnO}_2$ -Schmelze begünstigt ebenfalls den Aufschluß. (Z. anorg. allg. Chem. 214. 65—72. 2/9. 1933. Freiberg, Bergakad.) ELSTNER.

**René Wurmser und Nélícia Mayer-Reich**, *Über das Gleichgewicht zwischen der Milchsäure und der Brenztraubensäure*. (Vgl. C. 1932. II. 1741.) Vff. bestimmen nochmals das Oxydationsreduktionspotential von Milchsäure-Brenztraubensäure bei  $p_H = 7,3$  unter Verwendung der Milchsäuredehydrase nach STEPHENSON als Katalysator u. Kresylviolett als Indicator. Für  $37^{\circ}$  wird die Änderung der freien Energie bei Umsetzung eines Mols zu  $11600 \pm 100$  cal berechnet, d. i. 42% der Rk.-Wärme (20 000 cal). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 612—14. 27/2. 1933.) L. ENGEL.

**Wo. Ostwald und H. Erbring**, *Gleichrichterwirkung und heterogene Katalyse an Kupfer-Kupferoxydulsystemen*. Eine Cu-Cu<sub>2</sub>O-Platte, die als Gleichrichter u. Photozelle benutzt wird, erweist sich gleichzeitig als Katalysator gewisser Oxydationsrkk. Untersucht wurde die Oxydation des p-Phenylendiamins mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. KClO<sub>3</sub>, bei welcher Chinhydron u. Anilinschwarz gebildet wird. Nach Aufnahme der Stromspannungscharakteristiken u. gewichtsanalyt. Best. der gebildeten Rk.-Prodd. für „gute“ u. „schlechte“ Platten, zeigt es sich, daß die Stärke der Gleichrichterwrkg. der katalyt. Wrkg. parallel geht. Oxydation der Platten durch Ausglühen u. Red. durch Ablöschen der erhitzten Platte mit A. beeinträchtigt die Gleichrichterwrkg. u. in noch stärkerem Maße die katalyt. Wirksamkeit. Ein katalyt. Effekt wurde bei sogenannten „sperrschichtfreien“ Cu<sub>2</sub>O-Cu-Platten ebenfalls festgestellt. Auch ließ sich in diesem Falle eine Gleichrichterwrkg. gegenüber einer aufgepreßten Stahlelektrode nachweisen, obwohl eine „innere“ Sperrschicht nicht vorhanden war. Die Ergebnisse werden unter Bezugnahme auf die Unterss. von SCHOTTKY u. Mitarbeitern diskutiert u. die Folgerung gezogen, daß der experimentell gezeigte Zusammenhang beider Effekte sich auf die Wrkg. der äußeren Oxyduloberfläche (bzw. Cu<sub>2</sub>O-Cu-Oberfläche) bezieht. Die Bedeutung des von OSTWALD eingeführten Faktors der „Form-Feldstärke“ bei diesen Vorgängen wird betont. (Kolloid-Z. 57. 7—14. 1931. Leipzig.) GURIAN.

**Lew Kowarski**, *Bewegung flüssiger Tropfen auf wachsenden Krystallen*. In einer am Boden elektr. geheizten u. oben durch W. gekühlten Kammer wird p-Toluidin sublimiert. Die Krystalle setzen sich an der Schneide einer Rasierklinge ab. Wenn die Temp. am Boden der Kammer auf  $40-50^{\circ}$  gesteigert wird, erscheinen plötzlich fl. Tröpfchen auf den aufsublimierten Krystallen; diese Tröpfchen bewegen sich in bestimmter Weise u. können 20—30 Min. u. länger fl. bleiben ohne Änderung des Durchmessers ( $\sim 10 \mu$ ). Dann werden sie plötzlich fest. Aus den beobachteten Erscheinungen wird geschlossen, daß die Tropfen nicht in direktem Kontakt mit den Kryställchen sind (Oberflächenschicht) u. daß gewisse Strömungen an der Oberfläche vorhanden sind. Das Krystallwachstum kann durch die Tröpfchen beschleunigt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1091—93. 10/4. 1933.) SKALIKS.

Nevil Vincent Sidgwick, *Some physical properties of the covalent link in chemistry*. London: Oxford U. P. 1933. 8°. 9 s. net.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**F. Bloch**, *Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie*. Vf. berechnet die Bremsung rasch bewegter (Geschwindigkeit  $v$ ) geladener (Ladung  $e$   $E$ ;  $e$  = Elektronenladung) Teilchen beim Durchgang durch Materie unter Vernachlässigung der Rückwrkg. des bremsenden Atoms auf das gebremste Teilchen. Für die beiden Grenzfälle, daß  $2\pi e E/hv$  ( $h$  = PLANCKSches Wirkungsquantum) groß bzw. klein gegen 1 ist, werden die Formeln von BOHR bzw. von MÖLLER u. BETHE erhalten. (Ann. Physik [5] 16. 285—320. 2/2. 1933. Leipzig, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) L. ENGEL.

**R. Kollath**, *Der Einfluß der Winkelverteilung gestreuter Elektronen auf die Messung des Wirkungsquerschnittes*. 1. Bei der Messung des Wirkungsquerschnittes von Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen bedingt die endliche Größe der Strahlblenden eine Unsicherheit insofern, als die kleinen Ablenkungen in verschiedenem Maße erfaßt werden; dieser Einfluß der endlichen Größe der Strahlblenden wird für kleinste Elektronengeschwindigkeiten meistens stark überschätzt, was unter Berücksichtigung der Winkelverteilung gestreuter Elektronen an einigen beliebig herausgegriffenen, zahlenmäßig durchgerechneten Beispielen bewiesen wird. — 2. Die schon mehrfach diskutierten Diskrepanzen zwischen den Querschnittmessungen nach der RAMSAUER- u. nach der TOWNSEND-Methode lassen sich weitgehend auf die ganz verschiedenen Definitionen u. Vers.-Bedingungen in beiden Methoden zurückführen,

wenn man die Geschwindigkeitsverteilung der diffundierenden Elektronen sowie die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen richtig in Rechnung setzt. Die aufeinander umgerechneten Querschnittswerte nach beiden Methoden stimmen für Ar, H<sub>2</sub> u. CO zwischen 1 u. 3  $\sqrt{V}$  merklich besser überein als die nicht aufeinander umgerechneten. (Ann. Physik [5] 15, 485—515. 1932. Berlin-Reinickendorf.) KOLLATH.

**E. N. Gapon**, *Über die Theorie des Atomkerns*. I. (Vgl. C. 1933. II. 173.) Nach einer kurzen histor.-krit. Übersicht der älteren Theorien des Atomkerns wird die Theorie von RUTHERFORD als die brauchbare Grundlage für die vom Vf. entwickelte Theorie des Kerns anerkannt; als Ausgangspunkt dient die Hypothese von RUTHERFORD, daß der Atomkern aus zwei Zonen mit positiv geladenen u. neutralen Teilchen besteht, wobei unter positiv geladenen die Protonen u.  $\alpha$ -Teilchen, unter neutralen Teilchen ein Proton + Elektron bzw. ein  $\alpha$ -Teilchen + zwei Elektronen verstanden wird. Nach der Abschätzung von vier Verteilungsmöglichkeiten der geladenen u. neutralen Teilchen auf die beiden Zonen des Kerns wird die Verteilung als Grundlage angenommen, bei welcher als positive Teilchen  $\alpha$ -Teilchen u. Protonen, u. als Neutralteilchen Neutronen auftreten. Die Annahme des Vorhandenseins von  $\alpha$ -Teilchen u. Neutronen im Kern wird durch das radioakt. Tatsachenmaterial u. den experimentellen Nachweis von Neutronen unterstützt. Vf. formuliert dann die Zusatzhypothese, die die Best. der Anzahl von  $\alpha$ -Teilchen u. Neutronen im Kern ermöglichen soll: in der ersten Zone des Atomkerns kann es maximal zwei Protonen geben. Es wird gezeigt, daß die Theorie imstande ist, den von ST. MEYER angegebenen Massendefekt für Protonen u. Elektronen zu erklären. Insbesondere wird die Anwendbarkeit der Theorie im Falle des Massen-defekts für die Kerne mit geradzahlg. Ladung untersucht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 837—42. 1932. Moskau.) KHODSCHAIAN.

**E. N. Gapon**, *Über die Theorie des Atomkerns*. II. Mitt. *Radioaktiver  $\beta$ -Zerfall*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert die Schwierigkeiten der Deutung des sogenannten kontinuierlichen Magnetspektrums der  $\beta$ -Strahlen. Neben den bisherigen Theorien ist die relativitätstheoret. Betrachtung auch geeignet, den kontinuierlichen Charakter des  $\beta$ -Spektrums zu begründen. Infolge des notwendigen Massendefekts beim „Eintritt“ in den Kern soll die  $M \cdot m_0^*$  des Elektrons in verschiedenem Grade von seiner Ruhemasse abweichen. Da die  $M$ . des Elektrons außerhalb des Kerns konst. Wert  $m_0$  besitzt, andererseits die Energie des Elektrons vor u. nach dem Austritt aus dem Kern gleich bleibt, falls der Energiesatz beibehalten werden soll, so muß beim Austritt des Elektrons die Differenz  $m_0 - m_0^*$  kompensiert werden. Je nach dem Vorzeichen dieser Differenz findet dann eine Umwandlung der kinet. Energie des Elektrons in die  $M$ . oder umgekehrt statt. Für die Best. der Intensität der  $\beta$ -Strahlen in Abhängigkeit von der kinet. Energie ist notwendig, die Schwankung der Elektronenmasse zu kennen; dabei werden Fälle unterschieden u. diskutiert, wo zwei oder mehr Elektronen einen Austausch ihrer Massen aufweisen. Zwecks größerer Präzision der Theorie wird der Übergang in die Gebiete der negativen Energie für unmöglich gehalten; der Massenaustausch erreicht dann seine Grenzen, wenn die  $M$ . eines Elektrons gleich Null wird u. die des anderen sich verdoppelt. Es wird gezeigt, daß die Anzahl der Elektronen mit gegebener kinet. Energie der Wahrscheinlichkeit der Schwankung der Elektronenmasse proportional sein soll. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die ermöglicht, die maximale Schwankung der Elektronenmasse aus den Grenzgeschwindigkeiten der  $\beta$ -Teilchen im Magnetspektrum zu berechnen. Es ergibt sich weiter, daß die Breite des Spektrums, das ist die Differenz der kinet. Energie der den beiden Grenzgebieten entsprechenden Elektronen, gleich ist dem Unterschied zwischen dem größten u. kleinsten Energiewert der Elektronen im Kern. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 843—48. 1932. Moskau.) KHODSCHAIAN.

**E. N. Gapon**, *Über die Theorie des Atomkerns*. III. Mitt. *Zur Theorie des Massendefekts der Atomkerne*. (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Erklärung des Zustandekommens des Massendefekts werden drei Voraussetzungen aufgestellt: 1. Ruhemasse des Protons bleibt immer gleich 1,00724 konventionellen Einheiten nach ASTON ( $O = 16$ ); 2. Ruhemasse des Elektrons unter n. Bedingungen ist gleich 0,000548 (bei  $O = 16$ ); 3. die Elektronenmasse kann negative Werte annehmen; somit wird die Gruppe aus Elektronen u. Protonen mit negativer Energie stets Massendefekt aufweisen. Diese Voraussetzungen ermöglichen die Ableitung der  $M$ . des Systems Proton—Elektron, die nach CHADWICK dem Neutron zukommt, wobei das Neutron als eine Verb. des Protons mit

dem Elektron von negativer M. zu betrachten ist. Es werden zwei Niveaus für negative Energie des Elektrons angenommen. Der Massendefekt für ein Elektron beim Aufbau des Heliumkerns aus 4 Protonen u. 2 Elektronen wird angegeben. Systemat. Studium von Massendefekten verschiedener Kerne soll die schemat. Festlegung der negativen Energieniveaus des Elektrons ermöglichen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 849—50. 1932. Moskau.)

KHODSCHAIAN.

**E. N. Gapon**, *Über die Theorie des Atomkerns. IV. Verteilung der  $\alpha$ -Teilchen und Neutronen im Atomkern.* (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird angenommen, daß die I. Zone des Atomkerns mit dem aus zwei Protonen u. einem Elektron bestehenden Teilchen A ausgefüllt wird. Das Teilchen wird durch seine M., Ladung u. vier Quantenzahlen charakterisiert; dabei geschieht die Verteilung der Teilchen auf die einzelnen Gruppen in der I. Zone des Kerns analog der Elektronenverteilung in der äußeren Sphäre des Atoms, u. zwar entsprechend dem PAULI-Prinzip, welches in diesem Falle lautet: im Atomkern können keine zwei A-Teilchen alle 4 Quantenzahlen von demselben Wert besitzen. Da das Vorhandensein der  $\alpha$ -Teilchen im Kern experimentell feststeht, ist es notwendig, paarweises Auftreten der A-Teilchen im Kern anzunehmen. Verteilung der Neutronen in der II. Zone des Kerns wird gleichfalls, unter Charakterisierung des Neutrons durch die M., Ladung u. vier Quantenzahlen durchgeführt. Die Ausfüllung der beiden Zonen verläuft nicht parallel, sondern in der I. Zone werden mehr Gruppen ausgefüllt als in der II. Zone. Die Verteilung der Teilchen auf beide Zonen sowie die mechan. Momente der Kerne für verschiedene Elemente werden tabellar. zusammengefaßt. Die mechan. Momente werden berechnet mittels der Vektorrechnung nach HUND; der numer. Wert des resultierenden Vektors (Summe der Teilvektoren der beiden Zonen) in den Einheiten  $h/2\pi$  ausgedrückt, stellt dabei die Größe des mechan. Moments des Atomkerns dar. Die Atomkerne werden in vier Gruppen verteilt u. die Anwendbarkeit des Vektorschemas an diese Gruppen näher diskutiert. Zum Schluß vergleicht Vf. die Formulierungen des PAULI-Prinzips für äußere Elektronen, positive A-Teilchen u. Protonen sowie Neutronen u. gibt dem Prinzip folgende allgemeine Fassung: Im Atom dürfen nur drei Teilchen mit gleichen 4 Quantenzahlen vorhanden sein; diese Teilchen unterscheiden sich durch die Werte ihrer Ladungen: + 1, 0, — 1. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 851—61. 1932. Moskau.)

KHODSCHAIAN.

**E. N. Gapon**, *Modelle der Atomkerne.* Vf. gibt eine Reihe von Kernmodellen an, die geeignet sind, den Bildungsvorgang sowie den genet. Zusammenhang der Kerne zu veranschaulichen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 862—63. 1932. Moskau.)

KHODSCHAIAN.

**E. Fermi** und **B. Rossi**, *Wirkung des magnetischen Erdfeldes auf die durchdringende Strahlung.* Die Hypothese wird zugrundegelegt, daß die durchdringende Strahlung primär von der Wrkg. geladener Teilchen (Elektronen oder Protonen) kommt, die aus dem Weltraum kommen u. auf große Entfernungen von den Himmelskörpern isotrop u. gleichförmig verteilt sind. Die Wrkg. des erdmagnet. Feldes in den verschiedenen Breiten u. Höhen wird diskutiert u. die Ergebnisse werden mit den experimentellen verglichen. — Geht man vom magnet. Pol gegen den Äquator, so muß die bei einer bestimmten Höhe beobachtete Gesamtintensität der Strahlung konstant bleiben bis zu jenem Abstand vom Äquator, in dem das Erdfeld einige Korpuskeln nicht mehr ankommen läßt. Von diesem Punkt an muß die Intensität stetig abnehmen bis zum Äquator. Eine derartige Abhängigkeit ist beobachtet von CLAY, von CLAY u. BERLAGE u. von COMPTON. — Bei einer gegebenen magnet. Breite muß die Intensität von der Grenze der Atmosphäre nach unten in einer bestimmten Richtung konstant bleiben bis zu dem Punkt, wo die langsameren Korpuskeln anfangen absorbiert zu werden. Von diesem Punkt an wird die Intensität geringer. Bei einem genügend großen Abstand von der Grenze der Atmosphäre muß die Intensität derjenigen gleich werden, die ohne Magnetfeld beobachtet würde. Die von REGENER gemessene Intensitätskurve in Abhängigkeit von der Höhe hat diesen Typus (wenn man berücksichtigt, daß hier die Gesamtintensität in allen Richtungen gemessen ist). — Die Vff. schließen aus der qualitativen Übereinstimmung ihrer Überlegungen mit der Erfahrung, daß die bisherigen Verss. mit der Hypothese verträglich sind, daß die durchdringende Strahlung primär eine Korpuskularstrahlung ist, auch wenn man die Wrkg. des Erdfeldes betrachtet. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 346—50. 5/3. 1933.)

SCHNURMANN.

**C. G. Barkla** und **J. S. Kay**, *Abhängigkeit der J-Diskontinuität von dem Zustand der Materie. (J-Phänomen. Teil X.)* (IX. vgl. C. 1929. I. 2855.) Es wird über Vers. berichtet, die im Laufe von 3 Jahren in großer Zahl durchgeführt wurden u. von denen eine Auswahl wiedergegeben wird. Experimentelles Verf. wie in früheren Arbeiten. — Aus den Vers.-Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Bei gegebener Form des App. u. gegebenen Arbeitsbedingungen hängt das Auftreten oder Nichtauftreten des Phänomens von einem gewissen Zustand der streuenden Materie ab, der mit den bisher bekannten Mitteln nicht nachzuweisen ist. 2. Bei gegebener Streusubstanz gibt es bestimmte Werte der an der Röntgenröhre liegenden Spannung, die für das Auftreten der Erscheinung besonders günstig sind. 3. Die systemat. Verschiebung der Diskontinuität durch Änderung der Röhrenspannung bestätigt die frühere Feststellung, daß der krit. Zustand der Strahlung an einer Diskontinuität durch die Durchschnittszus. des heterogenen Strahls gegeben ist u. nicht durch irgendeinen oder mehrere besondere Bestandteile. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 457—72. Aug. 1933. Edinburgh, Univ.) SKAL.

**S. Bhargava** und **J. B. Mukherjee**, *Modifikation von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie.* Die C. 1931. I. 2720 u. 2970 referierten Vers. über die Teilabsorption von  $CuK_{\beta}$ -Strahlung durch Kohlenstoff u. von  $AgK_{\alpha}$ -Strahlung durch Ni werden ausführlicher geschildert. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad I. 48—53. 1931/32. Allahabad Univ., Dept. of Physics.) SKALIKS.

**D. L. Webster**, **W. W. Hansen** und **F. B. Duveneck**, *Wahrscheinlichkeiten der K-Ionisierung von Silber durch Kathodenstrahlen.* (Vgl. C. 1933. II. 12.) Die K-Ionisierung durch Stoß wird experimentell u. theoret. untersucht: Extrem dünne Ag-Filme werden mit Kathodenstrahlen von Energien bis zum 7-fachen des kleinsten Ionisationspotentials bombardiert. Die Verhältnisse der Wahrscheinlichkeiten der K-Ionisierung bei verschiedenen Spannungen werden durch die Verhältnisse der K-Linienintensitäten bestimmt (nach einigen Korrekturen). Die verschiedenen Korrekturen werden im einzelnen besprochen. — Die wellenmechan. Formeln der Literatur gründen sich alle auf die BORNSche Näherung, die nur für große  $U$  gültig ist; sie sind also hier nicht gut anwendbar ( $U$  = Verhältnis der Röhrenspannung zum kleinsten Ionisationspotential). Die klass. Quantentheorie wird für den vorliegenden Zweck ausgestaltet, u. es wird eine Formel ohne erstlich ungenaue Näherungen erhalten, aber diese gibt die Versuchsdaten nur ihrem allgemeinen Typus nach wieder. Das Versagen der klass. Quantentheorie hat vermutlich in Widersprüchen beim Unbestimmtheitsprinzip seinen Grund, nicht darin, daß das Gesetz der Abstoßung zwischen Kathodenstrahlteilchen u. K-Elektron unrichtig formuliert ist. Doch liefert eine Abänderung dieses Gesetzes (Exponent  $-3$  statt  $-2$ ) eine Formel, welche die Versuchsdaten recht gut wiedergibt. (Physic. Rev. [2] 43. 839—58. 1/6. 1933. Stanford Univ.) SKALIKS.

**M. N. Saha** und **R. S. Sharma**, *Über die Deutung der Werte der Röntgenkerne.* Da die Röntgendiagrammlinien dieselbe Struktur wie Alkalispektren zeigen, hat man bisher meist angenommen, daß die Röntgenkerne in derselben Weise berechnet werden können wie die Terme des H u. der Alkalien. Diese Analogie ist aber irreführend, wie SAHA u. RAY nachweisen konnten (C. 1927. II. 212). Sie rührt daher, daß nach dem PAULI-Prinzip der Verlust eines einzigen Elektrons aus einer abgeschlossenen Schale die gleichen Niveauwerte bedingt wie die Anwesenheit eines einzigen Elektrons außerhalb der abgeschlossenen Schale. Da nun die Röntgenspektren durch Herauswerfen eines Elektrons aus irgendeinem Niveau u. nachfolgenden Übergang eines Elektrons aus einem äußeren Niveau in das erstgenannte entstehen, muß geschlossen werden, daß die Röntgenkerne in wesentlich anderer Weise berechnet werden müssen als bisher. — In der vorliegenden Arbeit wird mehr nur eine Übersicht über die in diesem Zusammenhang auftretenden Fragen gegeben: Theoret. bzw. empir. Formeln für Ionisationspotentiale, für die Abschirmungswirkg. äußerer Elektronen u. anderes; vgl. dazu das Original. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad I. 119—34. 1931/32. Allahabad Univ., Dept. of Physics.) SKALIKS.

**F. C. Chalklin** und **L. P. Chalklin**, *Einige Wellenlängenbestimmungen im Gebiet der sehr weichen Röntgenstrahlen.* Es wird über photograph. (z. T. mikrophotometr.) Wellenlängenmessungen mit einem Gitterspektrographen berichtet. Apparatur u. Meßverf. werden genauer beschrieben. Um Störungen durch auf der Antikathode abgeschiedenen C zu vermeiden, arbeiten Vff. mit h. Antikathode: Metall in Blattform u. in schlechtem therm. Kontakt mit der wassergekühlten Antikathode. Zum Teil wird auch die Methode von TRIBAUD u. SOLTAN angewandt: Glühkathode aus dem zu untersuchenden Element; das Metall verdampft u. schlägt sich dauernd auf der k.

Antikathode nieder. Glasgitter mit 1134, 600 u. 300 Strichen/mm werden benutzt. — Folgende Elemente werden untersucht: *Mo* (42), *Rh* (45), *Pd* (46), *Ag* (47), *Ta* (73), *W* (74), *Pt* (78); ferner *C* (6), *N* (7) u. *O* (8) als Verunreinigungen. Wellenlängen zwischen 23 u. 75 Å; Bezugslinie  $Cu L_{\alpha} = 13,306 \text{ \AA}$ . Die Messungsergebnisse u. die den einzelnen Linien entsprechenden wahrscheinlichen Übergänge werden in einer Tabelle zusammengestellt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 363–89. Aug. 1933. London.)

SKALIKS.

**R. Forrer**, *Zwischenatomare Elektronen in den Kristallgittern*. Die Berechnung der Berührungspunkte der Elektronenbahnen (vgl. C. 1932. II. 342. 343) versagt im Falle des  $Fe_2O_3$ ; nach der bisher angewandten Methode ergeben sich 10 Berührungspunkte, die sich aber aus dem Gitterbau nicht ohne weiteres verstehen lassen, da jedes Fe-Atom nur 4 nächste Nachbarn hat. Vf. nimmt daher die Existenz von zwischen den Atomen verlaufenden Elektronenbahnen an (vgl. die Zeichnungen im Original) u. zeigt die Brauchbarkeit dieser Annahme auch für den Fall des Magnetits u. des  $\delta$ -Fe. Ebenso ist die Annahme zwischenatomarer Elektronen bei dem C. 1932. II. 343 referierten Gesetz der F.F. von Bedeutung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1097–99. 10/4. 1933.)

SKALIKS.

**F. C. Blake**, *Über die Faktoren, welche die nach den verschiedenen Methoden der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse erhaltenen Reflexionsintensitäten beeinflussen*. (Vgl. C. 1933. II. 176.) Zusammenfassende Übersicht, in der auch eigene Vers.-Ergebnisse mitgeteilt sind. (Rev. mod. Physics 5. 169–202. Juli 1933. Ohio State Univ., Mendenhall Lab. of Physics.)

SKALIKS.

**Gunji Shinoda**, *Röntgenuntersuchungen über die thermische Ausdehnung von Festkörpern*. Teil I. Es wurden Aufnahmen mit ziemlich grobkristallinen Materialien hergestellt (Cu-Strahlung). Auf den sonst diffusen Linien erscheinen dann Reflexe der einzelnen Kristallite, die sich genauer vermessen lassen. Zwei verschiedene Röntgenkameras wurden angewandt, eine gewöhnliche Kamera nach DEHLINGER u. eine andere mit verschiebbarem Plattenhalter, die kurz beschrieben ist. — Ergebnisse: *Ausdehnungskoeff.* ( $10^{-6}$ ) für *Al* (30–90°):  $\alpha = 22,9$ ; *Sn* (34–194°):  $\alpha_1 = 45,8$ ,  $\alpha_2 = 25,7$ ; *In* (23–87°):  $\alpha_1 = 45,0$ ,  $\alpha_2 = 11,7$ ; *Zn* (31–118°):  $\alpha_1 = 64,5$ ,  $\alpha_2 = 10,8$ ; *Tl* (32 bis 91°):  $\alpha_1 = 72$ ,  $\alpha_2 = 9$ . *Gitterkonstanten* für *Sn*:  $a = 5,824 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,5415$ ; *In*:  $a = 4,581 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,077$ . (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 16. 193–201. Mai 1933. The Osaka Univ. of Engin., Physical Lab.)

SKALIKS.

**P. Wiest**, *Bemerkung zur Frage der Unterschiede von Gitterkonstanten von Einkristallen und vielkristallinem Material*. (Vgl. C. 1932. I. 2806.) Entgegnung auf eine Zuschrift von PHILLIPS u. BRICK (C. 1933. I. 3049). Neuere Vers. des Vf. an Ag-Cu stimmen mit den Ergebnissen von PHILLIPS u. BRICK im wesentlichen überein, die Unterschiede in den Gitterkonstanten von Einkristalldrähten u. -pulver gegenüber fein- u. grobkörnigen Drähten fanden. Die Gitterkonstanten sind nicht Funktionen der Korngröße, sondern wahrscheinlich Funktionen des Verformungsgrades, der Glühzeit u. der Glühzeit, weil die durch Kaltverformung entstehenden Gitterstörungen durch die nachfolgende Glühbehandlung u. Rekristallisation nur sehr wenig entfernt werden. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 255. 5/5. 1933. Stuttgart, Röntgenlab. an der T. H.)

GOLDBACH.

**V. Posejpal**, *Neue Bemerkungen zum Atomradius des Kohlenstoffs im Diamanten*. Die C. 1933. I. 3679 referierten Berechnungen werden vervollständigt (Linien B u. C) u. genauer diskutiert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1655–57. 29/5. 1933.)

SKAL.

**A. Rossi**, *Die Kristallstruktur von  $LaSn_3$  und  $LaPb_3$* . Pulveraufnahmen der beiden Verb. mit Cu-Strahlung sind vollkommen ähnlich, die Kristallstrukturen stimmen also überein. —  $LaSn_3$ ,  $a = 4,772 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $T_d^1$ ,  $O^1$  oder  $O_h^1$ . 1 Mol. im Elementarwürfel. *La* in 000; *Sn* in  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . —  $LaPb_3$ ,  $a = 4,893 \text{ \AA}$ . Die bei der erstgenannten Verb. angegebene Atomverteilung gibt auch hier mit den Röntgendiagrammen gut übereinstimmende theoret. Intensitätswerte. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 839–46. 21/5. 1933. Florenz, Inst. f. allg. u. physikal. Chemie d. Univ.)

SKALIKS.

**D. Beljankin**,  $\zeta-Al_2O_3$  ist mit  $\gamma-Al_2O_3$  identisch. (Vgl. C. 1932. II. 2614.) Die von BARLETT (C. 1932. II. 2614) angenommene Zeta-Modifikation hat die gleiche Lichtbrechung u. D., sowie den gleichen röntgenograph. Befund, nämlich ein kub., flächenzentriertes Gitter mit den Abständen  $a = 7,90$ , wie die bereits bekannte Beta-Form; ist also mit dieser ident. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1933. 300 bis 302.)

ENSZLIN.

**K. W. Butkow**, *Absorptionsspektren von Metallhalogenverbindungen*. (Vgl. C. 1932. I. 643.) Zusammenfassende krit. Übersicht des vorhandenen Materials über die Absorptionsspektren der Metallhalogenide u. über die sich daraus ergebenden möglichen Schlußfolgerungen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 310—35. 1932. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) KLEVER.

**Wlad. Gabryelski** und **L. Marchlewski**, *Die Absorption von ultraviolettem Licht durch einige organische Verbindungen*. 28. (27. vgl. C. 1932. I. 1491.) Es ist früher gezeigt worden, daß *reduzierende Zucker* in wss. Lsgg. keine selektive Absorption aufweisen. Dieser Befund wurde durch Unterss. an Cellobiose u. den Acetylderiv. verschiedener Biosen in W. oder Chlf. bestätigt. *Raffinose* wurde erneut untersucht, doch konnte auch bei besonderer Berücksichtigung des kurzwelligen Spektrums bis  $\lambda = 2105$  keine selektive Absorption gefunden werden. — *Cellobiose*, durch Verseifung von Acetylcellobiose mit  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. Nadeln aus verd. A., F. 225°. — *Acetylcellobiose*, aus Cellulose mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Acetanhydrid, F. 222,7° aus 75%ig. A. —  $\beta$ -*Acetyllactobiose*, aus Lactobiose u. Acetanhydrid + Na-Acetat. Krystalle aus A., F. 90°. — *Acetylsaccharose*, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, F. 67° aus A. Ist sehr durchlässig für ultraviolettes Licht. — *Acetylmaltose*, aus 2 Moll. Maltose, 1 Mol. Na-Acetat u. 4,5 Moll. Acetanhydrid. F. 158° aus A. Sehr lichtdurchlässig. Vff. haben C. 1932. II. 2171 gezeigt, daß wss. Zuckerlsgg. keine Aldehydzucker enthalten u. bei Einw. von NaOH eine auf Ggw. von Aldehydzuckern deutende selektive Absorption annehmen. Es wurde nun gefunden, daß diese Absorption durch Neutralisieren der NaOH mit HCl wieder zum Verschwinden gebracht werden kann. Bei langer Einw. von NaOH entsteht ein Prod., dessen selektive Absorption bei der Einw. von Säuren bestehen bleibt. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1933. 87—94. Jan.-März.) OSTERTAG.

**L. Marchlewski** und **Tad. Surzycki**, *Die Absorption von ultraviolettem Licht durch organische Verbindungen*. 29. (28. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Lichtabsorption der 3 isomeren *Pyridincarbonsäurediäthylamide* in wss. Lsgg. Die  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Verb. wurden von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI (C. 1931. I. 2880) dargestellt, die  $\beta$ -Verb. ist das Herzmittel *Coramin*. Die Verb. absorbieren in gleicher Weise u. zeigen ein Band, dessen Maximum (2625, 2615 u. 2580 Å) mit zunehmender Entfernung der  $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -Gruppe vom N-Atom nach dem kurzwelligeren Teil des Spektrums verschoben ist. Das komplizierte Pyridinspektrum macht sich nicht bemerkbar. Während p-Deriv. der Benzolreihe oft viel stärker absorbieren als ihre Isomeren, ist die Intensität des p-Deriv. von der des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Deriv. nicht merklich verschieden. Alle 3 Verb. folgen dem BEERSchen Gesetz. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1933. 95—98. Jan.-März.) OSTERTAG.

**K. W. F. Kohlrausch**, *Ramaneffekt und Molekülstruktur*. Zusammenfassende Darst. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. Nr. 305. Revista 317—27. Juli-Aug. 1933. Graz.) R. K. MÜLLER.

**R. Samuel** und **Mohd. Jan Khan**, *Ramaneffekt einiger komplexer Cyanide*. Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. IV. (II. vgl. C. 1933. I. 1899.) Die Ramanspektren folgender komplexer Cyanide werden aufgenommen.  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_5$ ,  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ . Da die Lsgg. gefärbt sind, benötigt man trotz der sehr lichtstarken Versuchsanordnung lange Belichtungszeiten. Die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 besitzen 2 Ramanfrequenzen, von denen die höhere (bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) als innere Schwingung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe, die niedrigere (bei  $300\text{—}600\text{ cm}^{-1}$ ) den Schwingungen der CN-Gruppe gegen das Zentralatom zuzuordnen ist. (Z. Physik 84. 87—91. 17/7. 1933. Muslim Univ. Aligarte, Indien, Departm. of Physics.) DADIEU.

**N. Gopal Pai**, *Ramanspektren von Jodiden*. II. Teil. *Äthyl-, Propyl- und Isobutyljodide*. (I. vgl. C. 1933. I. 17.) Es werden die Ramanspektren von *Äthyl-, Propyl- u. Isobutyljodid* aufgenommen. Die photochem. Zers. der Stoffe bei der Bestrahlung, die eine störende Braunfärbung infolge J-Abscheidung verursacht, wird durch eine kontinuierliche Dest. während der Bestrahlung unschädlich gemacht. Um die letzten J-Anteile, die noch immer eine Gelbfärbung der Substanz verursachen, zu entfernen, bleibt die bei der Dest. zirkulierende Fl. eine gewisse Strecke mit blankem Cu-(Draht) in Berührung. Auch bei 90-std. Bestrahlung passierten die Stoffe das Untersuchungsgefäß vollständig farblos; daher wird eine Reihe von früheren Autoren nicht beobachteter Ramanlinien gefunden. Die starke Linie bei ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  wird wie üblich

der C—J-Schwingung zugeordnet. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 7. 519—29. 20/4. 1933. Calcutta.)

DADIEU.

**W. Bielenberg**, *Abesche Zahl und Konstitution flüssiger organischer Verbindungen*. Die ABESCHE Zahl  $\nu = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$  erweist sich in ganz ähnlicher Weise abhängig von der Konst. organ. Verb. wie die Refraktion. Man kann daher  $\nu$  ebenfalls zu Konstitutionsbest. benutzen. Es wird der Zusammenhang zwischen  $\nu$  u. der Refraktion gezeigt. (Physik. Z. 34. 632. 15/8. 1933. Freiberg i. S.) HÖLEMANN.

**R. Lucas** und **M. Schwob**, *Über die anomale elektrische und magnetische Doppelbrechung*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1933. I. 2919 referierten Arbeit. (J. Physique Radium [7] 4. 287—300. Juni 1933.)

HÖLEMANN.

**Roman Smoluchowski**, *Magnetische Auslöschung der Tellurfluoreszenz*. Nach VAN VLECK ist die bisher nur an  $J_2$  bekannt gewesene magnet. Auslöschung verursacht durch die Ungültigkeit des Verbotes des strahlungslosen Zerfalls in der Gegend der Überschneidung einer stabilen u. instabilen Potentialkurve. Im  $Te_2$ -Dampf wurden in einem Magnetfeld von 20 000 Gauss bei  $620^\circ$  11 STOKESSche u. 3 anti-STOKESSche Fluoreszenzlinien der eingestrahlten Hg-Resonanzlinie  $4358 \text{ \AA}$  untersucht. Die Auslöschung erreichte ca. 35%. Die 2, 5, 8 u. 11. STOKESSche Linie, die in feldfreien Serien schwächer sind als die benachbarten, werden stärker ausgelöscht ( $35\text{--}39\%$ ) als die anderen ( $32\text{--}33\%$ ). Dies widerspricht der Annahme, daß nur der angeregte Zustand vom Feld beeinflußt wird. Die Auslöschung der Fluoreszenz von  $\lambda 4046$  war nur an der 2. u. 4. Linie zu messen u. beträgt 15%. (Nature, London 131. 914. 24/6. 1933. Warschau, Univ., Inst. f. exp. Physik.)

GUGGENHEIMER.

**Josef Hoffmann**, *Alkalidampffärbungen bei Gläsern und verschiedenen Verbindungen*. (Vgl. C. 1933. I. 1830.) Die Färbungen nicht künstlich verfarbter Silicatgläser durch Na-Dampf ähneln den Bestrahlungsfärbungen der Gläser. — Behandlung mit W. ergibt  $H_2$ -Entw. u. alk. Rk. Die braunen Pigmente sind durch Na- neben Si-Atomen gebildet. Graue, graubraun u. schwarz verfarbte Gläser enthalten elementares Si (Pigment unl. in HCl, l. in HF!). Eine mögliche Wechselwrg. zwischen den beiden Oxydationsstufen des Fe u. dem Na im Glas wird diskutiert. — Alkalidampffärbungen wurden ferner erhalten mit  $SiO_2$  (bräunliche, blaue, schwarze Pigmente; Na, Si),  $Na_2SO_4$  (fleischrot bis blaugrau),  $Na_2B_4O_7$  (gelbbraun, grau, schwarz; am Pigment ist auch B beteiligt),  $Na_3P_2O_7$  (verschiedene Farben, Pigment enthält P). (Z. anorg. allg. Chem. 211. 272—76. April 1933. Wien.)

KUTZELNIGG.

**Augustin Boutaric** und **Jean Bouchard**, *Bemerkungen über die Fluoreszenz von Lösungen und Gasen*. Nach PERRIN (C. 1924. II. 1057) gilt für das auf die Masseneinheit bezogene Fluoreszenzvermögen  $\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$  ( $c$  = Konz.). Die Intensität des Fluoreszenzlichtes hängt unter anderem von den Abmessungen der Küvette ab. Die Formeln, die es gestatten, bei gegebenen Abmessungen der Küvette die Konst.  $K$  zu berechnen, werden abgeleitet. (J. Physique Radium [7] 4. 324—32. Juni 1933. Dijon.)

HÖLEMANN.

**Henri Muraour**, *Einwirkung der  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums, der Röntgenstrahlen und der ultravioletten Strahlen auf Jodstickstoff und einige andere explosive Stoffe*. Zu dem Ref. C. 1933. II. 494 ist nachzutragen: Auch die Einw. von Po- $\alpha$ -Strahlen auf Pb-Nitrid u. auf  $Ag_2C_2$  (aus  $C_2H_2$  u. ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg.) zeigt ein negatives Ergebnis. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 612—13. Juni 1933.)

R. K. MÜLLER.

**Frederick W. Kirkbride** und **Ronald G. W. Norrish**, *Photochemische Primärprozesse*. II. *Das Absorptionsspektrum und die photochemische Zersetzung von Diazo-methan*. (I. vgl. C. 1932. II. 840.) Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum von  $CH_2N_2$  zwischen 4710 u. 2500  $\text{\AA}$  u. finden zwei Absorptionsgebiete, von denen das erste, dem Charakter nach ein Prädissoziationsspektrum, bestehend aus diffusen Banden u. folgendem Kontinuum, bis 3200  $\text{\AA}$  reicht, während das zweite bei 2650  $\text{\AA}$  beginnt u. kontinuierliche, nach kürzeren Wellen steigende Absorption zeigt. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Azomethans zeigt die Ähnlichkeit beider Spektren u. deutet auf das Vorhandensein der Azo-Gruppe auch im  $CH_2N_2$ , wie sie von HANTZSCH u. LIFSCHITZ (C. 1912. II. 2047) zuerst vermutet wurde. Anschließend wird der photochem. Zerfall des  $CH_2N_2$  in einer Quarzapparatur durch Einstrahlung mit einer Hg-Lampe an der Druckänderung verfolgt. Die Quantenausbeute bei Einstrahlung der Linien 4360  $\text{\AA}$  u. 3650  $\text{\AA}$  wird durch Messung mit einer Natriumphotозelle bestimmt u. in beiden Fällen nahe gleich 4 gefunden. Der Rk.-Verlauf ist monomolekular u. scheint durch die Rk.-Gleichung  $CH_2N_2 + h\nu = CH_2 + N_2$  eingeleitet zu werden. Die Folgerkk., welche aus der Analyse der Endprodd. hervorgehen, scheinen

$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_4^* + \text{N}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{CH}_2\text{N}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2$  zu sein. Hiernach sollte die Quantenausbeute 3 betragen, der höhere Wert wird einer Kettenrk. unter Bldg. eines Pyrazolinderiv. zugeschrieben, welches sich in geringer Menge im Rk.-Gefäß findet. Die Resultate stehen im Gegensatz zu denen der therm. Zers., die bei denselben Drucken u. bei 187° zu unkontrollierbaren Explosionen führt. Vff. nehmen an, daß in diesem Falle die Rk. bimolekular ist u. daß die freiwerdende Energie nicht in demselben Grade durch die Bldg. von höhermolekularen Prodd. dissipiert werden kann. (J. chem. Soc. London 1933. 119—26. Febr.)

BRAUER.

L. A. Young und N.H. Frank, *Die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes von Metallen*. In der FOWLERSchen Theorie des Photoeffektes muß eine Annahme über die Zahl der Elektronen gemacht werden, die die Potentialschwelle an der Oberfläche überwinden können. Vff. schlagen hierfür einen Ansatz vor, den sie an anderer Stelle (C. 1932. I. 908) abgeleitet haben. (Physic. Rev. [2] 38. 838—39. Massachusetts Inst. of Technology.)

EISENSCHITZ.

M. Borissov, C. Sinelnikow und A. Walther, *Untersuchung der Sperrschichtphotozellen*. III. (II. vgl. C. 1932. II. 2295.) Vff. untersuchen die Eigg. von Kupferoxydulsperrschichtphotozellen, die nach verschiedenen Verff. hergestellt wurden. Am besten reproduzierbar hinsichtlich ihrer Eigg. erwiesen sich Photoelemente, die nach dem Erhitzen auf 1000° langsam abgekühlt u. dann durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff mit einer dünnen Goldschicht als Elektrode versehen wurden. Die EK. einer solchen Zelle bei Belichtung mit einer 50-Watt-Glühlampe betrug etwa  $\frac{1}{2}$  Volt. Die einzelnen Punkte der Oberfläche waren vollkommen gleichwertig in ihrer photoelektr. Wrkg., während z. B. in Luft bestäubte Zellen große Unregelmäßigkeiten zeigten. Unmittelbar nach der Herst. wurde eine Alterung der Zellen beobachtet; innerhalb einiger Stdn. stellte sich eine kleinere konstante EK. ein. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung war nicht bei allen Zellen die gleiche; eine sichere Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Photostrom u. Photo-EK. ändern sich nicht genau proportional den auftreffenden Lichtmengen. Das übliche schroffe Ansteigen der EK. mit sinkender Temp. war bei den in Wasserstoffatmosphäre hergestellten Zellen stark abgeschwächt. Trotz ihrer guten photoelektr. Eigg. zeigten die Zellen keine scharf ausgeprägte Unipolarität; jedoch wurde zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  u. Goldelektrode eine Übergangsschicht mit hohem spezif. Widerstand von  $10^{13} \dots 10^{14}$  Ohm·cm festgestellt. Somit besteht anscheinend kein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein des Sperrschichtphotoeffektes u. der Gleichrichterwrkg. Die maximale Photo-EK. entspricht der Energie der auftreffenden Lichtquanten unter Abzug der Ablösearbeit der Elektronen von dem Kristallgitter; sie ist ferner bedingt durch die Abhängigkeit des Widerstandes der Übergangsschicht von der Beleuchtungsintensität. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 146—69. Febr. 1933. Charkow, Ukrain. Physikal.-techn. Inst.)

ETZRODT.

J. F. H. Custers, *Eine evakuierte Verstärkeranordnung zur Messung kleiner Photostrome*. Vff. baut einen Photozellenverstärker in Brückenanordnung nach BRENTANO (C. 1929. II. 194) u. WYNN-WILLIAMS (C. 1928. II. 2043) in ein Gefäß ein, welches evakuiert wird. Dadurch wird unter anderem der störende Einfluß der Luftfeuchtigkeit, insbesondere auf den Gitterableitwiderstand vermieden. Das Gefäß enthält die Photozelle, die beiden Verstärkerrohren u. die Gitterwiderstände (Flüssigkeitswiderstände nach GYEMANT, vgl. C. 1928. I. 734. II. 478. 1923). Die ganze Apparatur, einschließlich Batterien u. äußerer Widerstände befindet sich in einem Messinggehäuse zur Abschirmung äußerer Störfelder. Der Verstärker besitzt über kurze wie über lange Zeiten nur einen sehr geringen Gang u. arbeitet nahezu störungsfrei. Der Stromverstärkungsfaktor ist  $10^5$  bis  $10^6$ . (Z. techn. Physik 14. 154—57. April 1933. Eindhoven [Holland], Naturkundig Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.)

ETZRODT.

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

C. T. Zahn, *Die Dielektrizitätskonstante von Ameisen-, Essig-, und Propionsäure und das elektrische Moment der Mehrfachmoleküle*. Experimentelle Unters. der Druck- u. Temp.-Abhängigkeit der DEE. von Ameisen-, Essig- u. Propionsäuredampf. Messungen bei Temp. von 300—500° absol. ergeben etwa dasselbe anomale Verh. wie die früheren Messungen an Essigsäure (vgl. C. 1930. II. 1839). Bei  $\text{HCOOH}$  kann mit Hilfe der bekannten Dampfdruckkurve gezeigt werden, daß die Anomalie auf Assoziation beruht. Die lineare Druckabhängigkeit kommt durch Überlagerung verschiedener Effekte zustande; dabei ist das elektr. Moment des Doppelmoleküls von Bedeutung. Unter der Annahme, daß die Refraktion des Doppelmoleküls gleich der

doppelten Refraktion des einfachen ist, berechnen sich deren Momente zu 0,99 bzw.  $1,51 \cdot 10^{-18}$  c. g. s. Vf. schlägt für die an den beiden anderen Säuren beobachteten Anomalien dieselbe Deutung vor, obwohl dort ein Nachweis der Assoziation durch Dampfdruckmessungen noch aussteht. — Vf. versucht das elektr. Moment der Mehrfachmoll. aus Teilmomenten zusammensetzen u. erörtert den Einfluß der inneren Rotationen. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die OH-Gruppen fest gebunden sind. Für das  $(HCOOH)_2$ -Mol. schlägt Vf. eine Konfiguration vor, bei der die 4 O-Atome an den Ecken eines Rechteckes sitzen, die Ebenen der beiden Einzelmoll. einen Winkel von  $120^\circ$  bilden u. die OH-Gruppen an Stellungen minimaler, potentieller Energie gebunden sind (in der Ebene der O-Atome u. gegeneinander unter  $60^\circ$  geneigt). Aus den Teilmomenten berechnet sich dann ein Gesamtmoment, welches mit vom experimentellen nicht sehr stark abweicht. (Physic. Rev. [2] 37. 1516—26. PALMER Phys. Lab., Princeton Univ.)

EISENSCHITZ.

**W. Braunbek**, *Ionen oder Ionenpaare?* Vf. untersucht die Frage, ob in der Beziehung  $i = N e$  bei Messung der Ionisation eines Gasvol. durch den Sättigungsstrom  $i$  die in dem Vol. pro Sekunde erzeugten Ionen oder Ionenpaare durch  $N$  wiedergegeben werden. An mehreren Beispielen wird gezeigt, daß  $N$  immer Ionenpaare bedeuten muß. (Z. physik. chem. Unterr. 46. 197—201. Sept./Okt. 1933. Stuttgart, Techn. Hochsch., Physik. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**André Féry**, *Die elektrischen Eigenschaften dünner, durch Kathodenzerstäubung in einfraktalen Gasen erhaltene Platinschichten.* Im Gegensatz zu den durch Zerstäubung in Luft (vgl. C. 1933. II. 510) erhaltenen Pt-Schichten sind die Schichten, die durch Zerstäubung in He,  $N_2$ ,  $O_2$  u.  $H_2$  erhalten wurden, nicht vollkommen definiert, d. h., man erhält unter den gleichen Bedingungen der Bldg. Schichten, die sich beim Erhitzen etwas verschieden verhalten. Die Gase werden bei der Bldg. beträchtlich absorbiert. Beim Erhitzen findet zum Teil irreversible Desorption unter Aufplatzen der Schichten statt. (J. Physique Radium [7] 4. 301—15. Juni 1933. Paris, Univ.) HÖLEM.

**P. A. Mainstone**, *Reibungselektrische Ladungen auf den Oberflächen von Metalleinkristallen.* Vf. untersucht die auf Cu- u. Al-Einkristallen erzeugbaren reibungselektr. Ladungen. Da nur bei den niedrigsten Gasdrücken die gemessenen Ladungen charakterist. für die geriebene Oberfläche zu sein scheinen, werden alle Vers. im Hochvakuum ausgeführt. In Tabellen werden die beim Reiben von (100)-, (110)- u. (111)-Ebenen erhaltenen negativen Spannungen mit den an polykristallinem Material gemessenen Werten verglichen. Ferner werden die genannten Flächen sowohl im geätzten, wie im polierten Zustande untersucht. Ein Unterschied zwischen geätzten u. polierten Flächen zeigte sich nur beim Cu, bei dem die Ladungen auf polierten Oberflächen größer waren. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 12. 535—38. 1931. Bangor, University College of North Wales.)

DÜSING.

**P. O. Schupp**, *Die Konstitution der anodisch erzeugten  $Ta_2O_5$ -Schichten.* Im Anschluß an Arbeiten von GÜNTHERSCHULZE u. BETZ (C. 1932. II. 677) u. an eigene (vgl. C. 1933. I. 1253) untersucht Vf. den Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilzelle. Es werden mit besonderer Sorgfalt Stromspannungscharakteristiken von formierten Tantalanoden in wss. u. nichtwss. Lsg. aufgenommen. Die Alterungserscheinungen sind in beiden Fällen gleich. Unterr. über die Formierung von Ta in nichtwss. Lösungsm. bzgl. Schichtdicke, Kapazität, Verlustwinkel, Reststrom zeigen die Unhaltbarkeit der Annahme, daß die hohe Spannung erforderlich ist, um die Elektronen durch die Schicht zu treiben, während die Ablösetheorie, nach der die Spannung nötig ist, um an der Grenze Oxydschicht-Elektrolyt die Elektronen abzulösen, nicht auf Widersprüche stößt. Weiterhin zeigt sich, daß die Sperrschichten während des Wachstums Poren aufweisen, die jedoch bei fertig formierten Schichten bis zu einem Gleichgewichtszustand ausgefüllt sind. Damit wird nach Vf. auch die von MÜLLER u. KONORICKY (C. 1929. II. 1629) aufgestellte Theorie der elektrolyt. Ventilwrkg., in der die Poren die entscheidende Rolle spielen, unhaltbar. (Z. Physik 84. 412—24. 7/8. 1933. Dresden, Inst. f. allg. Elektrotechn. d. Techn. Hochsch.)

ETZRODT.

**J. Frenkel**, *Über eine mögliche Erklärung der Supraleitfähigkeit.* Die Supraleitfähigkeit wird durch elektromagnet. (induktive) Kräfte zwischen den sich in gleicher Weise bewegenden Elektronen zu erklären versucht. Diese Kräfte stabilisieren die Bewegung gegen die Störungen infolge der Wärmebewegung des Krystallgitters u. können auch eine Abnahme der Energie bewirken, welche die thermodynam. Stabilität des supraleitenden Zustandes bei tiefen Temp. erklären würde. Die Theorie ist mit

den vorliegenden experimentellen Ergebnissen in qualitativer Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 43. 907—12. 1/6. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

**G. von Hevesy**, *Materietransport in festen Körpern*. Zusammenfassender Vortrag mit Literaturangaben. Ergebnisse der angestellten Überlegungen: Die Ermöglichung eines Materietransportes ist eine inhärente Eig. des energiereichen festen Körpers. Die in rascher Folge an verschiedenen Stellen des Kristalls auftretende Energieanhäufung führt zur Schwächung der die Beweglichkeit der Gitterbausteine hemmenden Kräfte u. ermöglicht ihnen, ihre Plätze zu verlassen. Dieselbe Energiezufuhr wirkt auf chem. verschieden gebaute Kristalle in außerordentlich verschiedenem Maße, je nach Größe, Ladung u. Polarisationsseig. der Gitterbausteine. Die Kombination Kationen edler Atome mit Anionen geringer Elektroaffinität führt zu Systemen, die sich durch gute Leitfähigkeit auszeichnen. In metall. Systemen, in denen kleine edle Atome neben großen unedlen liegen, kann hohe Diffusionsgeschwindigkeit (Leitfähigkeit) beobachtet werden. In derselben Richtung wie die vorübergehende Energieanhäufung wirken Kornverfeinerungen u. ähnliche Störungen der Ausbildg. idealer Kristallgebilde. In den letzteren Fällen können die abgelösten Ionen längere Strecken hinterlegen, als im mechan. ungestörten Kristall, bevor sie wieder in dem Kristallgitter eingebaut werden. Auch können mechan. Gitterstörung, sowie Zusätze nebst Beeinflussung der  $A$ -Konstante der Diffusions-Temp.-Gleichung die Ablösungsarbeit ( $q$ ) der Gitterbausteine in beschränktem Maße heruntersetzen u. somit eine ähnliche Wrkg. hervorrufen wie die Katalysatoren. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 490—500. Juli 1933. Freiburg i. Br.) SKALIKS.

**C. Tubandt**, *Elektrizitätsleitung und Diffusion in nichtmetallischen Festkörpern*. Der Vortrag behandelt zusammenfassend die Frage der Temperaturabhängigkeit der Elektrizitätsleitung u. Diffusion. — Nach den Messungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temp. kann man 3 Stoffgruppen unterscheiden: a) Verbb., deren Leitfähigkeit der VAN'T HOFFSchen Exponentialformel folgt, b) Verbb., für die eine zweigliedrige SMEKALSche Formel gilt, u. c) Verbb., deren Temp.-Leitfähigkeitskurven sich nicht oder nur sehr unvollkommen darstellen lassen. Überführungsmessungen haben gelehrt, daß die festen Elektrolyte in der Regel als prakt. unipolare, d. h. als reine Kationen- oder Anionenleiter erscheinen. Nur in bestimmten, durch Ladung u. Polarisationsseig. ihrer Kristallbausteine besonders ausgezeichneten Verbb. wird bei höherer Temp. auch die andere Ionenart beweglich, die Leitung also bipolar. Und zwar hat sich gezeigt, daß alle festen Salze, für die das eingliedrige Temp.-Gesetz der Leitfähigkeit gilt, unipolare Leiter sind. (Dieser Satz ist nicht ohne weiteres umkehrbar.) Andererseits wird die Temp.-Abhängigkeit des Leitvermögens bipolarer Leiter durch eine zweigliedrige Gleichung gewöhnlich gut erfaßt. Mit Hilfe des Temperaturnetzes der Überführungszahlen ergibt sich für die Alkalihalogenide eine viergliedrige Gleichung der Gesamtleitfähigkeit, u. für jede der beiden Ionenarten gilt eine zweigliedrige Gleichung. Nach SMEKAL hat dies seinen Grund darin, daß jede bewegliche Ionenart in 2 verschiedenen Zuständen, als „Locker-“ u. als „Gitterionen“, auftritt; doch ist ein Beweis für diese Auffassung bisher nicht erbracht. — Zum Schluß wird die Bedeutung von Diffusionsmessungen für die Kontrolle der Leitfähigkeits- u. Überführungsmessungen besprochen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 500—06. Juli 1933. Halle a. S.) SKALIKS.

**A. von Hippel**, *Elektrizitätsleitung in festen Körpern bei hohen Feldstärken*. Der Vortrag behandelt die Prüfung der Gültigkeitsgrenze des OHMSchen Gesetzes u. ihre bisherigen Ergebnisse. Nach einer kurzen Besprechung des „Wärmedurchschlags“ u. des „elektr. Durchschlags“ werden im wesentlichen die C. 1932. I. 3038 u. früher referierten Unters. über die elektr. Festigkeit wiedergegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 506—12. Juli 1933. Göttingen, II. Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**W. Seith**, *Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Selbstdiffusion in Kristallen von der kristallographischen Richtung*. Im Anschluß an die C. 1930. I. 337 referierten Unters. mit durch Pressen orientiertem mikrokrystallinem  $PbJ_2$  werden jetzt Messungen an Kristallstücken beschrieben, die aus Einkristallen in der gewünschten Richtung ausgeschnitten u. getempert waren. Der Kontakt wurde mit aufgedampften Au- oder Ag-Elektroden hergestellt. — Die zwischen 269 u. 392° gemessene Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in Richtung der  $c$ -Achse entspricht einer Ablösearbeit von 29 000 cal. In dem untersuchten Temp.-Gebiet ist also in der  $c$ -Richtung die Beweglichkeit der  $Pb$ -Ionen stark überwiegend. Der Leitfähigkeitsanteil der  $J$ -Ionen macht sich bei 270° gerade bemerkbar. — Aus der Temperaturabhängigkeit (178—368°)

der Leitfähigkeit senkrecht zur *c*-Achse berechnet sich die Ablösearbeit der Ionen zu rund 9000 cal/Mol., die den J-Ionen zukommt. Die Stromüberführung senkrecht zur *c*-Achse wird also vorwiegend von Jodionen besorgt, während der absol. Leitfähigkeitsanteil der Pb-Ionen erst bei hoher Temp. zur Geltung kommt. Die Beweglichkeit der Pb-Ionen senkrecht zur *c*-Achse ist demnach nicht wesentlich anders anzunehmen als in *c*-Richtung. Die Vergrößerung der Leitfähigkeit ist nur durch die größere Beweglichkeit der Jodionen hervorgerufen. Diffusionsmessungen mit ThB als Indicator ergaben im wesentlichen gleiche Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Pb-Ionen in beiden Richtungen. — Die Unterschiede im Leitvermögen der verschiedenen Richtungen lassen sich aus dem Schichtengitter des PbJ<sub>2</sub> erklären. Bei einer gegebenen Temp. sind die J-Schichten wegen der kleineren Ablösearbeit der J-Ionen viel stärker aufgelockert als die Pb-Schichten. Es wechseln also immer aufgelockerte u. intakte Schichten miteinander ab. Die großen Jodionen werden sich hauptsächlich in Richtung der Schichten bewegen u. nur selten die Möglichkeit haben, durch die Pb-Lagen hindurchzuschlüpfen. Die kleinen Pb-Ionen finden dagegen, wenn sie einmal abgelöst sind, ihren Weg etwa ebenso leicht in *c*-Richtung als in Richtung der Schicht. — Als 2. Beispiel wurde die *Selbstdiffusion* des Bi mit ThC als Indicator gemeinsam mit A. Keil untersucht. Messungen in Richtung der Hauptspaltebene u. in Richtung der dazu senkrechten *c*-Achse. Beim F. ist die Selbstdiffusion in *c*-Richtung um 6 Zehnerpotenzen kleiner als senkrecht dazu. Aus der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion ergibt sich eine Ablösungsarbeit von 31 000 cal/Mol. in Richtung der *c*-Achse, u. von 140 000 cal/Mol. in Richtung der Spaltebene. Dieser außerordentlich hohe Temp.-Koeff. der Selbstdiffusion könnte (nach GOETZ u. HERGENROTHER) durch eine beginnende Zerstörung der Sekundärstruktur mit bedingt sein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 538—42. Juli 1933. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) SKALIKS.

**Adolf Smekal**, *Temperaturabhängigkeit der Überföhrungseigenschaften und Mechanismus der Gegenspannungsbildung von festen Ionenleitern*. Für die Temperaturabhängigkeit des Ionenleitvermögens des festen AgCl gilt zwischen +450 u. —133° eine zweigliedrige Formel, deren beide Glieder den Ag-Ionen zugehören. Es müssen demnach 2 Arten von wanderungsfähigen Ag-Ionen im AgCl-Krystall vorhanden sein. — Auch im Falle nachgewiesener bipolarer Leitung darf man bei einer zweigliedrigen Exponentialformel für die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens nicht ohne weiteres eine Verknüpfung von Kation u. Anion mit je einem der Exponentialglieder voraussetzen. — Das Hochtemperaturglied der Kationen ist strukturempfindlich, dagegen ist das Tieftemperaturglied unterhalb des Rekristallisationsbereiches strukturempfindlich. Ultramikroskop. u. lichtelekt.-photochem. Verss. haben gezeigt, daß jede Veränderung des strukturempfindlichen Leitfähigkeitsanteils mit einer Änderung der opt. kontrollierbaren Anzahl u. Beschaffenheit der Krystallbaufehler verbunden ist. Die Herkunft der Ionen dieses strukturempfindlichen Leitfähigkeitsanteils aus den Krystallbaufehlern erscheint damit unzweifelhaft sichergestellt. — Verschiedene Verss. haben gezeigt, daß auch die Gegenspannungen strukturempfindlich sind u. demnach ebenfalls von Ionen der Krystallbaufehler herrühren; die Gegenspannungen nehmen zu, wenn die Anzahl der Krystallbaufehler zunimmt. Die Ausbild. stationärer, räumlich-homogen verteilter Gegenspannungen durch Leitungslonen, die zur Wanderung durch beliebige Krystallteile befähigt wären, ist unmöglich, die Ionen müssen bei ihrer Fortbewegung auf bestimmte Krystallgebiete, offenbar Krystallbaufehler, beschränkt bleiben. Auch die nicht an der Gegenspannungsbldg. teilnehmenden Ionen dieser Art dürften nur längs bestimmter Krystallbaufehler beweglich sein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 542—43. Juli 1933. Halle a. S.) SKALIKS.

**A. Rius und V. Arnal**, *Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf Grund der potentiometrischen Neutralisationskurve*. (Vgl. C. 1933. II. 834.) Es wird das Potential der Cl<sub>2</sub>-Elektrode in Pufferlsgg. von verschiedenem p<sub>H</sub> gemessen u. mit dem Potential der H<sub>2</sub>-Elektrode in denselben Lsgg. in Beziehung gesetzt. Die erwartete lineare Abhängigkeit wird bestätigt. Es ergibt sich eine Änderung von 71,5 mV im Potential der Cl<sub>2</sub>-Elektrode pro Einheit des p<sub>H</sub>. Aus der potentiometr. Titration von Hypochlorit mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Verwendung einer Cl<sub>2</sub>- u. einer H<sub>2</sub>-Elektrode folgt für die Dissoziationskonstante von HClO im Mittel ein Wert von 1,46·10<sup>-7</sup> bei 25°. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. 497—509. Juli-Aug. 1933. Madrid.) R. K. MÜLLER.

**J. N. Pearce und A. F. Nelson**, *Die Dampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten von wässerigen Überchlorsäurelösungen bei 25°*. (Vgl. in bezug auf die Methode C. 1932. II. 3064.) Lsgg. von 0,1—11,9-molar werden bei 25° untersucht (D.D. u. Dampfdrucke,

wobei einzig das W. verdampft; für die konzentrierteste Lsg. ist  $D_{25} 1,45283$ ,  $\rho = 4,982$  mm; Unsicherheit 0,002 mm). Die Aktivitäten des W. u. des Gelöstes werden nach LEWIS-RANDALL berechnet. Die relative Dampfdruckerniedrigung ist für  $\text{HClO}_4$ -Lsgg. von ANFANG an erheblich größer, als sich für einen idealen, ganz dissoziierten, binären Elektrolyten berechnet.  $\text{HClO}_4$  ist wesentlich abnormer als  $\text{LiCl}$ . Da Hydrate bis  $\text{HClO}_4 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  bekannt sind, läßt sich von vornherein starke Hydratation der Ionen vermuten. Bis 2-molar ist die Aktivität des W. in  $\text{HCl}$ - u.  $\text{HClO}_4$ -Lsgg. etwa gleich, in höheren Konz. in  $\text{HClO}_4$ -Lsgg. wesentlich kleiner als in  $\text{HCl}$ -Lsgg. Die Aktivitätskoeff. der Ionen beider Säuren gehen bei 0,4-molar durch ein Minimum, von 2-molar an steigen die Aktivitätskoeff. von  $\text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$  bis zu phantast. Werten viel rascher als die von  $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$  (in 12-molarer Lsg. bei  $\text{HClO}_4$  534, bei  $\text{HCl}$  17,3). Die Änderungen der freien Energie für den Fall, daß ein Mol. W. oder Säure zu verschieden konz. Lsgg. gebracht wird, werden berechnet u. tabelliert, ebenso die partialen Molarev. der gel. Säure:  $\bar{v}_2 = 44,0126 - 0,3320 \cdot m$  (Druckfehler im Original!). Das partielle Molarev. von W. steigt mit steigendem  $m$  langsam an. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3075—81. Aug. 1933. Iowa City, State Univ., phys.-chem. Lab.)

W. A. ROTH.

**William Lenth**, *Der Dampfdruck von n-Butylchlorid*.  $K_p 77,5 \pm 0,1^\circ$ . Benutzt wird die Methode von SMITH u. MENZIES, gearbeitet wird zwischen  $12,5^\circ$  (5,65 mm) u.  $77,5^\circ$ . *Mol. Verdampfungswärme* (aus  $d \rho/d T$ ) 8,09 kcal,  $\ln p_{\text{cm}} = 6,912 - 8090/1,99 \cdot T$ . (J. Amer. chem. Soc. 55. 3283. Aug. 1933. Chikago.)

W. A. ROTH.

**W. E. Nieuwenhuis**, *Der Schmelzpunkt des Tetrachlorkohlenstoffes in Abhängigkeit von seiner thermischen Vorbehandlung*. Die von W. BRÜLL (C. 1932. II. 1759) beobachtete Abhängigkeit des F. u. des Vol. von  $\text{CCl}_4$  von der therm. Vorbehandlung ließe sich durch SMITS' Theorie der dynam. Allotropie, die kurz wiedergegeben wird, erklären; aber Verss. mit sorgfältig gereinigtem  $\text{CCl}_4$  im Vakuum (Best. des F. mit Pt-Widerstandsthermometern) ergeben, daß der F. durch längeres Verweilen bei  $-20$ ,  $+17$  u.  $+45^\circ$  nur innerhalb der Versuchsfehler (in maximo um  $0,04^\circ$ ) geändert wird. Das Mittel der beobachteten FF. ist  $-22,3^\circ$ , während BRÜLL Differenzen bis zu  $0,5^\circ$  fand. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 727—31. Sept. 1933. Amsterdam, Univ., Lab. f. allem. u. phys. Ch.)

W. A. ROTH.

**Hildegard Banse und George S. Parks**, *Thermische Daten von organischen Verbindungen*. XII. *Die Verbrennungswärmen von neun Kohlenwasserstoffen*. (XI. vgl. C. 1933. II. 1158.) Die Best. der Verbrennungswärme ist die größte Fehlerquelle bei der Berechnung der freien Energie; die vor 1900 erhaltenen Daten sind meist nicht genügend genau. Untersucht werden fl. *Diisobutylen* (1266,4 kcal bei konstantem Druck u.  $19^\circ$ , i. vac.), fl. *n-Octan* (1307,7 kcal), festes *Durol* (1388,3 kcal), fl. *Isodurol* (1389,8 kcal), fl. *Prehnitol* (1392,8 kcal), festes *Pentamethylbenzol* (1547,6 kcal), festes *Hexamethylbenzol* (1705,1 kcal), fl. *n-Dodekan* (1933,1 kcal) u. festes *Dibenzyl* (1807,4 kcal). (F. 51,3<sup>o</sup>.) Die Daten werden mit älteren verglichen. Die Differenz zwischen n-Octan u. n-Dodekan ist 156,35 kcal pro  $\text{CH}_2$ . Die Verbrennungswärmen der drei Isomeren ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ) sind, auf den fl. Zustand umgerechnet, fast ident. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3223—26. Aug. 1933. Braunschweig, T. Hochsch., Inst. f. phys. Ch. u. Stanford Univ., Calif.)

W. A. ROTH.

[russ.] **N. I. Dobronrawow u. L. W. Mysowski**, Physik. Teil 2: Elektrizität. Leningrad-Moskau: Gos. techn.-theoret. isd. 1933. (200 S.) Rbl. 2.85.

**Andreas Gemant**, *Liquid dielectrics*; tr. by Vladimir Karapetoff. New York: Wiley 1933. (185 S.) 8<sup>o</sup>. (Nat'l Research Council ser. monograph no. 2) 3.—

[russ.] **Sergei Iwanowitsch Pokrowski**, Elektrizität u. Magnetismus. Teil 1. Leningrad-Moskau: Gos. techn.-theoret. isd. 1933. (456 S.) 8 Rbl.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**W. D. Treadwell und W. König**, *Zur Kenntnis der kolloiden Kieselsäure*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3294.) In Fortsetzung der früheren Unters. wird der Verlauf der (zur Darst. der Kieselsäure verwendeten) Elektrolyse diskutiert. Ferner wird nachgewiesen, daß die untersuchte *Kieselsäure* Cl nur in äußerst geringen Mengen enthält. Vff. beschreiben die Methode zur Na-Best., welche zur Festlegung des Verhältnisses  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{SiO}_3$  in der Lsg. führt. Die teilweise entsalzten Lsgg. sind durch ihren Geh. an diesen Stoffen, sowie ihr  $p_{\text{H}}$  definiert; Vff. zeigen, daß die zur vollständigen Gelatinierung erforderliche Zeit für die Lsgg. sehr charakterist. sind. Die Gelatinierung ist vom  $p_{\text{H}}$  stark abhängig u. hat bei  $p_{\text{H}} = 5,8$  ein Minimum. Die alkalihaltigen Gallerten bleiben beim Erstarren klar, die sauren werden häufig trübe. Während der

Gelatinierung u. vor allem nach ihrer Beendigung findet eine Abnahme der Wasserstoffionenz. statt, die erst nach ca. 260 Tagen zum Stillstand kommt. In weiteren Verss. bestimmen Vff. denjenigen Polymerisationszustand, bei welchem die Kieselsäure Eiweiß fällen kann. Die Verss. werden mit einer dialysierten Lsg. von Hühner-eiweiß ausgeführt; die Lsg. wird zu Kieselsäureproben zugesetzt u. die Trübung im Stufenphotometer gemessen. Untersucht wird die zeitliche Abhängigkeit der Trübung während der Elektrolyse einer 0,5 m.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lsg. Die ursprüngliche Lsg. gibt eine deutliche Trübung, die nach kurzer Elektrolyse verschwindet. Diese Trübung ist vermutlich durch eine Suspension in der Silicatlg. verursacht, die bei der Elektrolyse gefällt wird. Bei weiterer Elektrolyse bleibt die Trübung zuerst klein u. konstant u. steigt später stark an; diese Trübung wird durch Bldg. der *Oligokieselsäuren* erklärt. In diesem Gebiet der  $\text{pH}$  verläuft die Verdrängung von Kieselsäure aus dem Metasilicat durch Salzsäure bzw. die Neutralisation der Kieselsäure mit Lauge nicht genau reversibel. Die Polymerisation von Hydroxyden erfolgt hier nach dem Schema:  $\text{SiO}_3\text{H}' + (\text{OH})_2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SiO}(\text{OH})'$ , also durch Bldg. von Sauerstoffbrücken zwischen „sauren u. neutralen Hydroxylen“. — Weiterhin wird eine potentiometr. Titration der entsalzten Kieselsäure mittels NaOH durchgeführt u. zu Schlüssen auf den Reaktionsverlauf bei der Neutralisation verwertet. (Helv. chim. Acta 16. 468 bis 478. 2/5. 1933. Zürich, Labor. f. anorgan. Chem., Eidg. T. H.) **EISENSCHITZ.**

**Otto G. Jensen und Ross Aiken Gortner**, *Elektrokinetik. XII. Grenzflächenenergie und die Molekularstruktur organischer Verbindungen. II. Grenzflächen:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — organische Flüssigkeit.* (XI. vgl. C. 1932. II. 3372.) Die Strömungspotentiale an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen wurden für Essigsäure, n-Propion- bis n-Caprinsäure, Methyl- bis Amylacetat, Äthylformiat bis -butyrat, Bzl. u.  $\text{CCl}_4$  bestimmt. Aus der Messung des  $\zeta$ -Potentials, des elektr. Moments der Doppelschicht u. dem Orientierungsgrad konnte geschlossen werden, daß das Strömungspotential mit dem Druck linear wächst, daß für die n. aliph. Ester mit zunehmender C-Zahl  $\zeta$ -Potential u. elektr. Moment der Doppelschicht fallen, daß der „unbewegliche“ Teil der Doppelschicht bei den Säuren positiv, bei den Estern mit Ausnahme von Äthylformiat negativ geladen ist. Daß Äthylformiat nicht nur in bezug auf das Vorzeichen, sondern auch in bezug auf die Größe des elektrokinet. Effektes sich abnorm verhält, ist vermutlich auf seine Aldehydgruppe zurückzuführen. Mit wachsender C-Zahl sinkt auch der Anteil an „unbalancierten“ an der Grenzschicht orientierten Molekülen. Zwischen der Größe dieses Anteils u. der Größe des elektr. Moments je Oberflächeneinheit besteht ein Parallelismus, woraus gefolgert wird, daß die elektrokinet. Kräfte an den Grenzflächen fester Stoff/organ. Fl. der elektr. Asymmetrie u. Orientierung der organ. Moleküle zu verdanken ist, womit die Theorien von HARDY, HARKINS, ADAM usw. erweitert werden, u. die Möglichkeit gegeben wird, Strömungspotentiale zur Erforschung der Struktur organ. Verb. heranzuziehen. (J. phys. Chem. 36. 3138—51. 1932. Minnesota, Univ., Abt. f. landwirtschaftl. Biochemie.) **GURIAN.**

**P. P. Kosakewitsch und N. S. Kosakewitsch**, *Oberflächenspannung und Komplexbildung in nichtwässrigen Salzlösungen.* Vff. untersuchen eine Reihe von Systemen mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , A., n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Gärungsamylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, n-Buttersäure, Aceton, Pyridin, Furfurol, n-Heptan, Bzl. u. Anilin als Lösungsm. u. LiCl, LiBr, LiJ, NaBr, NaCl, NaJ, KCl, KBr, KJ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Naphthalin, Acetamid, Borsäure, Pikrinsäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure als gel. Substanzen, sowie das System Pyridin-Ameisensäure u. stellen folgendes fest: Während der Mehrzahl der Salze in konz. Lsg. die Oberflächenspannung der organ. Lösungsm. proportional ihrer Konz. erhöhen, werden in verd. Lsgg. um so stärkere Abweichungen gefunden, je größer die Neigung zur Komplexbldg. ist. Der Einfluß der eigenen Oberflächenspannung der Komponenten wird meist von anderen Faktoren verdeckt. Während die elektrolyt. Dissoziation von verhältnismäßig geringem Einfluß ist, macht sich die Solvatation der undissoziierten Moll., besonders in konz. Lsgg. stark bemerkbar. Es wird, besonders bei den Alkoholen, ein Zusammenhang gefunden zwischen den Größen u. der Struktur von Salzen einerseits u. der Fähigkeit des Salzes, die Oberflächenspannung zu erhöhen andererseits. Außerdem wurde die n. lyotrope Kationenreihe  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  u. die umgekehrte lyotrope Anionenreihe  $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$  festgestellt. In der homologen A-Reihe nimmt die negative Capillaraktivität der Lsgg. mit der Vergrößerung der Zahl der Kohlenstoffatome in den Molekülen ab. Die höheren Alkohole, Aceton u. Pyridin äußern eine differenzierende Wrkg. auf die negative Capillaraktivität der Salze. (Z.

physik. Chem. Abt. A. 166. 113—35. Sept. 1933. Charkow, Chem. Lab. d. Inst. f. Volkswirtschaft.) ELSTNER.

**D. L. Talmud und P. F. Pochil**, *Adsorptions- und Komplexverbindungen der Saccharose mit oberflächenaktiven Stoffen, ihre Zerstörung und Verschiebung des Gleichgewichts durch die Mikroflotation*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 2393 referierten Arbeit. (Chem. J. Scr. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 255—69. 1932. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Lab. f. Oberflächenerschein.) KLEVER.

**J. H. de Boer**, *Ionisation adsorbierter Atome*. (Vgl. C. 1932. I. 3932.) Vf. erörtert in Form eines Vortrages die Theorie über die Ursachen des selektiven photoelektr. Effekts u. der Elektronemission derjenigen zusammengesetzten Kathoden, bei denen Erdalkali- oder Alkaliatome an den Oberflächen der Dielektrica adsorbiert sind. Der primäre Vorgang beim selektiven photoelektr. Effekt besteht in einer Photoionisation der adsorbierten Alkaliatome. (Chem. Weekbl. 29. 34—37. 1932. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Glühlampenfabriken.) K. WOLF.

## B. Anorganische Chemie.

**O. von Deines**, *Amorpher Schwefel*. Von den in der Literatur angeführten verschiedenen Modifikationen von amorphem S kann nur die des festen, in CS<sub>2</sub> unl. Schwefels S<sub>μ</sub> aufrechterhalten werden. Der sogenannte „weiche“, amorphe S konnte bei allen seinen Darst.-Methoden — Zers. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- u. Polysulfidlg. durch Säuren, Zerfall von freien Polythionsäuren u. Rk. von H<sub>2</sub>S mit SO<sub>2</sub> — auf Grund seiner H<sub>2</sub>S-Abgabe beim Festwerden als hochgeschwefeltes Wasserstoffpersulfid identifiziert werden (vgl. C. 1933. I. 2375). Aus Schmelzen zunächst „plast.“ u. durch Depolymerisation von S<sub>μ</sub> entstehender S u. der in Lsgg. ausfallende S werden weiter mit S<sub>γ</sub> bzw. S<sub>π</sub> bezeichnet, stellen aber keine von S<sub>μ</sub> verschiedene Modifikation des amorphen Schwefels vor, sondern unterscheiden sich nur in bezug auf ihre Molekülgröße. (Z. anorg. allg. Chem. 213. 183—88. 7/7. 1933.) ELSTNER.

**Heinrich Cordes und Peter W. Schenk**, *Über das Schwefelmonoxyd*. 2. Mitt. *Darstellung und Eigenschaften von reinem Schwefelmonoxyd*. (1. vgl. C. 1933. I. 3062.) Durch Anwendung einer kondensierten Gleichstromentladung von maximal etwa 20 kV Spannung gelang es, SO bei Drucken bis zu etwa 10 mm darzustellen u. dieses konnte dann noch bis auf 40 mm Druck komprimiert werden. Mit diesem komprimierten SO ließen sich dessen Eig. untersuchen. SO ist, wie durch Aufnahme des Absorptionsspektrums festgestellt wurde, in gut ausgeheizten Rohren einige Tage haltbar. Die Zers. in S u. SO<sub>2</sub> findet um so schneller statt, je höher die Drucke sind. Die Elementaranalyse einer in einer Ampulle abgeschmolzenen Gasmenge ergab S:O = 1:1, wenn in dem Entladungsrohr ein großer Überschuß von elementarem S vorhanden war. Einmal kondensiertes SO kann nicht wieder verdampft werden. SO reagiert bei Zimmertemp. nicht mit O, eine Rk. der beiden Gase konnte erst durch eine Funkenentladung erreicht werden. Photochem. wird SO leicht zersetzt. Der therm. Zerfall wird schnell beträchtlich, bei 100° war in 5 Min. alles SO zersetzt, bei 180° in 5 Sek. Bei der Adsorption an Silicagel scheint SO sofort zu zerfallen, an aktiver Kohle tritt der Zerfall anscheinend erst nach der Kondensation ein. Hg, Fe, Cu u. Messing laufen an, wenn man sie der Einw. von SO aussetzt, Gummi wird nicht angegriffen, am Hahnfett setzt lebhafter Zerfall des SO ein. Vff. ließen SO in H<sub>2</sub>O u. Kalilauge einströmen. Im H<sub>2</sub>O fand teilweise S-Abscheidung statt, die mit Kalilauge erhaltene Lsg. zeigte reduzierende Eig. (Z. anorg. allg. Chem. 214. 33—43. 2/9. 1933. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chem. u. Chem. Inst.) ELSTNER.

**R. Dologique**, *Über die direkte Verbindung des Wasserstoffs mit Phosphor*. In Nachprüfung der Verss. von RETGERS (Z. anorg. allg. Chem. 7 [1894]. 265) untersucht Vf. die Rk. bei Überleiten von H<sub>2</sub> über erhitzten roten P. Es zeigt sich, daß bei Temp. von 400—550° lediglich Verdampfung des P eintritt, in den kälteren Teilen scheidet sich aus dem H<sub>2</sub>-Strom weißer P ab. Hydridbildg. wird im Gegensatz zu den Angaben von RETGERS nicht beobachtet; nur bei 400° ist PH<sub>3</sub> in Spuren festzustellen, die aber bei höherer Temp. verschwinden. Die Verflüchtigung des P ist ebensogroß, wenn N<sub>2</sub> statt H<sub>2</sub> angewandt wird, sie beginnt kurz unterhalb 400° u. nimmt mit der Gasströmungsgeschwindigkeit zu. Durch Anwendung von Zers.- u. Hydrierkatalysatoren (Bimsstein, akt. Kohle, Kieselgur; Ni, Cu, Fe) werden die Ergebnisse nicht beeinflusst.

(Bull. Soc. chim. France [4] 53. 603—12. Juni 1933. Paris, Pharm. Fak., Lab. f. anorg. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**Juan M. García Marquina**, *Über die Darstellung der Alkalifluosphosphate*. Im Anschluß an Verss. von LANGE (C. 1927. I. 2504. 1929. I. 2517. 2626) untersucht Vf. die Zus. der aus der Schmelze von  $P_2O_5$  u.  $NH_4F$  erhaltenen Prodd. Bei einem Ausgangsgemisch von 1 Teil  $P_2O_5$  u. 3 Teilen  $NH_4F$  enthält das Prod. in 100 g folgende Mengen (in Molen ausgedrückt): an in A. unl. Anteilen 0,0374  $NH_4H_2PO_4$ , 0,13  $(NH_4)_2FPO_3$ , 0,25  $NH_4F$ , an in A. l. Anteilen 0,36  $NH_4HFPO_3$ , 0,276  $NH_4F_2PO_2$ . Zur Darst. der reinen Salze wird auf Grund der hiernach berechneten Ausbeuten eine von LANGE etwas abweichende Extraktionsmethode mit A. angewandt: Ein Gemisch von 100 g  $NH_4F$  (trocken) u. 130 g  $P_2O_5$  wird bis zu beginnender Rk. im Ni-Tiegel erhitzt; die abgekühlte u. pulverisierte M. wird in einem 2 l-Kolben mit 1 l 96%ig. A. 2 Std. geschüttelt, dann wird der A. dekantiert, ammoniakal. A. bis zu neutraler oder schwach saurer Rk. zugesetzt, filtriert u. der Rückstand von  $(NH_4)_2FPO_3$  im Vakuum getrocknet. Das Filtrat enthält  $NH_4F_2PO_2$ , das durch Einengen im Vakuum bei 35—40° konz. u. auskristallisiert wird; man verwendet das Filtrat zweckmäßig zunächst zu neuen Extraktionen, um  $NH_4F_2PO_2$  anzureichern; bei fraktionierter Kristallisation wird ein Prod. von hohem Reinheitsgrad erhalten. Aus 100 g  $NH_4F$  werden 90 g  $(NH_4)_2FPO_3$  bzw. 60 g  $NH_4F_2PO_2$  gewonnen.  $NH_4F_2PO_2$  wird bei längerem Stehen an der Luft durch die Luftfeuchtigkeit zu HF u.  $NH_4HFPO_3$  hydrolysiert u. daher am besten in paraffinierten Flaschen aufbewahrt. Im übrigen können alle Operationen in Glasgefäßen ausgeführt werden. — Zur Darst. der Alkalimonofluosphosphate genügt die Umsetzung des  $NH_4$ -Salzes mit KOH bzw. NaOH in der Kälte (unter Wegführung des  $NH_3$  mit einem schwachen Luftstrom) bis zur Neutralität gegenüber Phenolphthalein. Im Falle der Difluosphosphate ist diese Methode nicht anwendbar, da die Hydrolyse, die im günstigsten Falle 25—30% des angewandten  $NH_4F_2PO_2$  erfaßt, stört. (An. Soc. españ. Física Quim. 31. 516—23. Juli-August 1933. Madrid.)

R. K. MÜLLER.

**Gerhard Behrendt und Hanns Wentrup**, *Beitrag zur thermischen Untersuchung der Kalk-Kieselsäure-Phosphate*. Vf. nehmen Abkühlungskurven von  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ -Gemischen von der ungenäherten Zus. der Thomasschlacken auf. Der Tiegel aus Rh wird in einem kernlosen Induktionsofen erhitzt. Die Temp.-Messung erfolgt pyrometr. mit einem hochempfindlichen Strahlungsthermoclement, das schon geringe Wärmetönungen anzeigt u. mit Glühfäden geeicht wird. Als Ausgangsmaterialien dienen  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $CaCO_3$  u. amorphe  $SiO_2$ . Das binäre System  $CaO-P_2O_5$  zeigt zwei Eutektika bei 1655° (37,2%  $P_2O_5$ ) u. bei 1568° (42,6%  $P_2O_5$ ) u. zwei F.-Maxima entsprechend 4  $CaO \cdot P_2O_5$  (F. 1760—1770°) u. 3  $CaO \cdot P_2O_5$  (F. ca. 1790°), ein dritter Haltepunkt, entsprechend der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung, liegt bei 1460—1480°. Die Unters. der ternären Gemische bestätigt das Vorhandensein des Silicocarnotits, 5  $CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ , mit F. ca. 1900°. Zwischen  $CaO$ , Silicocarnotit u. 4  $CaO \cdot P_2O_5$  wird ein ternäres Eutektikum mit einer Erstarrungstemp. von 1595—1600° festgestellt. Ein anderes ternäres Eutektikum wird nicht nachgewiesen, jedoch vermuten Vf., daß von  $Ca_3(PO_4)_2$  ein Gebiet der Mischbarkeit ausgeht, während das den Silicocarnotit umgebende Gebiet beim Erstarren Entmischung zeigt. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 95—102. Aug. 1933. Berlin, Techn. Hochsch., Eisenhüttenm. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**Paul Remy-Genneté**, *Über die Existenz des Elementes 87. Die neue magnetoptische Analysenmethode von Allison und Murphy*. (Rev. gén. Sci. pure appl. 44. 393—99. 15/7. 1933. — C. 1933. I. 3429.)

LESZYNSKI.

**Adolf Pabst**, *Die Kristallographie einiger Verbindungen des Gadoliniums und Samariums*. Messungen mit dem Zweikreisgoniometer, Unters. der Ätzfiguren u. des opt. Verh. — *Gadoliniumformiat*,  $Gd(OOCH)_3$ . Prismen von hexagonalem Habitus, Klasse  $C_{3v}$ . Opt. negativ. D.  $\sim 3,8$ . — *Gadoliniumacetat*,  $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4 H_2O$ . Triklinprismoidal. Opt. positiv. D. 1,997. — *Gadoliniumpropionat*,  $Gd(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_3 \cdot 3 H_2O$ . Monokline Tafeln. Opt. negativ. D. 1,809. — *Gadoliniumbutyrat*,  $Gd[CH_3(CH_2)_2 \cdot COO]_3 \cdot 2 H_2O$ . Monokline Tafeln. Opt. positiv. D. 1,616. — *Gadolinium- u. Samariumbromat*,  $Gd(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  u.  $Sm(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , bilden beide hexagonale, opt. negative Prismen. D. 2,892 bzw. 2,845. — In der Arbeit sind Zahlenwerte für die Brechungsindizes u. Flächenwinkel wiedergegeben, ferner Habituszeichnungen. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 26. 72—79. Juli 1933. Berkeley, Calif., Univ. of Calif.)

SKALIKS.

**S. I. Orlowa und N. N. Petin**, *Umwandlung von grünen Modifikationen des Chromsulfats in violette*. Die Wrkg. eines Elektrolytzusatzes ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,

$\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) auf die Umwandlung von grünen Cr-Sulfatlsgg. in violette wurde untersucht, indem Messungen der Leitfähigkeitsveränderung (die Leitfähigkeit der beiden Modifikationen ist verschieden) in Abhängigkeit von der Zeit vorgenommen wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß bei  $25^\circ$  die Umwandlung in Ggw. von Elektrolyten relativ langsam vor sich geht; sie setzt erst nach 24 Stdn. ein, besitzt in den ersten Tagen eine ziemlich hohe Geschwindigkeit, die dann soweit zurückgeht, daß auch nach 6—7 Monaten der Endwert nicht erreicht wird. Ohne Elektrolytzusatz erfolgte die Umwandlung in einem noch langsameren Tempo.  $\text{pH}$ -Messungen ergaben, daß die Bldg. violetter Lsgg. mit einer Dehydratation verbunden ist, die durch eine Vergrößerung der Konz. der H- u.  $\text{SO}_4$ -Ionen gefördert wird. Dieser Befund kann zur Aufklärung der Vorgänge bei der Krystallisation-Beschleunigung von Chromalaun in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  dienen. Die günstige Wrkg. anderer Salze wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bleibt ungeklärt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A.] Shurnal obschtschei Chimii) **1** (63). 345—58. Lab. f. physikal. Chemie d. I. M. G. U.) SHURIAN.

**J. G. Thompson**, *Einige physikalische Eigenschaften von handelsüblichem Thorium*. Die Unterss. wurden an Th durchgeführt, das elektrolyt. oder nach dem Ca-Red.-Verf. gewonnen war. Die Feststellung des F. nach verschiedenen Methoden gestaltete sich wegen der hohen Rk.-Fähigkeit erhitzten Th äußerst schwierig u. ergab stark streuende Werte, von denen 1680 u. 1730° große Wahrscheinlichkeit haben. — Th hat ein kub., flächenzentriertes Gitter mit einem Paramater von  $5,091 \pm 0,004 \text{ \AA}$ . D. 11,1 bis 11,49 (nach dem Gitterparameter berechnet D. 11,61). Härte: (die niedrigeren Werte nach 15 Min. langem Glühen im Vakuum bei 700 bis 800°) Scleroskop 28 (25), Brinell (6,4 kg,  $\frac{1}{16}''$ , 30 Sek.) 78 (74), Rockwell B 43 (29). Elektr. Widerstand bei  $20^\circ$   $18,6 \cdot 10^{-6}$  Ohm/cm. Temp.-Koeff. des elektr. Widerstands/° 0,0038 von 0 bis  $100^\circ$  u. 0,0036 von  $-183$  bis  $0^\circ$ . Linearer Wärmeausdehnungskoeff. von 20 bis  $60^\circ$   $11,1 \cdot 10^{-6}$ , von 20 bis  $300^\circ$   $12,1 \cdot 10^{-6}$ . Therm. EK. gegen Pt in Millivolt:  $100^\circ - 0,13$ ,  $300^\circ - 0,40$ ,  $500^\circ - 0,53$ ,  $700^\circ - 0,21$ ,  $900^\circ + 0,87$ ,  $1100^\circ + 2,80$ ,  $1300^\circ + 5,42$ . (Metals and Alloys **4**. 114—18. Aug. 1933. Washington, Bureau of Standards.) GOLDBACH.

**Julius Meyer und Otto Rampoldt**, *Über die Konstitution einiger Nitroaquokobaltisalze*. Es werden Nitroaquotetramin- u. -diäthylendiaminkobaltisalze untersucht. Sie werden dargestellt durch Hydratation der Nitrochlorosalze, wobei im Falle der Diäthylendiaminverbb. auf die von WERNER (Ber. dtsh. chem. Ges. **44** [1911]. 3222) dargestellten Nitrochlorochloride u. -nitrate zurückgegriffen werden konnte. Die gewünschten Salze konnten aus ihren Lsgg. aber nicht direkt gewonnen werden. Beim Eindampfen der hydratisierten Lsgg. werden die Ausgangsstoffe zurückgebildet u. der Vers., die Salze durch Zusatz freier Säuren auszufällen, führte zu Diacidokomplexen. Das Na-Salz der 1,4-Naphthylaminsulfosäure zeigte sich als ein geeignetes Fällungsmittel. Aus Suspensionen der schwer l. Naphthionate konnten dann nach Zusatz der berechneten Säuremenge die Naphthionsäure wieder ausgefällt u. die gewünschten Salze erhalten werden, die dann aus ihren Lsgg. mit A. oder A. u. Ä. ausfallbar waren. Als schwer l. Naphthionate konnten Vff. ausgehend von d- u. l-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltchlorid auch die opt.-aktiven Formen von cis-Nitroquodiäthylendiaminkobaltchlorid isolieren. Die festen cis-Salze sind orange, die trans-Salze braun gefärbt, die cis-Verbb. sind leichter l. in  $\text{H}_2\text{O}$ , die trans-Verbb. krystallisieren besser. Nitrochlorotetraminkobaltchlorid u. das daraus gewonnene Nitroaquosalz (vgl. C. **1926**. II. 1255) erwiesen sich nach dem Vergleich mit den cis- u. trans-Diäthylendiaminsalzen als trans-Verbb., was sich noch durch die Unters. des entsprechenden Naphthionats bekräftigen ließ. Cis-Nitrochlorotetramin- u. cis-Nitroaquotetraminkobaltisalze konnten nicht erhalten werden. Die Behandlung von verschiedenen Tetraminsalzen mit Nitrosylchlorid führte nie zu einer Einlagerung der Nitrogruppe, sondern nur zur Chlorierung unter Lieferung von Gemischen von cis- u. trans-Salzen. Bei der Behandlung von cis-Dichlorotetraminkobaltchlorid mit  $\text{NaNO}_2$  trat die Nitrogruppe immer erst nach der Hydratation ein, sie ersetzte sowohl die Nitro-, als auch die Aquogruppe. Aus den erhaltenen Lsgg. konnte kein schwer l. Naphthionat gefällt werden. — Darst. von: 1.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2$  trans  $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , 2.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SO}_4$  trans, 3.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SeO}_4$  trans, 4.  $\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{C}_2\text{O}_4$ , 5.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{NO}_2)_2$ , 6. d- $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , 7. l- $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , 8.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SO}_4$ , 9.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{SeO}_4$ , 10.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{C}_2\text{O}_4$ , 11.  $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$ , 12.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2$  trans  $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , 13.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]\text{J}$  trans. (Z. anorg. allg. Chem. **214**. 1—15. 2/9. 1933. Breslau, Univ.) ELSTNER.

**Ralph P. Seward**, *Indiumsulfat*. Vf. stellte folgende 3 Indiumsulfate dar: 1. das n.  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemp. aus neutralen Lsgg. 2. Das saure Salz  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  aus Lsgg., die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuß enthalten u. 3. ein bas. Salz  $\text{In}_2\text{O} \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  aus A. enthaltenden Lsgg. Der Zersetzungsdruck des n., wasserfreien Sulfats beträgt 1 at bei etwa  $810^\circ$  (vgl. WILLARD u. FOWLER, C. 1932. I. 2277). Die Messungen der  $\text{pH}$ -Werte von Indiumsulfatlsgg. zeigten, daß die Salze stark hydrolysieren. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2740—44. Juli 1933. Massachusetts Institute of Technology.) ECKSTEIN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Antti Salminen**, *Über die chemische Zusammensetzung der Tone in einem Vertikalprofil durch Schichten verschiedenen Alters*. (Bull. Commiss. géol. Finlande Nr. 101. 79—81. April 1933.) ENSZLIN.

**F. K. Schlünz**, *Mikroskopische und chemische Untersuchungen zweier Tone*. Die Fraktionen der Schlammproben bis herab zu einer Korngröße von  $1 \mu$  wurden chem. u. mineralog. untersucht. Hierbei ergab sich eine Abnahme von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  u. Gesamtalkali mit sinkender Korngröße, während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  zunehmen. In dem Mineralbestand nehmen Quarz u. Feldspäte ab, Muscovit zu. In dem untersuchten Diluvialton konnten 65% mkr. u. in dem Tertiärton 26% mkr. bestimmt werden. (Chem. d. Erde 8. 167—85. 1933.) ENSZLIN.

**G. M. Schwartz**, *Verwitterung eines Coloradogranits zu Serizitschiefer*. Bei der Verwitterung eines präcambr. Granits ist der Feldspat vollkommen in Serizit unter Bldg. von etwas Quarz übergegangen, während der ursprüngliche Quarz unverändert vorhanden ist. Der Übergang von Granit in Serizitschiefer erfolgte über den Serizitgranit, bei dem die Serizitteilchen kleiner sind. Chem. erfolgt der Übergang unter einem starken Verlust an  $\text{Na}_2\text{O}$  u. unter Wasseraufnahme, während  $\text{K}_2\text{O}$  erhalten bleibt, u. eine starke Zunahme an Pyrit zu beobachten ist. Der Hauptunterschied bei den Gesteinen liegt in der Textur u. Struktur. (J. Geology 41. 537—45. Juli/Aug. 1933.) ENSZ.

**G. Brander**, *Über den Dopplerit von Haapamäki in Finnland*. In dem Torf eines Birkenmoors tritt der Dopplerit in Form von Körnchen, Linsen u. Schnüren als pechschwarze feste Substanz auf, während der darüber liegende Horizont mit einer ölähnlichen schwarzen Fl. von noch nicht ausgefalltem Dopplerit durchtränkt ist. An dem unteren Kontakt zwischen Torf u. Mineralerde befindet sich ein breiter von Dopplerit vollständig ausgefüllter Spalt. Er ist amorph, weich u. von muschligen Bruch. Lufttrockener Dopplerit gab bei  $110^\circ$  9,68% W ab. Verbrennt an Luft langsam. Naturfeucht Härte 0,5 u. D. 1,0504—1,052, getrocknet Härte 2—2,5, D. 1,39 bis 1,466. Unl. in h. W., A., A., Terpentinöl oder Lg., ganz oder teilweise l. in Alkalien. Chem. Zus. (bei  $110^\circ$  getrocknet) 56,01% C, 5,37% H u. 38,62% O + evtl. N auf aschefreie Substanz berechnet. Aschengeh. 7,32% der Zus.  $\text{SiO}_2$  0,63%,  $\text{TiO}_2$  0,44%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  63,61%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,59%, MgO Spur, CaO 17,85%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  9,93%,  $\text{SO}_3$  vorhanden. Die organ. Substanz enthält 64,15% in 5%ig. KOH l. Huminsäuren u. 35,85% in 5%ig. KOH unl. Humine. Die Möglichkeiten der Entstehung des Haapamäki-Dopplerits werden besprochen. (Bull. Commiss. géol. Finlande Nr. 101. 98—119. April 1933.) ENSZLIN.

**W. H. Newhouse**, *Quecksilber in gediegenem Silber*. In zahlreichen Vork. von gediegenem Ag wurde Hg durch die Destillationsprobe im zugeschmolzenen Glasröhrchen nachgewiesen. Einige Betrachtungen über die Entstehung werden angestellt. (Amer. Mineralogist 18. 295—99. Juli 1933. Mass. Inst. of Technology.) SKALIKS.

**H. Winter** und **G. Free**, *Schwefelkies in den Flözen des Ruhrbezirks*. Die untersuchten Schwefelkiese aus dem Carbon sind Pyrite, Markasite oder Gemische beider. Spuren von Edelmetallen können nicht nachgewiesen werden. Die Abscheidung ist teilweise kugel- oder knollenartig. Vf. untersuchen die Verdrängungserscheinungen: Vitrit wird anscheinend am leichtesten von Schwefelkies verdrängt, Durit schwieriger, Fusit wird verkiest. (Glückauf 69. 794—801. 2/9. 1933. Bochum, Berggewerksch. Lab.) R. K. MÜLLER.

**F. Kirchheimer**, *Untersuchungen von Humusgel aus Braunkohlen*. Die Namen Dopplerit, Zittavit u. Glanzkohle bezeichnen verschiedene Zustände eines Humusgels (Humogelite), welches in Torf- u. Braunkohlenlagern als Spalten oder Gangfüllung auftritt. Sie sind arm an sichtbaren Pflanzenresten u. können mit pechkohligen Ligniten verwechselt werden. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. B. 1933. 488—95.) ENSZLIN.

**P. J. Nolan**, *Der Einfluß von Kondensationskernen und Staubpartikeln auf die Ionisation der Atmosphäre.* Es wird gezeigt, daß das Verschwinden von Kondensationskernen in einem abgeschlossenen Gefäß proportional zur Konz. ist, solange diese klein bleibt. Es wird eine Erklärung für die empir. Gleichgewichtsformel  $q = \zeta n \sqrt{z}$  vorgeschlagen. Das Ionisationsgleichgewicht von Landluft wird untersucht. (Proc. Roy. Irish Acad. Ser. A. 41. 61—69. Mai 1933. Dublin, Univ. College.) KOLLATH.

**F. Heide**, *Über Riesenmeteoriten.* Die größten Kraterfelder u. die größten auf der Erde gefundenen Meteorite. (Chem. d. Erde 8. 224—51. 1933.) ENSZLIN.

**Giovanni Issoglio**, *Die vulkanischen Aschen von Quiza-Pù.* Die vulkan. Aschen des kleinen Vulkans von Quiza-Pù, in den brasilian. Cordilleren, bilden ein sehr feines graues Pulver u. bestehen nach den Analysen des Schrifttums in der Hauptsache aus einem Gemenge von Quarz u. Quarzit. Trachit mit geringem Geh. an Amphibol u. augit. Pyroxen. Der  $\text{SiO}_2$ -Geh. beträgt bis zu 88%. Im Original Vergleich mit Vulkanaschen des Vesuvs u. des Mono-Pelè. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 82 (11). 179—82. Mai 1933. Turin.) GRIMME.

**Erwin Deger**, *Chemische Untersuchung zweier Gesteinsproben des Vulkans „Pacaya“ in Guatemala.* Angabe von Analysen zweier frischer porphyrtartiger Gesteine, welche einen beträchtlichen Geh. an Siliciden enthalten (2,8% Si bzw. 1,70% Si). (Chem. d. Erde 8. 45—47. 1933.) ENSZLIN.

**P. G. H. Boswell**, *On the mineralogy of sedimentary rocks: essays and a bibliography.* London: Murby 1933. (403 S.) 8°. 21 s. net.

[russ.] **Nikolai Alexejewitsch Smoljaninow**, *Tabellen zur Bestimmung der bekanntesten und häufig vorkommenden Mineralien nach den äußeren Kennzeichen.* Moskau-Leningrad: Geolraswedisdat 1933. (III, 77 S.) 1 Rbl.

## D. Organische Chemie.

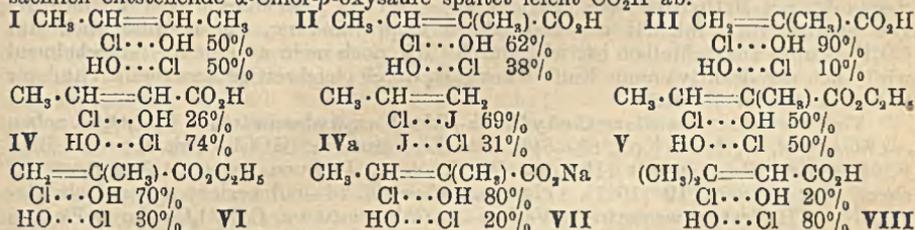
**L. I. Kaschtanow**, *Die Verwendung von Urantetrachlorid, Wolframhexachlorid und Molybdänpentachlorid zu organischen Synthesen.* In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1933. I. 600) wurde der Ersatz des  $\text{AlCl}_3$  durch  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$  bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. studiert. In allen 3 Fällen lieferte der Zerfall des Benzyläthyläthers in Ggw. von Bzl. neben Diphenylmethan, m- u. p-Dibenzylbenzol. Essigsäure- sowie Benzoesäureisomylester zerfallen in Ggw. von  $\text{UCl}_4$  in Bzl.-Lsg. nicht, während Acetyl- bzw. Benzoylchlorid — letzteres auch in Ggw. von  $\text{WCl}_6$  — die entsprechenden Ketone liefern. Benzylbenzoat gibt in Ggw. von  $\text{UCl}_4$  in Bzl.-Lsg. zwar m- u. p-Dibenzylbenzol, aber kein Benzophenon; die beiden ersteren wurden auch aus Chlorbenzyl u. Bzl. in Ggw. von  $\text{UCl}_4$  erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3. (65). 229—33. 1933. Moskau.) BERSIN.

**Charles F. H. Allen**, *Die Diensynthese von Diels und Alder.* Übersicht. (J. chem. Educat. 10. 494—97. Aug. 1933. Montreal, Canada, MC GILL Univ.) SKALIKS.

**G. F. Bloomfield**, **E. H. Farmer** und **C. G. B. Hose**, *Reaktionen der Olefinverbindungen. II. Der orientierende Einfluß der Carboxylgruppe.* (I. vgl. C. 1932. II. 2168.) Die früheren Verss. haben die Frage, ob die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe die Richtung der Addition von  $\text{HOCl}$  an Äthylendoppelbindungen beeinflusst, nicht entschieden. Bei  $\alpha$ -ungesätt. Säuren ist ein Einfluß des  $\text{CO}_2\text{H}$  festzustellen; dieser ist aber einerseits davon abhängig, ob die Sauregruppe frei (d. h. ionisierbar) oder verestert (nicht ionisierbar) ist u. wird noch mehr durch das an das  $\beta$ -C-Atom gebundene Alkyl verändert. Nimmt man an, daß die relativen Ausbeuten an stellungsisomeren Additionsprod. ein Maß für die nach den beiden entgegengesetzten Richtungen laufende Polarisierbarkeit eines Olefins bildet, so muß sich ein Aufschluß über die Größe der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Wirkg. ergeben. Einführung von  $\text{CO}_2\text{H}$  in symm. Dimethyläthylen (I) hebt die Tendenz zur gleichmäßigen Addition von  $\text{HOCl}$  auf; Tiglinsäure (II) liefert 62%  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- u. 38%  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyverb.;  $\text{CO}_2\text{H}$  vermindert also die negative Polarisierung des  $\alpha$ -C-Atoms u. erhöht die des  $\beta$ -C-Atoms. Geht man von  $\alpha$ -Methylacrylsäure (III) zu Crotonsäure über, wobei sich nur die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Stellung ändert, so geht der Anteil des Hauptprk.-Prod. um fast 20% zurück; in III verleihen  $\text{CO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_3$  gemeinsam dem  $\beta$ -C-Atom eine negative Polarisierung, während sie in IV entgegengesetzt wirken. Über die Addition von  $\text{HOCl}$  an Propylen liegen keine genauen Angaben vor; aus der analog verlaufenden Addition von  $\text{JCl}$  (s. IVa; nach INGOLD u. SMITH, C. 1932. I. 41) läßt sich aber schließen, daß der Übergang von Propylen zu III die Neigung zur Bldg. des

$\beta$ -Chlorderiv. um ca. 20% erhöht; ein konstanter Wert für die orientierende Wrkg. des  $\text{CO}_2\text{H}$  läßt sich also aus diesen Verss. nicht ableiten. Verss. mit Tiglinsäureäthylester (V) ergaben, daß die Gruppe  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  überhaupt keinen orientierenden Einfluß ausübt; dieser Befund wurde dadurch bestätigt, daß die Anlagerung von  $\text{HOCl}$  an  $\alpha$ -Methylacrylsäureäthylester (VI) in denselben Mengenverhältnissen verläuft wie die von  $\text{JCl}$  an Propylen. Man kann demnach wohl annehmen, daß der orientierende Ein-

fluß des  $\text{CO}_2\text{H}$  vollständig dem organ. Anion  $\text{R}\cdot\text{C}\cdot\text{CR}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}^\ominus$  zuzuschreiben ist u. nicht mit dem ungesätt. Charakter des  $\text{CO}$  oder der Richtung der Dipole im  $\text{CO}_2\text{H}$  zusammenhängt. Dies ist um so wahrscheinlicher, als Na-Tiglinat (VII) in sehr rasch verlaufender Rk. einen beträchtlich erhöhten Prozentsatz an  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyverb. liefert. Wahrscheinlich addiert das Anion überwiegend undissoziierte  $\text{HOCl}$ . Da  $\text{HOCl}$  sich nicht in organ. Lösungsm. anwenden läßt u. Äthylhypochlorit nicht mit  $\Delta\alpha$ -Säuren reagiert, läßt sich keine exakte Beziehung zwischen der Ionisierbarkeit der Säuren u. dem Orientierungsvermögen des  $\text{CO}_2\text{H}$  herstellen. Über die Art der Übertragung des orientierenden Einflusses läßt sich nichts aussagen; immerhin ist der gegenüber den  $\beta$ - u.  $\gamma$ -ungesätt. Säuren stark verzögerte Rk.-Verlauf bemerkenswert. —  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäure (VIII) addiert  $\text{HOCl}$  in der nach der Erhöhung der —Polarisation am  $\alpha$ -C-Atom durch die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu erwartenden Richtung; die hauptsächlich entstehende  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxysäure spaltet leicht  $\text{CO}_2\text{H}$  ab.



Versuche.  $\text{HOCl}$  wurde in Form einer  $\text{CaCl}_2$  enthaltenden Lsg. angewandt (vgl. C. 1932. II. 2168). Mengenverhältnisse der Additionsprodd. s. o. bei den Formeln.  $\alpha$ -Methylacrylsäure (III), aus Isobuttersäure durch Bromieren, Verestern, Kochen mit Dimethylanilin u. Verseifen des entstandenen Äthylesters (Kp.<sub>100</sub> 63–65°) mit wss.-alkoh. KOH oder NaOH. Gibt mit  $\text{HOCl}$  hauptsächlich  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyisobuttersäure,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$  (Prismen aus Bzl., F. 109°); die außerdem entstehende  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyisobuttersäure wurde nur als Sirup erhalten. —  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyisobutyronitril. Man leitet  $\text{SO}_2$  in Sodalg. ein, versetzt mit Chloraceton, fügt nach 12 Stdn. gesätt. KCN-Lsg. zu u. extrahiert nach 1 Stde. mit Ä. Kp.<sub>20</sub> 107–108°. Liefert mit konz. HCl auf dem W.-Bad  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyisobuttersäure, F. 110°. —  $\alpha$ -Methylacrylsäureäthylester (VI) in Ä. gibt mit  $\text{HOCl}$  neben den Chlorhydrinen ca. 30% Dichlorid. Hydrolyse des Rk.-Prod. mit HCl liefert  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyisobuttersäure u. unkrystallisierbare  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyisobuttersäure. — Tiglinsäure (II; F. 64°) gibt  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -methylbuttersäure (F. 113°) u.  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methylbuttersäure (Nadeln aus Bzl., F. 89°); die Additionsprodd. wurden nur in geringer Menge krystallin. erhalten; Best. des Mengenverhältnisses erfolgte durch Red. der Na-Salze mit Na-Hg u.  $\text{CO}_2$ , wobei nur die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-säure verändert wird. — Tiglinsäureäthylester (V), aus dem Ag-Salz u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , liefert in äth. Lsg. mit  $\text{HOCl}$  ein Gemisch von Chlorhydrinen, aus dem durch Hydrolyse mit 10%ig. HCl u. Red. der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxysäure mit Na-Hg  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methylbuttersäure,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$  in einer stereoisomeren Form vom F. 114° (Tafeln aus Bzl.) erhalten wurde. — Tiglinsäures Na (VII) gibt überwiegend  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methylbuttersäure vom F. 89° (Nadeln aus Bzl.). — Crotonsäure (IV) gibt  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxybuttersäure u.  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxybuttersäure. Nachweis der letzteren erfolgte durch Oxydation mit konz.  $\text{HNO}_3$ , bei der neben Essigsäure u. Oxalsäure auch  $\alpha$ -Chlorpropionsäure entsteht. —  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäure (VIII) gibt  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -methylbuttersäure (unkrystallisierbar),  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -methylbuttersäure,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$  (Krystalle aus Bzl., F. 69°) u. daraus durch  $\text{CO}_2\text{H}$ -Abspaltung entstandenes  $\alpha$ -Chlorisobutylen  $(\text{CH}_2)_2\text{C}:\text{CHCl}$ ; als weitere Umwandlungsprodd. des letzteren treten ein Dimeres  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$  u. ein  $\text{HOCl}$ -Additionsprod. auf.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -methylbuttersäure wird durch Na-Hg reduziert; die Konst. ergibt sich ferner aus der Bldg. von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ , $\beta$ -dimethylacrylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$  (F. 84°). beim kurzen Erhitzen mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (J. chem. Soc. London 1933. 800–06. Juli.)

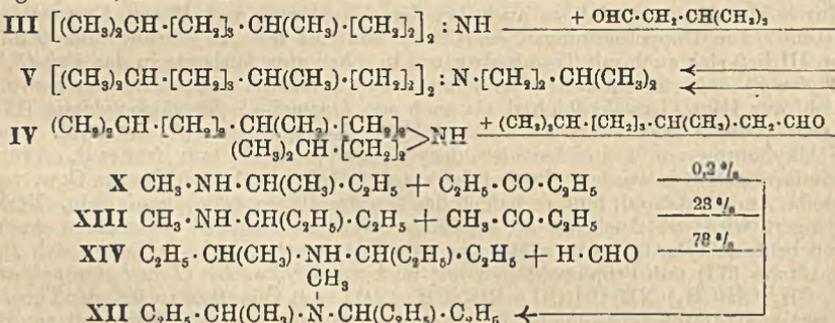
**E. H. Farmer** und **C. G. B. Hose**, *Reaktionen der Olefinverbindungen*. III. *Der orientierende Einfluß der Phenylgruppe*. (II. vgl. vorst. Ref.)  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^\alpha$ - u.  $\Delta^\beta$ -pentensäure addieren HOCl in fast derselben Weise wie die entsprechenden  $\Delta^\alpha$ - u.  $\Delta^\beta$ -Hexensäuren (BLOOMFIELD u. FARMER, C. 1932. II. 2168). Somit ist der orientierende Einfluß einer Phenylalkylgruppe ähnlich dem der entsprechenden Alkylgruppe mit  $\text{CH}_3$  statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Vergleicht man aber den Einfluß des  $\text{C}_6\text{H}_5$  in der *Zimtsäure* mit dem des  $\text{CH}_3$  in der *Crotonsäure* (vgl. vorst. Ref.), so ergibt sich, daß  $\text{C}_6\text{H}_5$  eine sehr starke negative Polarisation des  $\alpha$ -C-Atoms bewirkt, die zur ausschließlichen Bldg. von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyhydrozimsäure führt. Dies bedeutet aber nicht notwendigerweise, daß der elektronenbindende Einfluß von  $\text{C}_6\text{H}_5$  größer ist als der von  $\text{CH}_3$ ; man kann vielmehr auch annehmen, daß der Kern negative Ladungen am  $\beta$ -C-Atom absorbiert. Diese Ansicht wird durch das Verh. der  $\alpha$ -Methylzimtsäure gestützt, die genau so reagiert wie Zimtsäure, während  $\alpha$ -Methylacrylsäure u. Crotonsäure sich sehr verschieden verhalten. —  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^\gamma$ -pentensäure addiert HOCl sehr rasch u. liefert zwei Chlorlactone, in denen wahrscheinlich stereoisomere  $\gamma$ -Chlor- $\delta$ -phenyl- $\delta$ -valerolactone vorliegen. Auch hier ist der starke orientierende Einfluß des  $\text{C}_6\text{H}_5$  wahrscheinlich auf die Fähigkeit zurückzuführen, die von der Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  am  $\delta$ -C-Atom induzierte Polarisation unwirksam zu machen. — Die Rk.-Geschwindigkeiten lassen sich nur schwer messen, doch reagieren die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -ungesätt. Säuren viel schneller als die  $\alpha$ -ungesätt.;  $\alpha$ -Methylzimtsäure reagiert langsamer als Zimtsäure u. als Tiglinsäure. Die geringe Rk.-Fähigkeit der  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung, die hauptsächlich der  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe zuzuschreiben ist, wird durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  noch mehr ausgeprägt. Anscheinend wird auch der deaktivierende Einfluß des  $\text{C}_6\text{H}_5$  durch gleichzeitige Anwesenheit anderer Substituenten verstärkt.

**Versuche**. *Zimtsäurechlorhydrin*,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyhydrozimsäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ , neben  $\omega$ -Chlorstyrol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$  (Kp.<sub>11</sub> 83—84°), aus Zimtsäure u. HOCl. Prismen aus Bzl., F. 94,5°, oder Prismen mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 55,5°. Der von READ u. ANDREWS (J. chem. Soc. London 119 [1921]. 1774) angegebene F. 78—80° bezieht sich auf ein Gemisch von Hydrat u. wasserfreier Verb. —  $\alpha$ -Chlorzimtsäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ , durch Kochen von Zimtsäurechlorhydrin mit Acetanhydrid. Nadeln aus W., F. 138,5°. —  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$ , durch Kondensation von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$  mit Bromessigester u. Zn in Bzl. u. Verseifung des erhaltenen Äthylesters,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$  (Kp.<sub>13</sub> 154—156°) mit wss.-alkoh. KOH oder durch Red. von Zimtsäurechlorhydrin mit Na-Hg in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . Nadeln aus W., F. 93°. —  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methylpropionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , durch Kondensation von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$  mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester u. Zn in Bzl. u. Verseifung des Äthylesters,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (Kp.<sub>11</sub> 157 bis 158°), mit wss.-alkoh. KOH. Prismen aus PAe., F. 77° (für eine Verb. gleicher Konst. wird C. 1897. II. 349, 1898. I. 668 der F. 95° angegeben). Zur Darst. von  $\alpha$ -Methylzimtsäure behandelt man den rohen Äthylester mit  $\text{SOCl}_2$  u. k. Pyridin u. verseift mit wss. alkoh. KOH. Prismen aus PAe., F. 74—75°. Liefert in Ä. mit HOCl-Lsg.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methylpropionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$  (Krystallpulver, F. 156°) u. daraus durch  $\text{CO}_2$ - u. W.-Abspaltung hervorgegangenes  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ , Kp.<sub>28</sub> 118—123°. Das Chlorhydrin läßt sich mit Na-Hg leicht reduzieren u. gibt mit  $\text{CrO}_3$  Benzoesäure. —  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^\alpha$ -pentensäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , durch Erhitzen von  $\beta$ -Phenylpropionaldehyd mit Malonsäure u. Pyridin bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entw. Nadeln aus wss. Aceton, F. 103°. Das Ba-Salz bildet charakterist. seidige Nadeln. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  führt zu  $\beta$ -Phenylpropionsäure (F. 46°) u. Oxalsäure. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\delta$ -phenylvaleriansäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$ , durch Einw. von HOCl-Lsg. auf die äth. Lsg. der vorigen Verb. Gelbes Öl; wurde infolge HCl-Abspaltung beim Erhitzen nicht rein erhalten. Red. mit Na-Hg u. verd. A. liefert  $\beta$ -oxy- $\delta$ -phenylvaleriansäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , die durch Kondensation von  $\beta$ -Phenylpropionaldehyd mit Bromessigester u. Zn in Bzl. u. Verseifung des Äthylesters (Kp.<sub>12</sub> 178—182°) mit wss.-alkoh. KOH synthet. erhalten wurde. Prismen aus W., F. 130°. — *Cinnamalessigsäure*. Darst. nach einer Verbesserung des Verf. von DOEBNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 2137). F. 165° aus A. —  $\delta$ -Phenyl- $\Delta^\beta$ -pentensäure, in geringer Menge beim Erhitzen von  $\beta$ -Phenylpropionaldehyd mit Triäthanolamin oder mit etwas Diäthylamin in absol. A.; Darst. durch Red. von Cinnamalessigsäure mit Na-Hg in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (neben etwas  $\Delta^\gamma$ -Säure). Krystalle aus PAe., F. 30°, Kp.<sub>10</sub> 178—181°. Liefert in Ä. mit HOCl-Lsg. neben geringen Mengen einer Cl-haltigen Säure vom F. 113° nicht ganz einheitliches  $\beta$ -Chlor- $\gamma$ -oxy- $\delta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton, das bei der Vakuumdest. HCl vollständig abspaltet; das so erhaltene Lacton ist fl., gibt bei der Oxydation mit

KMnO<sub>4</sub>, Oxalsäure u. ein neutrales Prod. u. liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH  $\gamma$ -Oxy- $\delta$ -phenyl- $\Delta\alpha$ -pentensäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Nadcln, F. 57°. — Cinnamylmalonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, durch Rk. von Cinnamylchlorid oder -bromid mit Na-Malonester u. Verseifung des Diäthylesters C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (Kp.<sub>13</sub> 180—200°) mit wss.-alkoh. KOH bei gewöhnlicher Temp. Prismen mit 2H<sub>2</sub>O aus Bzl., F. 141°. Daraus bei 140°  $\delta$ -Phenyl- $\Delta\gamma$ -pentensäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 90° aus Bzn. Liefert in Ä. mit HOCl-Lsg.  $\gamma$ -Chlor- $\delta$ -oxy- $\delta$ -phenylvalerolacton, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl in einer festen u. einer fl. Form, die beide leicht HCl abspalten u. bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> oder CrO<sub>3</sub> Benzoesäure u. Bernsteinsäure liefern. (J. chem. Soc. London 1933. 962—68. August. London S. W. 7, Imperial College of Science and Technology.) OSTERTAG.

**A. Skita, F. Keil und H. Havemann, Über die Alkylierung von sekundären Aminen mit Aldehyden und Ketonen.** Das von SKITA u. KEIL aufgefundene Alkylierungsverf. (C. 1930. I. 1298) wurde hinsichtlich des Anwendungsbereiches für die Darst. tertiärer Amine geprüft. Aldehyde lassen sich ganz allgemein als ausgezeichnete Alkylierungsmittel verwenden. In guten Ausbeuten wurden aus Äthylisoamylamin (I) mit Önanthol oder Citral, aus Diisoamylamin (II) mit Acetaldehyd oder Citral u. aus dem hochmolekularen Bis-(3,7-dimethyloctyl)-amin (III) mit Acetaldehyd, Isovaleraldehyd oder Citral die entsprechenden tertiären Amine erhalten. Ein störender Einfluß der Molekülgröße des sekundären Amins oder des Aldehyds war hierbei nicht festzustellen. Bei der Hydrierung von II in Ggw. von Acetaldehyd tritt teilweise eine Butylierung der sekundären Base ein. Das entstandene Diisoamylbutylamin ließ sich dadurch identifizieren, daß es auch bei der Alkylierung von II mit Crotonaldehyd entstand. Die Doppelbindungen des Citrals sind bei der Alkylierung ohne Einfluß, denn III ließ sich auch mit Tetrahydrocital in sehr guter Ausbeute in das Tris-(3,7-dimethyloctyl)-amin überführen. Die Konst. der Amine ist einwandfrei erwiesen, da sowohl aus III u. Isovaleraldehyd als auch aus Isoamyl-3,7-dimethyloctylamin (IV) u. Tetrahydrocital das tertiäre Bis-3,7-dimethyloctyl-isoamylamin (V) entstand. Das bei der Alkylierung von I mit Isovaleraldehyd erhaltene Amin war früher (l. c.) für ein sekundäres gehalten worden. Da bei der katalyt. Red. von Acetaldehyd in Ggw. von II dasselbe Amin entstand, muß es jedoch das tertiäre Diisoamyläthylamin sein. Merkbar verringert wird die Ausbeute an tertiärem Amin aus solchen sekundären Aminen, deren beide Alkylgruppen in  $\alpha$ -Stellung zum N verzweigt sind. So lassen sich Diisopropylamin (VI) mit Propionaldehyd nur noch zu 26% u. Bis-(1-methylpropyl)-amin, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (VII), mit Önanthol zu 6% der Theorie in die tertiären Amine verwandeln. Bei aromat. Aldehyden ist die Möglichkeit zur Bldg. tertiärer Basen abhängig von der Molekülgröße des verwendeten sekundären Amins. Dimethylamin (VIII) läßt sich in guter Ausbeute mit Benzaldehyd alkylieren, während die Alkylierung bei hochmolekularen sekundären Basen wie III versagt. Die Anwesenheit von Phenylgruppen in der Nähe des N setzt die Alkylierungsfähigkeit der Amine herab. Bei der Alkylierung des Diphenylamins (IX) mit Aldehyden sinken die Ausbeuten in der Reihenfolge: Formaldehyd u. Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd. Mit Isovaleraldehyd läßt sich IX nicht mehr alkylieren. Während nach SKITA u. KEIL (C. 1928. II. 647) höhermolekulare Aldehyde in ammoniakal. Suspension bei der Red. nur sekundäre Amine ergeben, gelingt es, auch sehr hochmolekulare tertiäre, aliphat. Amine herzustellen, wenn man die aus Ammoniak u. hochmolekularen Aldehyden gebildeten sekundären Amine isoliert u. dann von neuem mit einem hochmolekularen Aldehyd in Rk. bringt. Bei Ketonen ist die Verwendungsmöglichkeit zur Alkylierung sekundärer Amine wesentlich von der Konst. u. Molekülgröße der Amine u. der Keton abhängig. VIII läßt sich noch mit Acetophenon alkylieren, das hochmolekulare Amin III nicht einmal mehr mit Aceton. Sekundäre Amine mittlerer Molekülgröße mit einer CH<sub>3</sub>-Gruppe am N lassen sich von Ketonen alkylieren, die an der Carbonylgruppe eine CH<sub>3</sub>-Gruppe tragen. Wird das CH<sub>3</sub> durch höhere Radikale ersetzt, so nimmt die Alkylierungsfähigkeit stark ab. So läßt sich das N-Methyl-1-methylpropylamin, CH<sub>3</sub>·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (X), mit Aceton, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl-, Methylamyl- u. Methylhexylketon mit steigendem Mol.-Gew. in fallenden Ausbeuten in die entsprechenden tertiären Amine umwandeln, bis beim Methylheptylketon keine Alkylierung mehr eintritt. X wird von Diäthylketon nur in geringem Maße, von Äthylpropylketon überhaupt nicht tertiär gemacht. Aus dem N-Äthyl-1-methylpropylamin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XI), konnte nur noch mit Aceton das tertiäre Amin erhalten werden. Aus dem Vergleich der Ausbeuten an tertiären Aminen bei der Alkylierung von XI (10%), II (14%) u. I (25%) mit Aceton ist zu schließen, daß eine in  $\alpha$ -Stellung

zum N verzweigte C-Kette ungünstig auf die Alkylierungsfähigkeit mittels Ketonen wirkt. Sekundäre Amine, deren beide Substituenten  $\alpha$ -Verzweigung aufweisen, wie VI u. VII, können nicht durch Ketone alkyliert werden. Bei den drei *Methylcyclohexanon*en wirkt in der o-Verb. die  $\text{CH}_3$ -Gruppe stark abschirmend auf die Ketogruppe bei der Alkylierung sekundärer Basen ein, bei der m- u. der p-Verb. geringer, so daß eine Alkylierung von X wohl mit m- u. p-, nicht aber mit o-*Methylcyclohexanon* erzielt wird. Aus der Tatsache, daß das *Cyclohexanon* bei der katalyt. Hydrierung in Ggw. von X zu 15% das tertiäre Amin, das *N-Methyl-N-1-methylpropylcyclohexylamin*, liefert, während das aliphat. Keton mit derselben Anzahl von C-Atomen, das *Methylbutylketon*, X nur zu 8% der Theorie alkyliert u. mit *Äthylpropylketon* eine Alkylierung nicht mehr erzielt wird, ergibt sich, daß die Abschirmung der Ketogruppe vermindert ist, wenn die Substituenten am Carbonyl zu einem Ring geschlossen sind. Nach dem Alkylierungsverf. sind mit Ausnahme von Vertretern der arom. Reihe alle tertiären Amine herstellbar, wenn man als letztes Radikal dasjenige in das Molekül des sekundärenamins einführt, welches durch einen Aldehyd gebildet wird, also keine  $\alpha$ -Verzweigung aufweist, während etwa bei der Hydrierung gebildete Alkyle mit  $\alpha$ -verzweigter C-Kette zweckmäßig bereits bei der Darst. des primären oder auch sekundärenamins eingeführt werden. So liefert die Darst. des *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-äthylpropylamins* (XII), welche aus X u. Diäthylketon oder aus *N-Methyl-1-äthylpropylamin* (XIII) u. Methyläthylketon oder aus *N-1-Methylpropyl-1'-äthylpropylamin* (XIV) u. Formaldehyd erfolgen kann, nach dem letzten Verf. die besten Ausbeuten.



Versuche. Bei den Hydrierungen mit wss. kolloider Pt-Lsg. bei Zimmertemp. u. 3 at Überdruck wurde zu der sekundären Base 2-mal nacheinander eine äquimolekulare Menge an Carbonylverb. hinzugefügt. — *N-Äthylisoamylamin*,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$  (I), aus äquimolekularen Mengen von Isoamylamin u. Acetaldehyd oder Äthylamin u. Isovaleraldehyd; Kp. 124—128°. *N-Äthyl-N-isoamyl-3,7-dimethyloctylamin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}$ , aus I u. Citral; Kp.<sub>11</sub> 136—137°. *Saures Oxalat*. Aus A., F. 81—82°. *Diisoamylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$  (II), aus Isovaleraldehyd u. Ammoniak durch katalyt. Ni-Hydrierung. *N,N-Diisoamyläthylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$  (XV), aus II u. Acetaldehyd; Kp.<sub>11</sub> 75—78°. *Pikrat*; F. 95—96°. *Pikrolonat*. Aus A., F. 114—115°. *Jodmethylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NJ}$ ; F. 148,5—149,5°. *N,N-Diisoamylbutylamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}$ , aus II u. Crotonaldehyd oder neben XV aus II u. Acetaldehyd; Kp.<sub>11</sub> 100—103°. *Pikrat*. Aus A., F. 117—118°. *N,N-Diisoamyl-3,7-dimethyloctylamin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}$ , aus II u. Citral; Kp.<sub>12</sub> 161—162°. *Saures Oxalat*. Aus verd. Methylalkohol, F. 112—113°. *Bis-(3,7-dimethyloctyl)-amin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}$  (III), aus Citral u. Ammoniak. *N,N-Bis-(3,7-dimethyloctyl)-äthylamin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{N}$ , aus III u. Acetaldehyd; Kp.<sub>10</sub> 186—188°. *Saures Oxalat*. Aus verd. A., F. 94—95°. *N-Isoamyl-3,7-dimethyloctylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}$  (IV), aus äquimolekularen Mengen Isoamylamin u. Citral. *N,N-Bis-(3,7-dimethyloctyl)-isoamylamin*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{N}$  (V), aus III u. Isovaleraldehyd oder IV u. 2,6-Dimethyloctanal-(8) (C. 1924. I. 638); Kp.<sub>13</sub> 208°. *Saures Oxalat*. Aus verd. A., F. 100—101°. *Tris-(3,7-dimethyloctyl)-amin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{N}$ , aus III u. Citral oder III u. 2,6-Dimethyloctanal-(8); Kp.<sub>12</sub> 237—239°. *Saures Oxalat*. Aus wenig A., F. 105—106°. *Diisopropylamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$  (VI), aus Aceton u. Ammoniak. *N,N-Diisopropyl-n-propylamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$ , aus VI u. Propionaldehyd; Kp. 145—147°. *Pikrat*. Aus A., F. 120—121°. *Bis-(1-methylpropyl)-amin*,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$  (VII), aus Methyläthylketon u. Ammoniak. *N,N-Bis-(1-methylpropyl)-heptylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}$ , aus VII u. Önanthol; Kp. 249—252°. *Pikrolonat*. Aus wenig A., F. 105—106°. *N-Methyldiphenylamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ , aus Diphenylamin (IX) u. Formaldehyd; Kp.<sub>13</sub> 148°. *Dibromverb.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NBr}_2$ . Aus A., F. 120°. *N-Äthyldiphenyl-*

amin,  $C_{14}H_{15}N$ , aus IX u. Acetaldehyd; Kp.<sub>13</sub> 150°. *Dibromverb.*,  $C_{14}H_{13}NBr_2$ . Aus A., F. 107—108°. *N-Propyldiphenylamin*,  $C_{15}H_{17}N$ , aus IX u. Propionaldehyd; Kp.<sub>12</sub> 154°. *Dibromverb.*,  $C_{15}H_{15}NBr_2$ . Nadeln aus A., F. 76—77°. *N-Butyldiphenylamin*,  $C_{16}H_{19}N$ , aus IX u. n-Butylaldehyd; Kp.<sub>11</sub> 164°. *Dibromverb.*,  $C_{16}H_{17}NBr_2$ . Nadeln aus A., F. 56—57°. *N-Isobutyldiphenylamin*,  $C_{10}H_{19}N$ , aus IX u. Isobutylaldehyd; Kp.<sub>11</sub> 156 bis 157°. *N-Methyl-1-methylpropylamin*,  $C_6H_{13}N$  (X), aus äquimolekularen Mengen Methylamin u. Methyläthylketon. *N-Methyl-N-isopropyl-1-methylpropylamin*,  $C_8H_{15}N$ , aus X u. Aceton; Kp. 132—133°. *Pikrat.* Aus A., F. 142—143°. *N,N-Bis-(1-methylpropyl)-methylamin*,  $C_9H_{21}N$ , aus X u. Methyläthylketon; Kp. 155—157°. *Pikrat.* Aus wenig A., F. 92—93°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-methylbutylamin*,  $C_{10}H_{23}N$ , aus X u. Methylpropylketon; Kp. 170—172°. *Pikrolonat.* Aus n-Butanol, F. 130—131°. *Pikrat.* Aus n-Butanol, F. 87—88°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-methylamylamin*,  $C_{11}H_{25}N$ , aus X u. Methylbutylketon; Kp. 192—193°. *Pikrolonat.* Aus n-Butanol, F. 98—99°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-methylhexylamin*,  $C_{12}H_{27}N$ , aus X u. Methylamylketon; Kp. 211—213°. *Pikrolonat.* Aus A., F. 99—100°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-methylheptylamin*,  $C_{13}H_{29}N$ , aus X u. Methylhexylketon; Kp. 224—226°. *N-Methyl-N-1-methylpropylcyclohexylamin*,  $C_{11}H_{23}N$ , aus X u. Cyclohexanon; Kp. 208—209°. *Pikrat.* Aus n-Butanol, F. 110—111°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-4'-methylcyclohexylamin*,  $C_{12}H_{25}N$ , aus X u. p-Methylcyclohexanon; Kp. 221—222°. *Pikrolonat.* Aus n-Butanol, F. 138—139°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-3'-methylcyclohexylamin*,  $C_{12}H_{25}N$ , aus X u. m-Methylcyclohexanon; Kp. 218—219°. *Pikrat.* Aus A., F. 92—93°. *N-Äthyl-1-methylpropylamin*,  $C_6H_{15}N$  (XI), aus äquimolekularen Mengen Äthylamin u. Methyläthylketon. *N-Äthyl-N-isopropyl-1-methylpropylamin*,  $C_7H_{21}N$ , aus XI u. Aceton. *Pikrat.* Aus A., F. 118°. *N-Äthyl-N-isopropylisoamylamin*,  $C_{10}H_{23}N$ , aus I u. Aceton; Kp.<sub>762</sub> 163 bis 164°. *Pikrat.* Aus verd. A., F. 60—61°. *N,N-Diisoamylisopropylamin*,  $C_{13}H_{29}N$ , aus II u. Aceton; Kp. 206—208°. *Pikrat.* Aus verd. A., F. 80—81°. *N-Methyl-1-äthylpropylamin*,  $C_6H_{15}N$  (XIII), aus Methylamin u. Diäthylketon; Kp. 106—107°. *Saures Oxalat.* Aus A., F. 142—143°. *1-Äthylpropylamin*,  $C_5H_{13}N$  (XVI), aus Diäthylketon u. Ammoniak nach MIGNONAC (C. 1921. I. 668). *N-1-Methylpropyl-1'-äthylpropylamin*,  $C_8H_{21}N$  (XIV), aus XVI u. Methyläthylketon; Kp. 150—152°. *Pikrolonat.* Aus A., F. 187—188°. *N-Methyl-N-1-methylpropyl-1'-äthylpropylamin*,  $C_{10}H_{23}N$  (XII), aus X u. Diäthylketon oder XIII u. Methyläthylketon oder XIV u. Formaldehyd; Kp.<sub>744</sub> 168—171°. *Pikrolonat.* Aus A. oder n-Butanol, F. 115—116°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1400—11. 13/9. 1933. Hannover, Techn. Hochsch.) HEITMANN.

**Quintino Mingoa**, *Über neue Salze von quaternären Ammoniumbasen.* (Boll. chim. farmac. 72. 441—51. 30/6. 1933. — C. 1933. II. 1859.) FIEDLER.

**Frederic Walker**, *Die Methylenätherester.* Es wird eine Reihe von teils bekannten, teils in der Literatur noch nicht beschriebenen Methylenätherestern nach der Rk.  $R \cdot OCH_2 \cdot Cl + NaOOC \cdot R^1 = NaCl + R \cdot OCH_2 \cdot OOC \cdot R^1$  durch Umsetzung äquimolekularer Mengen eines Chlormethyläthers mit dem Na-Salz einer organ. Säure hergestellt. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschieht entweder durch Abdest. vom NaCl oder (bei den schwer hydrolysierbaren u. undestillierbaren Verbh.) durch Ausschütteln mit W. — *Methoxymethylacetat*, Kp. 118°, leicht hydrolysierbar. — *Athoxymethylacetat*, Kp. 132°, leicht hydrolysierbar. — *n-Propoxymethylacetat*, Kp. 150°, leicht hydrolysierbar. — *n-Butoxymethylformiat*, Kp. 154°, leicht hydrolysierbar. — *n-Butoxymethylacetat*, Kp. 169°; beim Schütteln mit W. von Raumtemp. entsteht an freier Säure 3,0% (im folgenden wird dieser Wert ohne weitere Bezeichnung angegeben). — *Isobutoxymethylacetat*, Kp. 161°, 2,3%. — *n-Butoxymethylbutyrat*, Kp. 183°, 0,9%. — *Isobutoxymethylbutyrat*, Kp. 178°, 0,7%. — *Methoxymethylbenzoat*, Kp. 238°, 0,6%. — *Isobutoxymethylbenzoat*, Kp. 256°, 0,1%. — *Methoxymethylsalicylat*, nicht destillierbar, 3,4%. — *n-Propoxymethylsalicylat*, nicht destillierbar, 1,6%. — *Dimethoxymethylphthalat*, nicht destillierbar, 27%. — *Di-n-propoxymethylphthalat*, nicht destillierbar, 14%. — *Diisobutoxymethylphthalat*, nicht destillierbar, 6%. — *symm.-Äthylendioxy-methylacetat*, Kp. 230°, 14%. — *Äthylenglykoldichlormethyläther*,  $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ , Darst. durch Behandlung von 2 Moll.  $CH_2O$  u. 1 Mol. Äthylenglykol mit HCl-Gas. — *Propoxypropylacetat*, Kp. 160°, leicht hydrolysierbar. — *Methylenbutyrat*, Kp. 220°, 1,8%; Darst. aus Buttersäureanhydrid u.  $CH_2O$  in Ggw. von  $ZnCl_2$ . — Sämtliche Methylenätherester sind farblose Fll. Sie haben im allgemeinen einen angenehmen Geruch, dem jedoch bei den leicht hydrolysierbaren Verbh. etwas  $CH_2O$ -Geruch beigemischt ist. Einige von ihnen dürften als Lsg.- u. Plastifizierungsmittel verwendbar sein. (Plast. Products 9. 187—88. Juli 1933.) W. WOLFF.

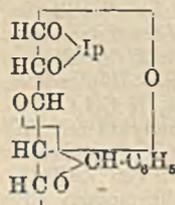
**M. Hommelen**, *Über die Identifizierung der Hexansäuren*. Vf. hat die 7 Hexansäuren mit verzweigter Kette synthetisiert, 6 nach dem Malonesterverf., die letzte nach dem GRIGNARD-Verf. Von den Säuren wurden die Chloride, Amide, Anilide u. p-Toluide dargestellt. — *Isobutyllessigsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus Na-Malonester u.  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  erhaltenen Isobutylmalonester allmählich in sd. konz. wss. KOH eingerührt u. bis zur Homogenität gekocht, Säure aus Bzl. gereinigt u. decarboxyliert. Kp.<sub>752</sub> 199,1°, F. —33°, D.<sub>4</sub> 0,9392, D.<sub>20</sub> 0,9225, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4122, 1,4144, 1,4196, 1,4238,  $M_\alpha$  = 31,32. — *sek.-Butyllessigsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Analog. Kp.<sub>760</sub> 197,2 bis 197,8°, F. —41,6°, D.<sub>4</sub> 0,9441, D.<sub>20</sub> 0,9262, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4138, 1,4159, 1,4211, 1,4252,  $M_\alpha$  = 31,31. — *tert.-Butylmalonsäureäthylester*. Mit tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (Kp.<sub>765</sub> 73,2 bis 73,4°). Kp.<sub>17</sub> 97—98°, D.<sub>20</sub> 1,0429. — *tert.-Butylmalonsäure*, F. 117,6°. — *tert.-Butyllessigsäure*,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Kp.<sub>741</sub> 183,1—183,8°, F. 5,6°, D.<sub>4</sub> 0,9303, D.<sub>20</sub> 0,9128, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4084, 1,4105, 1,4158, 1,4201,  $M_\alpha$  = 31,40. — *Diäthyllessigsäure*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylmalonester mit ca. 25%<sub>ig</sub> KOH versetzt. Kp.<sub>754</sub> 192,6—193,0°, F. —31,8°, D.<sub>4</sub> 0,9401, D.<sub>20</sub> 0,9239, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4112, 1,4132, 1,4184, 1,4225,  $M_\alpha$  = 31,21. — *Methylpropyllessigsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Propylmalonester in Methylpropylmalonester (Kp.<sub>15</sub> 113—115°) übergeführt, diesen mit 25%<sub>ig</sub> KOH versetzt usw. Kp.<sub>748</sub> 192—193,6°, glasig erstarrend, anscheinend nicht ganz rein, D.<sub>4</sub> 0,9405, D.<sub>20</sub> 0,9230, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4115, 1,4136, 1,4188, 1,4230,  $M_\alpha$  = 31,26. — *Methylisopropyllessigsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Kp.<sub>760</sub> 191,4 bis 191,9°, F. —1,5°, D.<sub>4</sub> 0,9446, D.<sub>20</sub> 0,9275, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4125, 1,4146, 1,4198, 1,4239,  $M_\alpha$  = 31,18. — *Dimethyläthyllessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus Aceton u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  dargestellten Alkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$  mit HBr-Gas in das Bromid übergeführt, dessen Mg-Deriv. mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Kp.<sub>750</sub> 186,8—187,2°, F. —15°, D.<sub>4</sub> 0,9449, D.<sub>20</sub> 0,9276, n für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4123, 1,4145, 1,4197, 1,4238,  $M_\alpha$  = 31,16.

Darst. der Säurechloride,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$ , mit  $\text{SOCl}_2$ , zuerst in der Kälte, dann gekocht u. mit Kolonne dest. *Isobutylacetylchlorid*, Kp.<sub>745</sub> 143,8—144,6°, D.<sub>4</sub> 0,9922, D.<sub>20</sub> 0,9725. *sek.-Butylacetylchlorid*, Kp.<sub>749</sub> 142,5—143,0°, D.<sub>4</sub> 0,9963, D.<sub>20</sub> 0,9781. *tert.-Butylacetylchlorid*, Kp.<sub>746</sub> 129,5—130,3°, D.<sub>4</sub> 0,9872, D.<sub>20</sub> 0,9696. *Diäthylacetylchlorid*, Kp.<sub>750</sub> 138,0—138,8°, D.<sub>4</sub> 0,9992, D.<sub>20</sub> 0,9825. *Methylpropylacetylchlorid*, Kp.<sub>745</sub> 140,0 bis 140,8°, D.<sub>4</sub> 0,9979, D.<sub>20</sub> 0,9781. *Methylisopropylacetylchlorid*, Kp.<sub>751</sub> 135,9—136,6°, D.<sub>4</sub> 0,9961, D.<sub>20</sub> 0,9795. *Dimethyläthylacetylchlorid*, Kp.<sub>748</sub> 131,8—132,4°, D.<sub>4</sub> 0,9973, D.<sub>20</sub> 0,9801. — Darst. der Amide,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ , aus den vorigen in absol. Ä. mit  $\text{NH}_3$ -Gas; aus Filtrat Ä. abdest., bei Beginn der Krystallisation sofort Pae. zugeben. Aus Ä.-Pae. Blättchen. *Isobutylacetamid*, F. 118,8°. *sek.-Butylacetamid*, F. 124,9°. *tert.-Butylacetamid*, F. 132,0°. *Diäthylacetamid*, F. 111,8°. *Methylpropylacetamid*, F. 79,6°. *Methylisopropylacetamid*, F. 130,9°. *Dimethyläthylacetamid*, F. 99,8°. — Darst. der Anilide,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$ , u. p-Toluide,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$ , aus den Chloriden in Ä. mit Anilin u. p-Toluidin; dann W. zugefügt, äth. Lsg. mit 0,1-n. HCl u. 0,1-n. NaOH gewaschen. Aus Pae. Nadeln. *Isobutylacetanilid*, F. 112,0°; *p-toluidid*, F. 63,0°. *sek.-Butylacetanilid*, F. 87,0°; *p-toluidid*, F. 74,8°. *tert.-Butylacetanilid*, F. 131,6°; *p-toluidid*, F. 134,4°. *Diäthylacetanilid*, F. 126,8°; *p-toluidid*, F. 116,2°. *Methylpropylacetanilid*, F. 95,2°; *p-toluidid*, F. 80,5°. *Methylisopropylacetanilid*, F. 78,4°; *p-toluidid*, F. 112,6°. *Dimethyläthylacetanilid*, F. 91,4°; *p-toluidid*, F. 83,3°. (Bull. Soc. chim. Belgique 42. 243—50. Mai-Juni 1933. Brüssel, Univ.)

LINDENBAUM.

**Leonidas Zervas und Pius Sessler**, *Synthese von d-Glucuronsäure*. (Vgl. C. 1932. I. 47.) Aus Monoacetonglucose erhält man mit Benzaldehyd u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  eine Verb., die BRIGL u. GRÜNER (C. 1932. II. 2632) mit  $\text{ZnCl}_2$  als Kondensationsmittel dargestellt hatten. Die von diesen Autoren angenommene Struktur einer 1,2-Monoaceton-3,5-benzyliden- $\alpha$ -d-glucofuranose (I) wird durch die Ergebnisse der Oxydation bestätigt. Man gelangt zu der entsprechenden Glucuronsäure II, aus der durch katalyt. Hydrierung u. saure Hydrolyse die Benzyliden- u. Isopropylidengruppen entfernt werden können. Die Rkk. verlaufen so gut, daß das beschriebene Verf. das bequemste zur Darst. von Glucuronsäure sein dürfte.

Versuche. *Monoacetonglucose*. Geringe Änderungen in der Spaltung des Acetonglucosegemisches (40°, 1 Stde., 75%<sub>ig</sub> Eg.) verbessern die Ausbeute auf fast 60% der Theorie. — *Acetonbenzylidenglucose*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (I). Monoacetonglucose wird unter starker Kühlung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. Benzaldehyd umgesetzt. Das festgewordene Gemisch wird in Ä. aufgenommen, filtriert u. mit Pae.



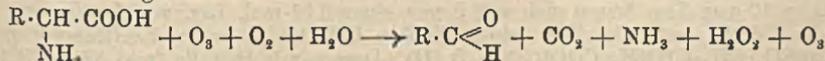
I R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
 II R =  $\text{COOH}$

gefällt. Umlösen aus A. farblose Nadeln vom F.  $150^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = +23,1^{\circ}$  (Chlf.). — *Acetonbenzylidenglucuronsäure*,  $C_{16}H_{18}O_7$  (II). I wird in alkal. Suspension mit  $KMnO_4$  oxydiert. Aus der filtrierten Lsg. fällt II durch Ansäuern aus. Reinigung durch Umfallen aus Bicarbonat-Säure. Nadeln vom F.  $170^{\circ}$  (korr.),  $[\alpha]_{D}^{20} = +30,3^{\circ}$  (Aceton). — *Acetonglucuronsäure*,  $C_9H_{14}O_7$ . II wird mit Pd-Katalysator hydriert. Krystalle aus Essigester vom F.  $147^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -9,2^{\circ} \rightarrow +33,8^{\circ}$  (W.). Mit der Drehung nimmt das Red.-Vermögen gegen FEHLINGSche Lsg. zu. — *d-Glucuron*. Aus dem vorigen beim Kochen mit W., schneller mit 0,1-n. HCl. F.  $177^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{22} = +19,4^{\circ}$  (W.). Positive Naphthoresorcinrk. Hydrolysiert man II direkt mit wss.-alkoh. HCl (0,1-n.) bei  $100^{\circ}$ , so ist die Ausbeute quantitativ u. das Prod. rein. (Ber. dtsh. chem. Ges. **66**. 1326—29. 13/9. 1933. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschg.) ERLBACH.

**Franz Bergel und Karl Bolz**, *Über die Autoxydation von Aminosäurederivaten und ihr Abbau durch Ozon*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 1042.) Es wird über die Autoxydation der  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure im Zusammenhang mit Arbeiten u. Anschauungen über den Oxydationsmechanismus von Aminosäuren u. ihrer Derivv. berichtet. Während  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure sich im Autoxydationsvers. an Tierkohle als völlig resistent erwies, trat unter gleichen Bedingungen bereits bei Zimmertemp. ein  $100\%$ ig. Zerfall der  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure in  $CO_2$ , Aceton u. Dimethylamin ein. Der Autoxydationsmechanismus bei N-Dialkylaminosäuren kann daher nicht in einer Dehydrierung bestehen, da der Wasserstoff dazu fehlt, u. auch der H in der Aminogruppe substituiert ist. Es wird daher angenommen, daß molekularer Sauerstoff addiert wird, u. das entstandene Prod. mit 5-wertigem N nunmehr labil ist, u. in  $CO_2$ , Aceton u. Dimethylamin zerfällt.

Versuch c.  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure,  $C_6H_{13}O_2N$ , Darst. nach STRECKER, u. der Vers., wss. Dimethylamin mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäure unzusetzen, schlugen fehl. Vff. gelangten zum Ziel durch 6-std. Erhitzen von Bromisobuttersäure mit wasserfreiem Dimethylamin im Einschmelzrohr bei  $100^{\circ}$ , u. Aufarbeitung der Lsg. mit  $Ba(OH)_2$  (zum Vertreiben des überschüssigen Amins), u. anschließend  $H_2SO_4$  u.  $Ag_2O$ . Kein F., sublimiert im Hochvakuum unter geringer Zers. — Beim Autoxydationsvers. wurde das Substrat in geschlossenen Birnen mit  $O_2$  geschüttelt (bei offenem Gefäß u.  $O_2$ -Strom wird Aceton mitentfernt), dann das  $CO_2$  in das Absorptionsgefäß übergeleitet, u. das entstandene Aceton nach Abdest. in der Vorlage jodometr. bestimmt. Das Amin wurde nach GRÜNHUT (Z. Unters. Nahr.-Genußmittel **37** [1919]. 313) im Dest.-Rückstand bestimmt. Einzelne Vers.-Ergebnisse siehe im Original.

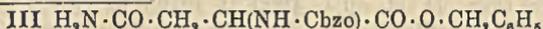
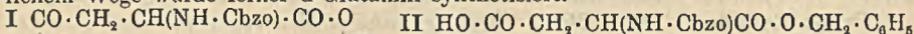
Weiterhin sind über die Einw. von Ozon auf Aminosäuren Verss. angestellt worden, um die Rk.-Prodd. einer dabei stattfindenden Umsetzung festzustellen. Bei Anwendung von *Leucin*, *Alanin*, *N-Methylalanin*,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure,  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure u. *N-Dimethylleucin* zeigte sich, daß  $CO_2$ , Aldehyde u.  $NH_3$  bzw. Amine in allen Fällen entstanden waren, daß dagegen Aceton nur bei der Einw. von  $O_3$  auf  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure u.  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure gebildet wird, also bei tertiären Amino- bzw. Dialkylaminosäuren. Quantitative Verss., die die Berechnung des Gesamtumsatzes zum Ziele hatten, wurden mit den beiden letztgenannten Prodd. u. ferner Leucin vorgenommen. Die Best. geschah durch Vergleich des angewandten Gesamt-N mit der Menge freigewordenen N in  $NH_3$  oder Amin u. dem noch unveränderten Aminosäure-N, die sich zusammen auf  $100\%$  ergänzen müssen. Leucin war hiernach zu  $12,6\%$ ,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure zu  $16,4\%$  u.  $\alpha$ -N-Dimethylaminoisobuttersäure zu  $19,2\%$  umgesetzt worden. Die Oxydationen wurden in wss. Lsg. mit einem im Mittel etwa  $4,5\%$   $O_3$  enthaltenden Sauerstoffstrom vorgenommen. In allen Verss. wurden die Bedingungen durch Puffersubstanzen festgelegt. — Wichtig ist, daß durch  $O_3$  alle Aminosäuren in wss. Lsg. angegriffen werden, u. daß dabei im Prinzip in erster Rk. dieselben Spaltprodd. entstehen, wie sie auch bei der Autoxydation beobachtet wurden. Beachtlich ist das unterschiedliche Verh. von tertiären Aminosäuren. Da bei den Verss. Zwischenstufen nicht faßbar sind, läßt sich ein feststehender Reaktionsmechanismus nicht aufstellen. Möglicherweise kann das folgende Schema benutzt werden, das analog dem der Einw. von  $O_3$  auf Aldehyde nach FISCHER (C. 1931. I. 3225) für typ. Aminosäuren aufgestellt wurde:



$O_3$  wirkt dabei als Katalysator. Für den Abbau der Dialkylaminosäuren wird eine ozonidartige, leicht zerfallende Zwischenstufe angenommen, die auf das Mol. einen

ähnlichen Einfluß haben soll, wie die peroxyd. bei der Autoxydation. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 20—26. 7/9. 1933. Freiburg i. B., Chem. Univ.-Lab.) HEYNS.

**Max Bergmann, Leonidas Zervas und Leo Salzmann**, *Synthese von l-Asparagin und d-Glutamin*. Mit Hilfe des von den Vff. ausgearbeiteten Carbobenzoxyverf. wird eine Synthese von natürlichem Asparagin u. Glutamin beschrieben. Carbobenzoxy-l-asparaginsäureanhydrid (I) lieferte beim Erwärmen mit Benzylalkohol den  $\alpha$ -Benzylester (II), aus dem dann mit  $\text{PCl}_5$  das zugehörige Esterchlorid erhalten wurde, das durch Aminierung in das Esteramid (III) übergeführt werden konnte. Durch katalyt. Hydrierung wurden nunmehr Carbobenzoxygruppe u. Benzylestergruppe zugleich abgespalten, wobei dann l-Asparagin (IV) neben Toluol u.  $\text{CO}_2$  entstand. Auf ähnlichem Wege wurde ferner d-Glutamin synthetisiert.



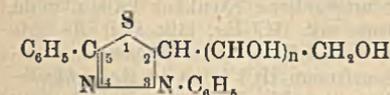
**Versuche.** *Synthese von l-Asparagin:* Carbobenzoxy-l-asparaginsäure( $\alpha$ )-benzylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  (II), wurde aus Carbobenzoxy-l-asparaginsäureanhydrid (I) (F.  $124^\circ$  korr.,  $10$  starrt irrümlich  $84^\circ$ ) u. Benzylalkohol im Einschmelzrohr durch  $3\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im siedenden Wasserbade, Aufnehmen des entstandenen Sirups in Ä. u. 2-maliges Ausschütteln mit Bicarbonatlg. erhalten. Aus der letzteren fiel der Ester beim Ansäuern mit HCl als Öl, das bald zu farblosen Stäbchen erstarrte. F. des Rohprod.  $76^\circ$ , nach Umkrystallisieren aus Ä.-Pae. u. Essigester-Pae. F.  $84-85^\circ$ . Carbobenzoxy-l-asparaginsäure- $\alpha$ -benzylesterchlorid, aus dem vorigen in Ä. mit  $\text{PCl}_5$  unter Kühlung. Nach Abdampfen des Ä. feine farblose Nadelchen von F.  $81-82^\circ$ ; sofortiges Weiterarbeiten ist notwendig. Carbobenzoxy-l-asparaginbenzylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$  (III), aus dem vorigen in Ä. durch Schütteln mit wss.  $10\%$ ig.  $\text{NH}_3$ -Lsg. Der ausfallende Nd. wird abgesaugt u. aus Bzl. umkrystallisiert. Nadeln, F.  $132^\circ$  (korr.). l-Asparagin,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus dem vorigen in Methanol u. W., mit wenig Eg., durch Hydrierung mit Pd-Schwarz, u. Abdampfen des Lösungsm. nach beendigter  $\text{H}_2$ -Aufnahme; farblose rhomboedr. Täfelchen, umkrystallisiert aus A.-W. Zers.-Punkt  $217^\circ$ . Bei  $78^\circ$  im Hochvakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurde 1 Mol. Krystallwasser abgespalten.  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +0,28-1,8825/1 \cdot 1,025 \cdot 0,0250 = +20,6^\circ$  (in der ber. Menge  $\frac{1}{10}$ -n. HCl). Identifiziert wurde das synthet. Prod. als Carbobenzoxy-l-asparagin durch F. u. Misch.-F.  $165^\circ$  (korr.). — *Synthese von d-Glutamin.* Carbobenzoxy-d-glutaminsäure- $\alpha$ -benzylester, farbloser Sirup aus Carbobenzoxy-d-glutaminsäureanhydrid u. Benzylalkohol analog der Asparaginsynthese. Carbobenzoxy-d-glutaminsäurebenzylester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$  aus dem vorigen über das Esterchlorid (wie oben) unter Verwendung von trockenem  $\text{NH}_3$ , eingeleitet in die äth. Lsg. des Chlorids. Umkrystallisieren aus Methanol, Nadeln, F.  $123^\circ$  (korr.). d-Glutamin,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$  durch katalyt. Hydrierung des letzteren; farblose Prismen, F.  $184-185^\circ$ , Misch.-F. mit natürlichem d-Glutamin keine Depression.  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +0,31 \cdot 1,6759/1 \cdot 1,0154 \cdot 0,0639 = +8,0^\circ$  in W. ( $[\alpha]_{\text{D}}$  für natürliches d-Glutamin in W. in der Literatur  $+6$  bis  $+7^\circ$ ). (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1288—90. 13/9. 1933. Dresden, Kaiser Wilh.-Inst. f. Lederforsch.) HEYNS.

**Maxwell P. Schubert**, *Ein neuer Kobalt-Cysteincomplex und sein Verhalten gegen Hydroperoxyd*. Das seinerzeit (C. 1931. II. 3329) beschriebene blaue grüne Komplexsalz  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  erwies sich als ein Gemisch u. sieht nach sorgfältiger Reinigung rotviolett aus. Es wird von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfärbt. MICHAELIS hatte aber beobachtet, daß auf Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Co-Cysteinlsgg. bei  $\text{pH} = 7-8$  eine Gelbfärbung auftritt. Aus starker alkal. Lsg. in Ggw. von mehr Cystein konnte bei  $\text{O}_2$ -Ausschluß nun eine neue blaue violette Verb.,  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Ba-Salz,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) isoliert werden, die durch Luft- $\text{O}_2$  in das grüne  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (I) — Ba-Salz,  $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  — übergeht. Letztere Verb. gibt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Natriumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temp. sehr schnell eine Gelbfärbung, so daß diese Rk. zum Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  — allerdings nur in farblosen Lsgg. — bzw. Kalium (vgl. SOBEL u. KRAMER, C. 1933. II. 1902) benutzt werden kann. Noch 0,01 Millimol  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 10 ccm Lsg. lassen sich mit 5 ccm einer 0,01-mol. Lsg. von I erfassen. Die gelbe Verb. hat die Zus. eines Kalium-Kobaltitris- $\alpha$ -amino- $\beta$ -sulfino-propionats,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (II). Daraus mit HCl die freie Säure,  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3]$ , mit  $\text{BaCl}_2$  das Ba-Salz,  $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COO})_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Einw. von Äthylendiamin oder  $\text{Co}(\text{en})_3\text{Br}_3$  auf II führt zu einem swl. Salz,

[Co en<sub>3</sub>]·[Co(SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHNH<sub>2</sub>·COO)]·7 H<sub>2</sub>O. Aus dem Filtrat des Rk.-Prod. mit *Athylendiamin* konnte die verdrängte  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -sulfino-propionsäure, HO<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·CHNH<sub>2</sub>·COOH·H<sub>2</sub>O (III) über ihr *Ba-Salz*, Ba(SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHNH<sub>2</sub>·COO)·H<sub>2</sub>O isoliert werden. Sie wird durch KMnO<sub>4</sub> zu *Cysteinsäure* oxydiert. Die Darst. von II aus einem Co-Salz u. III gelang nicht. Einw. von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> auf II oder III führte zu [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHNH<sub>2</sub>·COO)]<sub>3</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Vf. glaubt — hauptsächlich auf Grund

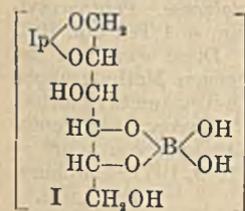
der leichten Bldg. von II aus I — der *Sulfinsäure* III im Salz II die Konst.  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{H}$  u. nicht  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$  zuschreiben zu müssen. — Mit Fe<sup>+++</sup>-Salzen in saurer Lsg. gibt III eine tief orangerote Komplexverb., jedoch kein swl. Salz (vgl. KRISHNA u. SINGH, C. 1928. I. 2432). Das seinerzeit (l. c.) beschriebene, mit I isomere, rote Salz reagiert nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — *Cysteinsäure* gibt keine der Verb. II analogen Komplexsalze. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3336—42. Aug. 1933. N. Y., The Rockefeller Inst. for Medical Res.)

**Henri Wuyts**, *Neue Reaktionen der reduzierenden Zucker*. Die vom Vf. früher beschriebene Umsetzung von Carbonylverb. mit arom. Thiohydraziden wird auf einige Zucker angewandt, nämlich *Glucose*, *Mannose*, *Galaktose* u. *Arabinose*. Man erhitzt die Zucker mit der gleichen Menge  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -thiobenzoylhydrazid u. 5%ig. alkoh. HCl kurz im W.-Bad, wobei Verflüssigung u. Festwerden erfolgt. Die Zucker werden mit W. entfernt u. die fast reinen Rohprodd. aus A. oder CH<sub>3</sub>OH gereinigt. Die entstehenden Verb., *Diphenyldihydrothiodiazole*, die in Stellung 2 den Zuckerrest



tragen, sind gelblichweiße, kristallisierte Körper, sind swl. in W., zwl. in k. organ. Lösungsmitteln. Sie sind opt. akt. u. geben Farbkk. mit HNO<sub>3</sub> (blaugrün) oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Oxydationsmittel. Alkoh. Silbernitratlsg. wird gefällt. Die FF. sind charakterist., die Verb. aus *Glucose* schm. bei 147—148°, *Galaktose* 178—179°, *Mannose* 198°, *Arabinose* 222°. — *Fructose* gibt kein gleiches Rk.-Prod. Die Mischung verfärbt sich u. verflüssigt, ohne zu erstarren. Unverändertes Hydrazid ist kaum noch vorhanden. Aus *Lactose* konnte ebenfalls noch kein kristallisiertes Deriv. erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1678—80. 29/5. 1933.)

**L. v. Vargha**, *Partielle Acetonierung der Zucker und Zuckeralkohole*. II. Mitt. *1,2-Monoaceton-d-mannit und neue partiell acylierte Derivate des d-Mannits*. (I. vgl. C. 1933. I. 3924.) Behandelt man d-Mannit in Aceton mit Orthoborsäure u. konz. Schwefelsäure, so erhält man *1,2-Monoaceton-d-mannit-4,5-monoborsäureester* (I), dessen



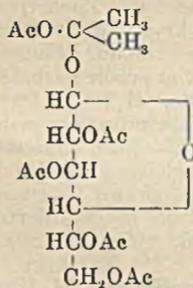
Konst. folgendermaßen sichergestellt wird. Die Entfernung der Borsäure ergibt einen Monoacetonmannit, der verschieden ist von 3,4-Monoacetonmannit (BRIGL u. GRÜNER, C. 1933. I. 1013), eine Tritylgruppe aufnimmt u. mit Aceton sich weiter zu 1,2,5,6-Diacetonmannit bzw. Triacetonmannit kondensiert. Er trägt also den Acetonrest in 1,2-Stellung. I reagiert mit 3 Moll. Tritylchlorid unter Bldg. des *1,2-Monoaceton-6-tritylmannits*, die Borsäure kann also nur in 3,4 oder 4,5 stehen. Wahrscheinlich ist das letztere der Fall, denn mit 2 Moll. Orthoborsäure liefert Mannit einen *Diborsäureester*, der in 1,6-Dibenzoylmannit überführt werden kann. I besitzt vermutlich auch komplexen Charakter, denn zur Einführung einer Tritylgruppe sind 3 Moll. Tritylchlorid erforderlich. — Vf. stellt weiter einige neue partiell acylierte Mannitderiv. her.

**Versuche.** *1,2-Monoaceton-d-mannit-4,5-monoborsäureester*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>B (I). Mannit wird mit der 20-fachen Menge Aceton, 1 Mol. B(OH)<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. geschüttelt. Neutralisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton abdest., Rückstand mit Ä. extrahieren. (Unlösliches ist Mannitdiborsäureester.) Aus dem A. kristallisieren lange Nadeln vom F. 75—90°, ll. in Pyridin, swl. in Aceton, Chlf., Bzn.; A. u. W. zersetzen.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15,1^\circ$  (Pyridin, c = 3,5). — *1,2-Monoaceton-d-mannit*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. I wird mit Methanol 2-mal abgedampft. Große farblose Prismen aus A., ll. in W. u. Pyridin, wl. in A., Aceton, Essigester, unl. in Bzn. F. 167°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,48^\circ$  (W.). — *1,2,5,6-Diacetonmannit*. 1,2-Monoacetonmannit wird mit Aceton u. CuSO<sub>4</sub> umgesetzt. Lange dünne Nadeln

vom F. 122°,  $[\alpha]_{D^{25}} = +1,2^\circ$  (W.,  $c = 3,26$ ). — *1,2-Monoaceton-6-trityl-d-mannit*,  $C_{28}H_{32}O_6$ . Aus I oder *1,2-Monoacetonmannit* mit Pyridin-Tritylchlorid. F. aus Bzl.-PAe. 45—55°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +3,29^\circ$  (Chlf.). — *1,2-Monoaceton-3,4,5,6-tetraacetyl-d-mannit*,  $C_{17}H_{26}O_{10}$ . Große farblose Blätter, ll. in organ. Lösungsm., swl. in W. u. PAe. Ausbeute quantitativ. F. 107°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +28,04^\circ$  (Chlf.). — *1,2-Monoaceton-3,4,5,6-tetrabenzoyl-d-mannit*,  $C_{37}H_{24}O_{10}$ . F. aus Ä.-PAe. 114°. Ausbeute 85%<sub>0</sub>.  $[\alpha]_{D^{23}} = +47,84^\circ$  (Chlf.). — *1,2,5,6-Diaceton-3,4-diacetyl-d-mannit*,  $C_{10}H_{20}O_8$ . Lange farblose Nadeln, ll. in organ. Lösungsm., swl. in W. u. PAe. F. 123°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +26,72^\circ$  (Chlf.). — *3,4,5,6-Tetraacetyl-d-mannit*,  $C_{14}H_{22}O_{10}$ . Die Monoacetonverb. wird bei 50° mit 70%<sub>0</sub> ig. Eg. gespalten. Nach 4—5 Stdn. ist das Maximum der Drehung erreicht. Nadelchen aus Ä.-PAe. vom F. 92°, ll. in W. u. organ. Lösungsm., wl. in Bzn.  $[\alpha]_{D^{20}} = +31,61^\circ$  (Chlf.), +26,0° (W.). — *3,4,5,6-Tetrabenzoyl-d-mannit*. Analog dem vorigen aus *1,2-Monoaceton-tetrabenzoylmannit*. Amorphe M., ll. in organ. Lösungsm., unl. in W. u. PAe.  $[\alpha]_{D^{25}} = +52,56^\circ$  (Chlf.,  $c = 3,31$ ). *3,4-Diacetyl-d-mannit*,  $C_{10}H_{18}O_8$ . Aus Diaceton-diacetylmannit mit 70%<sub>0</sub> ig. Essigsäure bei 50°. Große, farblose Prismen aus A. vom F. 139°. L. in W., A., Aceton u. Essigester, wl. in Bzl., Bzn., Chlf.  $[\alpha]_{D^{25}} = +45,32^\circ$  (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1394—99. 13/9. 1933. Tihany, Ungar. Biolog. Forschgs.-Inst.)

ERLBACH.

**Hans Heinrich Schlubach, Wolfgang Rauchenberger und Albrecht Schultze**, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf die Monoaceton-glucose*. Die von BRIGL u. ZERRWECK (C. 1933. II. 1014) erhaltene Pentaacetylmonoaceton-glucose haben Vff. schon früher dargestellt unter Verwendung von Schwefel-säure als Kondensationsmittel. Die Verb. kann aber nicht die



von BRIGL u. ZERRWECK angegebene Struktur haben, denn nach Abspaltung des Acetons mit HCl-Eg. läßt sich die entstehende Tetraacetylglucose in *2,3,5,6-Tetramethylglucose* überführen. Die Einw. von wasserfreiem HCl führt zu *Acetochlor-h-glucose*, die die gleiche Tetraacetyl-h-glucose ergibt. In der Pentaacetylmonoaceton-glucose ist demnach der furoide Sauerstoff der Monoaceton-glucose erhalten geblieben gemäß nebenst. Formulierung.

**Versuche.** *Pentaacetylmonoaceton-glucose*. Triacetylmonoaceton-glucose wird mit Acetanhydrid gel., mit eiskaltem Acetanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  versetzt u. 3 Min. bei Raumtemp. gehalten. Nach Zusatz von Chlf. mit Eiswasser zers. F. 140°,  $[\alpha]_{D^{18}} = +60,4^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,01$ ). — *Isomere Pentaacetylmonoaceton-glucose*. Bei der Behandlung der vorigen Verb. mit äth.  $NH_3$  entsteht in geringer Menge ein Körper vom F. 140° u. gleicher Zus. Die Drehung  $[\alpha]_{D^{18}} = +3,0^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,996$ ) — läßt ihn als die zugehörige  $\beta$ -Form erscheinen. — *2,3,5,6-Tetramethylglucose*. Pentaacetylmonoaceton-glucose liefert bei Behandlung mit Eg.-HCl (9 Teile Eg. + 1 Teil 5-n. HCl) eine Tetraacetylglucose von  $[\alpha]_{D^{18}} = +32^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,262$ ). Diese wurde in das Methylglucosid verwandelt u. mit Dimethylsulfat die Acetyl- gegen Methylgruppen ausgetauscht. Das Methylglucosid ergab nach HCl-Spaltung *2,3,5,6-Tetramethylglucose*,  $n_D^{20} = 1,4538$ ,  $[\alpha]_{D^{18}} = -30^\circ$  in Chlf. — *1-Chlor-2,3,5,6-tetraacetylglucose*. Das Pentaacetat wird 40 Stdn. mit HCl bei 20° behandelt. Zersetzliche Krystalle von  $[\alpha]_{D^{20}} = +46,5^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,182$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1248—51. 13/9. 1933. Hamburg, Univ.)

ERLBACH.

**Hans Heinrich Schlubach und Joachim Vorwerk**, *Untersuchungen über l-Sorbose*. I. Mitt. Die bakterielle Oxydation von Sorbit (*Sionon* der I. G. FARBENINDUSTRIE) nach BERTRAND wird zweckmäßig in Ggw. von 0,5%<sub>0</sub> Essigsäure durchgeführt, wodurch die Infektionsgefahr erheblich verringert wird. Die Ausbeute beträgt 50—75%<sub>0</sub> des Ausgangsmaterials. — Die Acetylierung von Sorbose gelingt nicht nach HUDSON u. BRAUNS, bei Anwendung von  $ZnCl_2$  erhält man eine *Pentaacetylsorbose*, aus deren Drehung u. Resistenz gegen die Einführung von Halogen anzunehmen ist, daß sie *1,3,4,5,6-Pentaacetylketo-l-sorbose* ist (vgl. ARRAGON, C. 1933. II. 1335).

**Versuche.** *Sorbose* schm. bei 159—161° u. hat  $[\alpha]_{D^{20}} = -43,2^\circ$  (W.,  $c = 2,3$ ). — *Pentaacetyl-l-sorbose*. Die Darst. erfolgte in gleicher Weise wie C. 1933. II. 1335 beschrieben. Ausbeute 60—70%<sub>0</sub> der Theorie. F. 96,5—97,5°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +2,9^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ). — *Einw. von Halogenierungsmitteln*. HCl greift nicht an oder führt bei längerer Rk. 2 Atome Cl ein.  $AlCl_3$  +  $PCl_5$  sind unwirksam, HBr ergibt keine einheitlichen Rk.-Prodd. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1251—53. 13/9. 1933. Hamburg, Univ.) ERLB.

**Endre Berner und Fredrik Melhus**, *Über den alkoholischen Abbau der Stärke.* (Vgl. C. 1932. I. 3413.) Der von PICTET (vgl. z. B. C. 1929. II. 1787) beobachtete Abbau der Stärke durch H. Glycerin ist in Wirklichkeit eine *Alkoholyse*, wie dies für andere Polysaccharide schon nachgewiesen war (C. 1933. I. 1284 u. früher). Sie tritt sowohl mit Glycerin wie auch Glykol, Benzylalkohol oder Phenol ein, Methylalkohol wirkt dagegen nur auf methylierte Stärke, nicht auf unveränderte. Die entstehenden Abbauprodukte sind die *Glucoside* der zum Abbau verwendeten Hydroxylverbb., u. zwar  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form gleichzeitig. Sie wurden durch geeignete Umwandlung (Acetylierung, Methylierung) identifiziert. — Der Abbau mit Glycerin wird katalyt. beschleunigt durch einen Zusatz von Phosphorsäure. Erhitzt man das Gemisch höher (210°), so tritt neben der Alkoholyse eine W.-Abspaltung ein.

**Versuche.** „*Trihexosan*“, nach PICTET u. JAHN (C. 1923. I. 1016) dargestellt, enthielt nach mehrfacher Reinigung (auch über das Acetat) noch etwa 4% Glycerin, was einem mittleren Mol.-Gew. von 2000—2500 entspricht. — *Stärke u. Glycerin bei 180°*. 40 Stdn., zehnfache Menge Glycerin.  $[\alpha]_D^{20}$  war etwa +60°. Das *Acetat*, mit Pyridin-Acetanhydrid dargestellt, hatte  $[\alpha]_D^{20} = +56,9^\circ$  (Bzl.,  $c = 0,9$ ). Es wurde mit Dimethylsulfat-NaOH in *Hexamethylglyceringlucosid* übergeführt, farbloses Öl vom Kp.<sub>0,1</sub> 127°,  $[\alpha]_D^{20} = +59,9^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,2$ ). Dieses liefert bei der Hydrolyse mit 2-n. HCl 2,3,4,6-*Tetramethyl- $\alpha$ -glucose* vom F. 83°. — Der Abbau läßt sich schon bei 130° in 27 Stdn. durchführen, wenn 0,1% Phosphorsäure zugesetzt werden. Das Acetat hat  $[\alpha]_D^{20} = +71,6^\circ$  ( $c = 1,7$ ). — *Abbau mit Glykol*. Analog dem Glycerinabbau, 24 Stdn. bei 180°. *Pentaacetylglukolglucosid*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>. Farbloser zäher Sirup vom Kp.<sub>0,07</sub> 184° u.  $[\alpha]_D^{20} = +70,0^\circ$  (Bzl.,  $c = 1,0$ ). Die  $\alpha$ -*Modifikation* kristallisiert spontan nach längerem Stehen. Nadeln aus verd. A., F. 66°,  $[\alpha]_D^{20} = +143,0^\circ$  (Bzl.). +123,3° (A.,  $c = 1,2$ ). — *Abbau mit Methylalkohol*. Methylierte Stärke ( $[\alpha]_D$  in Chlf. +186°) wird mit absol. CH<sub>3</sub>OH 11 Stdn. auf 200° erhitzt. Der Rückstand hat die Bigg. von 2,3,6-*Trimethyl-( $\alpha + \beta$ )-methylglucosid*,  $n_D^{20} = 1,4585$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +60,8^\circ$  (W.,  $c = 1,3$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1333—38. 13/9. 1933. Trondheim, Techn. Höchsch.)

ERLBACH.

**Kurt Hess**, *Alle und neue Anschauungen über die Struktur der Cellulose und ihre experimentelle Begründung.* (Chem. J. Ser. G. Fortschr. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. G. Uspechi Chimii] 1. 669—91. 1932. Berlin-Dahlem. — C. 1930. II. 3747.)

KLEVER.

**Robert Fergus Hunter**, *Wechselwirkung aromatischer Thioharnstoffe mit Brom.* Zusammenfassender Bericht über frühere Unterss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter (C. 1929. II. 1000 u. früher, 1930. II. 3560 u. früher). (J. Indian chem. Soc. P. C. Ray Commem. Vol. 73—79. 1933. Aligarh, Muslim-Univ.)

LINDENBAUM.

**W. M. Lauter, A. E. Jurist und W. G. Christiansen**, *Studien über die Darstellung, Giftigkeit und Absorption von Wismutverbindungen. V. Wismutverbindungen von Brenzcatechin, Pyrogallol und Gallussäure.* (IV. vgl. C. 1933. II. 534.) Na-Bi-Digallat ist viel weniger giftig als Na-Bi-Gallat, die Absorption ist aber weniger gut als bei den leicht u. vollständig absorbierbaren Tartraten u. schleimsauren Salzen (C. 1933. I. 2531). In der Absorption u. Giftigkeit von Na-Bi-Gallat u. Na-Bi-methylgallat besteht kein großer Unterschied, die Verbb. sind aber in wss. Lsg. recht unbeständig. Vom klin. Standpunkt aus sind die beiden Verbb., obwohl sie relativ ungiftig sind, infolge langsamer u. unvollständiger Absorption von zweifelhaftem Wert. Na-Bi-Gallat wird nicht viel besser absorbiert, ist aber viel giftiger. Die Bi-Verbb. des Brenzcatechins u. Pyrogallols wurden wegen ihrer Unlöslichkeit nicht pharmakolog. untersucht. Die bisher erhaltenen Resultate werden zusammengefaßt. Obwohl manche der untersuchten Verbb. therapeut. verwendet werden, ist keine ein vollständig befriedigendes Antisyphilitikum. — *Na-Bi-Gallat*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>BiNa<sub>3</sub>, aus Gallussäure u. Na-Bi-Tartrat in W.; man löst in Sodalsg. u. fällt mit A. Nicht rein erhalten. Die wss. Lsg. ist dunkelbraun. Daraus durch Umsetzung mit Bi-Subnitrat, Behandeln des gelben Nd. (59,7% Bi) mit Na-Gallatlg., Fallen mit Aceton u. Waschen mit Aceton, absol. A. u. W. *Na-Bi-Digallat*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub>BiNa<sub>2</sub>, l. in W. — *Na-Bi-Methylgallat*, aus Methylgallat u. Bi-Subnitrat in w. W.; man l. den Nd. in W. + NaOH u. fällt mit A. Gelb, l. in W. — *Pyrogallolwismut*, HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BiOH, aus Pyrogallol u. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Mannitlg. Gelb, l. in NaOH, unl. in W. u. Sodalsg. — *Brenzcatechinwismut*, aus Brenzcatechin u. BiOCl<sub>3</sub>. Gelb, unl. in NaOH, l. in HCl. (J. Amer. pharm. Ass. 22. 531—34. Juni 1933. Brooklyn [N. Y.], Labor. von E. R. Squibb & Sons.) Og.

**M. Sessa Iyengar** und **H. Subba Jois**, *Substitution in Resorcinderivaten. Bromderivate der Resorcinnmethyläthyläther*. 2,4-Dimethoxy- bzw. 2-Äthoxy-4-methoxybenzaldehyd bzw. -benzoesäure ergeben bei Bromierung neben Mono-(5)-bromderiv. (vgl. RAO, SRIKANTIA u. IYENGAR, C. 1929. II. 2556), in kleinerer Menge *Dibromderiv.*, indem ein 2. Br-Atom die CHO- bzw. COOH-Gruppe ersetzt. Die Monobromderiv. gehen bei weiterer Bromierung ebenfalls in diese Dibromresorcinäther über. — 4,6-Dibromresorcindimethyläther, aus Essigsäure Krystalle von F. 140—141°. — 4,6-Dibromresorcin-1-äthyl-3-methyläther, aus Essigsäure Krystalle vom F. 98—99°. (Half Yearly-J. Mysore Univ. 5. 232—34. 1931.) PANGRITZ.

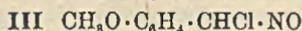
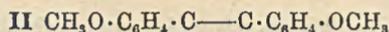
**S. Gambarjan** und **L. Kasarjan**, *Acylperoxyde und sekundäre Amine*. Die früher (C. 1927. I. 1820) beobachtete Spaltung von *Benzoylperoxyd* (I) durch sekundäre Amine wurde an weiteren Beispielen studiert. Auch *Acetylperoxyd* lieferte mit  $(C_2H_5)_2NH$ ,  $(C_2H_5)_3NH$  sowie *Piperidin* in guter Ausbeute *Dialkylhydroxylamine*; bei längerer Einw. bzw. ohne Kühlung bilden sich in nicht aufgekärter Weise *Dialkylacetamide*,  $CH_3CONR_2$ . *Acetylbenzoylperoxyd* (II) gab *O-Acetyl-N,N-dialkylhydroxylamine* neben *Benzoessäure*. Aus dem Grad der Temp.-Erhöhung beim Vermischen von II u. Amin wird für die Rk.-Geschwindigkeit die Reihe *Diisobutylamin* < *Diäthylamin* < *Piperidin* gefunden. Die besonders ausgeprägte Rk.-Fähigkeit des *Piperidins* wird auf die alternierende Polarität der ungeradzahligen C-Ringatome zurückgeführt; für Pyrrolidin wird eine erheblich geringere Rk.-Geschwindigkeit vorausgesagt. — Tertiäre Amine werden von Acylperoxyden ebenfalls energ. angegriffen; so lieferte *Trimethylamin* durch Einw. von I *Diäthylamin*, eine Rk., die der von POLONOVSKI (C. 1927. I. 2082) sehr ähnlich ist.

**Versuche.** *O-Benzoyl-N,N-diäthylhydroxylamin*,  $C_{11}H_{15}O_2N$ . Aus  $(C_2H_5)_2NH$  u. I. Kp.<sub>0,12</sub> 92°. — *Diäthylacetamid*,  $C_6H_{13}ON$ . Aus  $(C_2H_5)_2NH$  u. Acetylperoxyd in Ä. ohne Kühlung. In der Kälte entsteht *O-Acetyl-N,N-diäthylhydroxylamin*,  $C_8H_{13}O_2N$ , Kp.<sub>0,01</sub> 32°. Letzteres wurde auch aus  $(C_2H_5)_2NH$  u. II erhalten. — *O-Benzoyl-N,N-dipropylhydroxylamin*,  $C_{13}H_{19}O_2N$ . Kp.<sub>0,01</sub> 95°. Aus  $(C_3H_7)_2NH$  u. I. *O-Acetyl-N,N-dipropylhydroxylamin*,  $C_9H_{17}O_2N$ . Kp.<sub>0,01</sub> 40—41°. Aus  $(C_3H_7)_2NH$  u. Acetylperoxyd bzw. II. — *O-Benzoyl-N-oxypiperidin*,  $C_{12}H_{15}O_2N$ . Aus *Piperidin* u. I. — *N-Acetyl-piperidin*,  $C_7H_{13}ON$ . Kp.<sub>0,01</sub> 44°. Aus *Piperidin* u. Acetylperoxyd ohne Kühlung. In der Kälte wird *O-Acetyl-N-oxypiperidin*,  $C_7H_{13}O_2N$ , Kp.<sub>0,01</sub> 50—51°, erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Šurnal. Sser. A. Šurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 222—23. 1933.) BERSIN.

**A. Fouchet**, *Kritische Untersuchung des Percersalicylats*. (Vgl. C. 1933. II. 522.) Eine Unters. des von LORTIE (C. 1931. I. 1257) als „Percersalicylat“ angesprochenen Prod. (Best. des Geh. an Salicylsäure, Behandlung mit  $Na_2CO_3$ -Lsg., Bldg. in Abwesenheit von  $O_2$ ) ergibt, daß dieses ein Gemisch von  $Co_2(CO_3)_3$  mit teils unter Bldg. phenol. Prodd. zers., teils unzers. Salicylsäure darstellt. Es wird jedoch die Möglichkeit der Bldg. von  $Ce^{IV}$ -Salicylat aus Na-Salicylat u. Na- $Ce^{IV}$ -Carbonat in alkal. Medium nicht bestritten. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 570—71. Juni 1933. Angers, Med.-Schule.) R. K. MÜLLER.

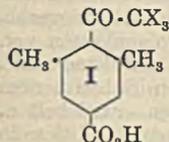
**Corliss R. Kinney**, **E. Westley Smith**, **Berne L. Woolley** und **Allan R. Willey**, *Anisdroxamsäurechlorid*. Das durch Einw. von NOCl auf Anisaldoxim entstehende *Anisdroxamsäurechlorid*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl \cdot NOH$  (I), schm. nach RHEINBOLDT (C. 1927. I. 1304) bei 120°, nach WEYGAND u. BAUER (C. 1928. I. 925) bei 88—89°. Es konnten also stereoisomere Modifikationen vorliegen, die allerdings bei Hydroxamsäurechloriden bisher nicht bekannt geworden sind. Vff. erhielten sowohl bei der direkten Chlorierung von Anisaldoxim (nach WERNER u. BUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2193) unter geeigneten Bedingungen als auch bei der Einw. von NOCl ein Chlorid vom F. 88—89°, das durch Überführung in Bis-p-methoxyphenylfurazanoxyd (II) charakterisiert wurde. Beide Anisaldoxime liefern dasselbe Prod. Das bei 120° schm. Prod. von RHEINBOLDT wurde als Gemisch aus I u. durch Hydrolyse zu entstandener Anissäure erkannt. — Chlorierung von Anisaldoxim mit mehr als 1 Mol.  $Cl_2$  ohne genügende Kühlung führt zu Kernsubstitution; man erhält 3-Chlor- u. 3,5-Dichlor-anisdroxamsäurechlorid. Die Cl-Stellungen wurden durch Hydrolyse zu den Chloranissäuren nachgewiesen. — Bei der Darst. von I aus Anisaldoxim u. NOCl tritt als Zwischenprod. das unbeständige, fast farblose  $\alpha$ -Nitrosoanisylchlorid (III) auf, das bei ca. 50° (Zers.) schm. u. beim Aufbewahren in 10—60 Min. in I übergeht u. bei der Behandlung mit Sodalg. II liefert.

**Versuche.** *Anisdroxamsäurechlorid*,  $C_8H_9O_2NCl$  (I), aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anisaldoxim



in Ä., neben  $\beta$ -Anisaldoximhydrochlorid oder beim Aufbewahren des aus  $\alpha$ -Anisaldoxim u. NOCl in Ä. entstehenden III. Beim Chlorieren von Anisaldoxim in Bzl.-Lsg. ist die Ausbeute geringer als in Ä.; in nicht getrocknetem Chlf. erhält man fast nur Anissäure. Schuppen aus Chlf. + PAe., F. 88—89°. Geht bei längerem Aufbewahren in das *Dianisenzylazoximoyl* (F. 179° [Zers.]) von ROBIN (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 169 [1919]. 341. 695) u. die *Dianisylhydroxamsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  (F. 143°) von LOSSEN (1874) über. — *Di-p-methoxyphenylfurazanoxyd* (II), aus I mit Alkalien oder mit  $\text{AgNO}_3$ , F. 112°. — *Anisylhydroxamsäurebenzoat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , aus I u. Ag-Benzoeat in Ä., neben II, F. 148°. *Anisylhydroxamsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus I u.  $\text{NH}_3$ -Gas in Ä., F. 121—122° aus A. — *3-Chlor-4-methoxybenzhydroxamsäurechlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_2$ , Man chloriert  $\alpha$ -Anisaldoxim in Chlf., bis die anfangs auftretende blaugrüne Färbung in Gelb übergegangen ist. Nadeln aus Chlf. + etwas PAe. F. 106,5°. Läßt sich nicht zur entsprechenden Hydroxamsäure verseifen. Gibt mit sd. W. oder Sodalsg. *Bis-[3-chlor-4-methoxyphenyl]-furazanoxyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$  (schwachgelbe Nadeln aus A., F. 165°), mit sd. NaOH oder 3-n. HCl *3-Chloranissäure*, F. 213° (Zers.). — *3,5-Dichlor-4-methoxybenzhydroxamsäurechlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_2$ , durch erschöpfende Chlorierung von  $\alpha$ -Anisaldoxim in Chlf. Krystalle aus Chlf. Läßt sich ebenfalls nicht in die Hydroxamsäure überführen u. liefert mit sd. W. oder Sodalsg. *Bis-[3,5-dichlor-4-methoxyphenyl]-furazanoxyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_4$ , schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 146°, mit sd. 3-n. HCl oder NaOH *3,5-Dichloranissäure*, F. 196° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 55. 3418—24. Aug. 1933. Salt Lake City, Univ. of Utah.) OSTERTAG.

**Benton A. Bull und Reynold C. Fuson**, *Die Spaltung von Carbonylverbindungen durch Alkalien*. 10. *Trihalogenmethylketonsäuren*. (8. Mitt. über die Haloformreaktion.) (7. vgl. C. 1933. I. 935; vgl. auch C. 1933. I. 1447.) Im Laufe der früheren Unters. ist die Frage aufgetreten, ob die geringe Rk.-Fähigkeit mancher o,o-disubstituierter Trihalogenmethylketone gegen Alkali nicht durch ihre Unlöslichkeit verursacht wird. Vff. untersuchten deshalb Trihalogenderivv. der 3,5-Dimethyl-4-acetylbenzoesäure (I) auf ihr Verh. gegen Alkali. Die Verb. sind bei 0° ziemlich alkalibeständig, werden aber bei höheren Temp. unter Bldg. von 2,6-Dimethylterephthalsäure gespalten. Vff. schließen daraus, daß die Alkalibeständigkeit der ster. behinderten Ketone in erster Linie auf die ster. Hinderung u. nur teilweise auf die Unlöslichkeit der Ketone in W. zurückzuführen ist. — Darst. der Halogenverb. I durch Kondensation von 2,6-Dimethylterephthalsäure-4-methylester-1-chlorid mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{ZnJ}$ , Behandlung mit NaOCl bzw. NaOBr u. nachfolgende Hydrolyse.



Vers., die Bromverb. durch Kondensation von 2,6-Dimethylterephthalsäuredichlorid mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{ZnJ}$  u. Behandlung des entstandenen 2,6-Dimethyl-1,4-diacetylbenzols mit NaOBr darzustellen, lieferten ein unreines Prod. — *2,6-Dimethyl-4-carbomethoxybenzoylchlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ , aus 2,6-Dimethylterephthalsäure-4-methylester (NOYES, Amer. Chem. Journ. 20 [1898]. 809) u.  $\text{SOCl}_2$  unter Rückfluß. Kp. 147—150°. Liefert mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{ZnJ}$  in Toluol *3,5-Dimethyl-4-acetylbenzoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (I, X = H), Nadeln aus W., F. 160—161°. Daraus mit alkal. NaOCl-Lsg. bei 0° *3,5-Dimethyl-4-trichloracetylbenzoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$  (I, X = Cl; Nadeln aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , F. 165—166°), mit alkal. NaOBr-Lsg. bei 0° *3,5-Dimethyl-4-tribromacetylbenzoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3$  (I, X = Br; Krystalle aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , F. 161—162°). Die beiden Halogenverb. werden durch 5%ig. NaOH bei 0° nicht verändert; bei Zimmertemp. wird die Chlorverb. vollständig, die Bromverb. teilweise unter Bldg. von *2,6-Dimethylterephthalsäure* (F. 293—295°) gespalten. *2,6-Dimethylterephthalsäuredichlorid*, aus der Säure mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{POCl}_3$  auf dem W.-Bade, Kp. 124—138°. Gibt mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{ZnJ}$  in Toluol *2,6-Dimethyl-1,4-diacetylbenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Krystalle aus PAe., F. 61,5—62°. *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 154—156°. Das Diketon liefert mit NaOBr Dimethylterephthalsäure u.  $\text{CBr}_4$ . (J. Amer. chem. Soc. 55. 3424—28. Aug. 1933.) OSTERTAG.

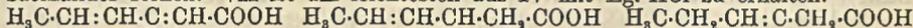
**C. F. Woodward und Reynold C. Fuson**, *Die Spaltung von Carbonylverbindungen durch Alkalien*. 11. *Die Einwirkung von Hypobromitlösungen auf  $\beta$ -Diketone*. (10. vgl. vorst. Ref.) Da manche Verb. mit akt.  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch Hypohalogenite leicht halogeniert werden, war es von Interesse, festzustellen, wie die Rk. bei  $\beta$ -Diketonen  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (I) verläuft, die sowohl  $\text{CH}_2$  als auch  $\text{CH}_3$  enthalten. Wenn R

eine Acylgruppe mit geeigneten *o*-Substituenten ist, wird die Kettenspaltung an der R benachbarten CO-Gruppe gehemmt, so daß die Isolierung von Zwischenprodd. möglich erscheint, die einen Rückschluß auf den Rk.-Mechanismus zulassen. *p*-Brombenzoyl-aceton (v. AUWERS u. HEIMKE, C. 1927. II. 2756) gibt mit überschüssigem NaOBr  $C_6H_4Br \cdot CO_2Na$ ,  $CH_3 \cdot CO_2Na$  u.  $CBr_4$ .  $CBr_4$  kann einerseits aus dem endständigen  $CH_3$ , andererseits durch Spaltung eines intermediären Dibromdiketons u. somit aus der  $CH_2$ -Gruppe entstanden sein. Vers. mit 2,4,6-Trimethylbenzoylacetone u. mit  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthoylacetone zeigten, daß das letztere der Fall ist; man erhält bei der Einw. von NaOBr auf diese Ketone weder  $CHBr_3$  noch  $CBr_4$ , sondern Na-Acetat u. Tribromacetylmesitylen bzw. 1-Tribromacetyl-2-methoxynaphthalin. Bei der Einw. von NaOBr auf ein Diketon I entsteht also zunächst ein Dibromdiketon,  $R \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , das durch Alkalisplaltung in  $R \cdot CO \cdot CH_2Br$  u.  $CH_3 \cdot CO_2Na$  zerlegt wird; das Dibromketone wird durch weitere Einw. von NaOBr in das Tribromketone  $R \cdot CO \cdot CBr_3$  übergeführt. Beim *p*-Brombenzoylacetone erfolgt außerdem Spaltung des Tribromketons in  $C_6H_4Br \cdot CO_2Na$  u.  $CHBr_3$ ; letzteres wird durch überschüssiges NaOBr in  $CBr_4$  verwandelt. Die Einw. von NaOBr auf das beiderseits ster. behinderte 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyl-dibenzoylmethane bleibt bei der Bldg. des Diacyldibrommethane stehen (vgl. FISHER, SUGDEN u. FUSON, C. 1932. II. 3388). — *Tetrabromkohlenstoff*, F. 92—93°.

*p*-Brombenzoesäure, F. 248—249,5°. — *Acetylacetomesitylen* (2,4,6-Trimethylbenzoyl-aceton),  $C_{13}H_{16}O_2$ , aus Acetomesitylen u. Essigester mit Na in Ä. Krystalle aus  $CH_3 \cdot OH$ , F. 45—46°, Kp. 143—146°. Gibt mit Phenylhydrazin in Eg. *Methylphenyl-2,4,6-trimethylphenylpyrazol*,  $C_{19}H_{22}N_2$  (II) (orange Krystalle aus PAc., F. 86—87°) u. das Phenylhydrazon,  $C_{19}H_{22}ON_2$ , Krystalle aus  $CH_3 \cdot OH$ , F. 128,5—129,5°. —  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tribrom-2,4,6-trimethylacetophenon, aus Acetylacetomesitylen u. NaOBr in alkal. Lsg. F. 69—70°, aus  $CH_3 \cdot OH$ . Das daneben entstandene  $CH_3 \cdot CO_2Na$  wurde durch Überführung in *p*-Bromphenacylacetat (F. 84,5—85°) nachgewiesen. —  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthoylacetone, F. 71—72,5° (vgl. WITTIG u. BLUMENTHAL, C. 1927. II. 77) liefert mit NaOBr 1-Tribromacetyl-2-methoxynaphthalin, Krystalle aus Methanol, F. 136—137°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3472—75. Aug. 1933. Urbana [Ill.], Univ.) OSTERTAG.

**Richard Kuhn** und **Max Hoffer**, *Zum Reaktionsverlauf der Amalgamhydrierungen;  $\beta$ -Phenylsorbinsäure*. Die THIELEsche Regel hat in der Reihe der symm. Diphenylpolyene (1,6-, 1,8- u. 1,10-Addition) sowie der symm. Carotinoidcarbonsäuren (1,14- u. 1,18-Addition) eine unerwartete Erweiterung ihres Gültigkeitsbereiches erfahren. Bei diesen Verb., die bei Hydrierungen mit Na- oder Al-Amalgam  $\omega, \omega'$ -Dihydroverb. liefern, kommen „negative“ Substituenten nur an den Enden der Polyketten vor. Auch bei aliphat. Polycarbonsäuren findet noch überwiegend  $\omega, \omega'$ -Addition statt. Für Hydrierung von Polyenen mit unsymm. Stellung der negativen Substituenten haben BURTON u. INGOLD (C. 1929. II. 2767) theoret. Vorstellungen entwickelt u. für Butadiene, die 2 negative Substituenten in 1,2-Stellung besitzen, Addition in 1,2-Stellung vorausgesagt. Aus  $\alpha$ -Vinylzimtsäure, die danach  $\alpha$ -Vinyl-dihydrozimtsäure liefert sollte, wird aber unter 1,4-Addition fast ausschließlich  $\alpha$ -Benzylcrotonsäure gebildet (KUHN u. DEUTSCH, C. 1932. I. 3424). Vff. haben am Beispiel der  $\beta$ -Phenylsorbinsäure (I, Ph = Phenyl) die Gültigkeit der Theorie geprüft. Aus I sollte nach BURTON u. INGOLD unter 1,4-Addition ausschließlich  $\beta$ -Propenyl-dihydrozimtsäure (II) entstehen. Unter 1,4-Addition könnte aber auch  $\beta$ -Phenylhexen-3-säure-(1) (III) entstehen. Bei der Hydrierung entstehen II u. III nebeneinander. Durch Oxydation des Gemisches mit  $KMnO_4$  wurden 27,5% Phenylbernsteinsäure (aus II) u. 68,2% Benzoesäure (aus III) erhalten. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Menge der erhaltenen flüchtigen Fettsäuren. Danach findet bei der Hydrierung von I zu 30% 1,2-Addition u. zu 70% 1,4-Addition statt. Beide Dihydro-säuren sind so stabil, daß eine sekundäre Bldg. der  $\Delta^2$ -Säure unwahrscheinlich ist u. der bei der  $\alpha$ -Vinylzimtsäure mögliche Einwand entfällt. — Die Rk. verläuft zunächst unter Anlagerung eines Na- oder H-Atoms u. Bldg. einer Monohydroverb. Hierfür spricht a) die Unwahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes, b) die Bldg. pinakonartiger dimerer Rk.-Prodd. (C. 1932. I. 1653), c) die Möglichkeit, in geeigneten Fällen freie Radikale durch Amalgamhydrierungen darzustellen, Anlagerung erfolgt an dem dem negativen Substituenten benachbarten C-Atom. Bei der radikalartigen Monohydroverb. besitzen die noch vorhandenen Doppelbindungen besondere Beweglichkeit, so daß Umlagerung der  $\beta, \gamma$ - in die  $\alpha, \beta$ -ungeätt. Verb. erfolgen kann. Das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Addition ist von den Stabilitäts-

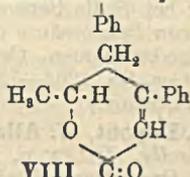
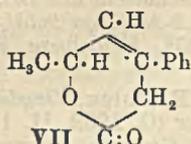
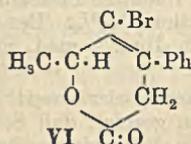
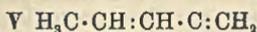
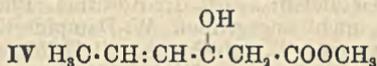
verhältnissen der tautomeren Monohydroformen abhängig. Die Abweichungen von der INGOLDSCHEN Theorie werden dadurch erklärt, daß die nach der Hydrierung noch vorhandenen Doppelbindungen des Dien-Systems konjugiert zu anderen Doppelbindungen auftreten: bei I konjugiert zum Phenylrest, bei  $\alpha$ -Vinylzimtsäure zur COOH-Gruppe. I verhält sich bei der Hydrierung wie eine substituierte Sorbinsäure u. nicht wie eine substituierte Zimtsäure. Der Reinheitsgrad des Na-Amalgams ist nach A. DEUTSCH (Dissertat. Zürich 1932) ohne großen Einfluß auf die Hydrierung. — Die Synthese von I gelingt durch Einw. von Zn u. Bromessigester auf Crotonylbenzol. Der entstehende  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxydihydrosorbinsäuremethylester (IV) geht durch Dest. mit  $\text{POCl}_3$  in den  $\beta$ -Phenylsorbinsäuremethylester (I) über.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxydihydrosorbinsäure (aus IV mit wss. methylalkoh. KOH) spaltet beim Erhitzen über den F.  $\text{CO}_2$  u. W. ab unter Bldg. von 2-Phenylpentadien-(1,3) (V). Mit Br in Chlf. entsteht unter Abspaltung von HBr u. W. ein Monobromlacton (VI), das mit Zn in Eg. in  $\beta$ -Phenylsorbinsäuremethylester vom F.  $100^\circ$  (VII) übergeht. Aus letzterem entsteht mit HCl zur Hälfte  $\beta$ -Phenylsorbinsäureester (I) u. zu  $\frac{1}{4}$  ein isomeres Lacton vom F.  $63^\circ$  (VIII). Aus der Lage der Absorptionsmaxima wird geschlossen, daß bei VIII CO- u. Phenylgruppe in Konjugation zueinander stehen. VII ist am leichtesten aus IV mit Eg.-HCl zu erhalten.



I Ph

II Ph

III Ph



Versuche. 3-Phenylhexen-(4)-ol-(3)-säure-(1)-methyl ester ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxydihydrosorbinsäuremethylester IV),  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Aus Crotonylbenzol (DUFRAISSE u. DEMONTVIGNIER, C. 1927. II. 1257) mit Bromessigsäuremethylester u. Zn in Bzl. Aus Bzn. Nadeln F.  $58^\circ$ . Monobromoxyester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ . Voriges in  $\text{CS}_2$  mit 2 Atomen Br versetzen, ausgefallenes Bromid aus Bzl. oder Toluol umkrystallisieren, wobei HBr abgespalten wird. Nadeln, F.  $179\text{--}180^\circ$  (korr. Berl). — 3-Phenylhexen-(4)-ol-(3)-säure-(1) ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxydihydrosorbinsäure),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Aus IV mit wss.-methylalkoh. KOH. Prismen aus Bzl. F.  $121\text{--}122^\circ$  (korr. Berl). — Monobromlacton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (VI). Voriges in Chlf. lösen,  $\text{Br}_2$  zugeben. Nach kurzer Zeit entwickelt sich HBr. Nach Verdunsten des Chlf. u. Anreiben mit  $\text{CS}_2$  Krystalle. Nach Umkrystallisieren aus Bzl. + PAe., dann Methanol, Prismen, F.  $110\text{--}110,3^\circ$  (korr. Berl). — 2-Phenylpentadien-(1,3),  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$  (V). Oxyssäure in Ölbad auf  $130^\circ$  bis zum beginnenden Schmelzen, hierauf im Vakuum allmählich auf  $160^\circ$  erhitzen, wobei unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  u. W. der KW-stoff zwischen  $80\text{--}90^\circ$  überdest. Nach nochmaliger Dest.  $\text{Kp}_{15} 85\text{--}86^\circ$ ,  $d^{21}_4 = 0,915$ ,  $n_D^{21} = 1,550$ , M.R. 49,92. —  $\beta$ -Phenylsorbinsäuremethylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (I). Aus IV durch Dest. mit wenig  $\text{POCl}_3$  im Vakuum.  $\text{Kp}$ . zwischen  $140\text{--}160^\circ$ , bis  $200^\circ$  unter starker Zers. Beträchtlicher harziger Rückstand. Nach 2-maligem Fraktionieren  $\text{Kp}_{12} 152\text{--}158^\circ$ . Ausbeute 40%. Farbloses, nahezu geruchloses Öl, oxydiert sich leicht an der Luft u. verwandelt sich dabei in eine zähe, in A. sl. M. Dem Ester ist stets eine etwas C-reichere Substanz beigemischt.  $d^{18}_4 = 1,051$ ,  $n_D^{18} = 1,5692$ , M.R. 62,91. — 3-Phenylhexadien-(2,4)-säure-(1) ( $\beta$ -Phenylsorbinsäure I),  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Aus vorigem mit methylalkoh. KOH. Beim Ansäuern gelbliches, teilweise krystallisierendes Öl. Aus Methanol Prismen mit Zeichnungen, aus 70% Methanol, glaubersalzartige Bündel, F.  $133\text{--}134^\circ$  (korr. Berl). — Reiner Methyl ester. Aus vorigem mit HCl + Methanol.  $\text{Kp}_{18} 154\text{--}156^\circ$ ,  $d^{24}_4 = 1,049$ ,  $n_D^{24} = 1,5640$ , M.R. 63,00. —  $\beta$ -Phenylsorbinsäuremethylester, F.  $100^\circ$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (VII). 20,6 g Phenylsorbinsäure in 50 ccm Eg. lösen, bis zur Sättigung HCl einleiten, am anderen Tage in 300 ccm W. gießen. Bald erstarrendes Öl, Prismen aus  $\text{CS}_2$ . F.  $99\text{--}100^\circ$  (korr. Berl). Ausbeute 84%. Löslich in A., A., Bzl., Essigester, Chlf. Entsteht auch aus dem Ester IV auf dieselbe Weise. — Monobrom- $\beta$ -phenylsorbinsäuremethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (VI). 1 g VII in 5 ccm  $\text{CS}_2$  aufschlänmen, unter Kühlung mit 0,84 g Br versetzen, wobei unter Entfärbung u. HBr-Entw. Lsg.

eintritt. Nach Verdunsten des  $\text{CS}_2$  erstarrt M. nach einigen Tagen. Glänzende Prismen aus  $\text{CCl}_4$ . F. 110—110,5°. Ausbeute 1,2 g. Misch-F. mit Bromlacton aus der Oxyssäure keine Depression. Mit Zn u. Eg. wird VII zurückgebildet. *Behandlung des  $\beta$ -Phenylsorbinslactons mit alkoh. HCl.* 9,4 g VII in 40 ccm Methanol lösen, unter Kühlung mit HCl sättigen, am andern Tage in Eiswasser gießen, ausäthern, mit Sodalsg. behandeln, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  trocknen, fraktionieren. Bei 145—160° (13 mm) 5 g (50%)  $\beta$ -Phenylsorbinsäureester (I), bei 200—212° (12 mm) 2,5—3 g Krystalle von  $\beta$ -Phenylsorbinsäure, F. 63°,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (VIII). Aus PAe. u.  $\text{CS}_2$  Prismen, F. 63°, Kp.<sub>12</sub> 210—212°. — *Hydrierung der  $\beta$ -Phenylsorbinsäure mit Natriumamalgam.* I in W. aufschlämmen, mit 50% Überschuß 8%ig. Na-Amalgam in Portionen innerhalb 2 Stdn. bei 0° hydrieren, von Zeit zu Zeit mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisieren. Nach Ansäuern mit Ä. aufnehmen, trocknen, bei 1 mm dest. In Sodalsg. aufnehmen, mit Ä. Lacton entfernen, nach dem Ansäuern in Ä. u. dest. Kp.<sub>1</sub> 135—136°. Ausbeute 80%. Farbloses, viscoses Öl. Erdalkali-, Zn-, Cu- u. Ag-Salze in W. sl. amorph.  $d^{18,5}_4 = 1,060$ ,  $n_D^{18,5} = 1,5355$ , M.R. 55,89. — *Oxydation der Dihydro- $\beta$ -phenylsorbinsäuren (II, III).* Gemisch der Säuren mit der für 6 O + 10% berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$  u. Soda bei 0° oxydieren, nach 10 Stdn. mit Bisulfit entfärben, Braunstein mit h. W. digerieren, Filtrate auf W.-Bad einengen. Mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ansäuern, mit W.-Dampf übertreiben, bis Filtrat neutral. Im Rückstand Phenylbernsteinsäure mit Ä. extrahieren, von etwas Oxalsäure durch Krystallisieren aus wenig W. abtrennen. Gefunden: 27,5% 1,2-Addition. Phenylbernsteinsäure wird in der Kälte von  $\text{KMnO}_4$  nicht angegriffen. W.-Dampfdestillat neutralisieren u. zur Trockne verdampfen. In wenig W. aufnehmen, mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ansäuern, worauf bei 0° die Benzoesäure krystallisiert. Gefunden: 68,2% 1,4-Addition. Mutterlauge von Benzoesäure durch Ausschütteln mit Bzl. befreien, flüchtige Fettsäuren als Ag-Salze bestimmen. Gefunden: 1,2-Addition 28,5%, 1,4-Addition 71,5%. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1263—73. 13/9. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chemie.)

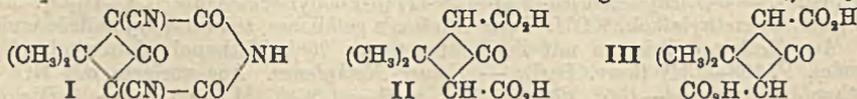
SCHÖN.

**G. Dupont, J. Allard und R. Dulou, Oxydationen durch Selenioxyd in der Terpenreihe.** RILEY u. Mitarbeiter (C. 1932. II. 1156) haben gezeigt, daß  $\text{SeO}_2$  ein spezif. Oxydationsmittel für  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist, welche durch benachbarte negative Gruppen aktiviert sind. Vff. haben dieses Verf. auf die Terpene übertragen, u. zwar zunächst auf *Pinen* u. *Nopinene*, welche in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthalten. Diese sollte daher akt. sein. Tatsächlich konnten die entsprechenden ungesätt. Ketone, *Verbenone* u. *Pinocarvon*, erhalten werden. Die gleiche Oxydation des Pinens ist auch von SCHWENK u. BORGWARDT (C. 1932. II. 3391) beschrieben worden.

**Versuche.** Darst. des  $\text{SeO}_2$  durch Erhitzen von Se in einem Pyrexrohr auf 200° u. Überleiten von O, der zuvor eine Waschflasche mit konz.  $\text{HNO}_3$  passiert hat. Das  $\text{SeO}_2$  sublimiert an die O. der Teile des Rohres. — *Verbenone.* In Lsg. von 111 g  $\text{SeO}_2$  in 200 g A. allmählich 136 g  $\alpha$ -Pinen ( $D^{15}_4 = 0,8630$ ,  $n_D^{16,5} = 1,4715$ ,  $[\alpha]_D = +41,83^\circ$ ) eintragen, 10 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, mit Dampf dest. u. fraktionieren. Ausbeute 52 g. Kp.<sub>13</sub> 103—105°,  $D^{15}_4 = 0,976$ ,  $n_D^{15} = 1,5020$ ,  $M_D = 45,30$  (ber. 44,75),  $[\alpha]_D = 16,40^\circ$ . *Semicarbazone*, F. 208—209°. RAMAN-Spektrum ident. mit dem des natürlichen Verbenons. — *Pinocarvon.* Aus Nopinene ( $D^{15}_4 = 0,874$ ,  $n_D^{20} = 1,4872$ ,  $[\alpha]_D = -22,1^\circ$ ) wie vorst. Ausbeute ähnlich. Kp.<sub>19</sub> 96—98°,  $D^{18}_4 = 0,980$ ,  $n_D^{18} = 1,4950$ ,  $M_D = 44,62$  (ber. 44,75). *Semicarbazone*, F. 202°. — *Verss., die Oxydation in anderen Lösungsmm. (PAe., W., Amylalkohol) auszuführen, gaben geringere Ausbeuten.* (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 599—603. Juni 1933.)

LINDENBAUM.

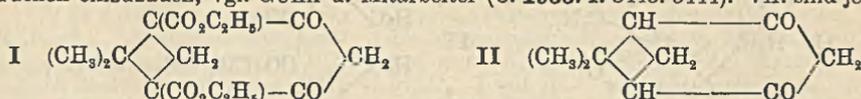
**P. C. Guha und R. C. Das Gupta, Versuche zur Synthese des Pinens: Synthese der cis- und trans-Ketonorpinsäure.** Das Na-Deriv. des GUARESCHI-Imids liefert mit  $\text{COBr}_2$  in der Kälte außer anderen Prodd. mit ziemlich guter Ausbeute  $\alpha,\gamma$ -Dicyan-



$\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha,\gamma$ -carboxylglutarimid (I). Erhitzt man dieses mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 Stdn. auf 105°, so erhält man *cis-Ketonorpinsäure* (II) u. deren *Anhydrid*, während bei 130° *trans-Ketonorpinsäure* (III) entsteht. — Erhitzt man Na-Acetondicarbonsäureäthylester in Bzl.-Suspension mit Chloracetol im geschlossenen Gefäß auf hohe Temp., so bildet sich *cis-Ketonorpinsäureäthylester*, denn dieser wird durch Baryt zu II verseift. (Current Sci. 2. 52—53. Aug. 1933.)

LINDENBAUM.

P. C. Guha, K. N. Gaiind und D. R. Mehta, *Ein neues Verfahren für die Synthese bicyclischer Verbindungen*. Über vergebliche Vers., in Cyclohexandionderivv. Brücken einzubauen, vgl. GUHA u. Mitarbeiter (C. 1933. I. 3443. 3444). Vff. sind jetzt

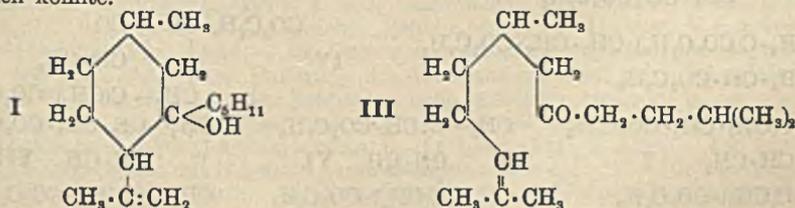


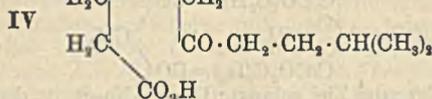
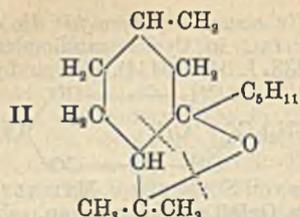
wie folgt zum Ziel gelangt: Das Di-Na-deriv. des Esters von SCHEIBER u. MEISEL (l. c.) liefert, in Bzl.-Suspension mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$  im geschlossenen Gefäß auf hohe Temp. erhitzt, den gebrückten Ester I u. dieser durch Hydrolyse *Ketonopinon* (II). Succinylobernsteinsäureester liefert unter ähnlichen Bedingungen die 1,4-gebrückte Verb. (Current Sci. 2. 53. Aug. 1933. Bangalore, Indian Inst. of Science.) LINDENBAUM.

T. Mochida, *Über die Isolierung des l- $\alpha$ -Terpineols aus japanischem Campheröl*. Vf. dest. Campheröl (Kp. 200—230°) im hohen Vakuum mit W.-Dampf, wobei der Campher leicht übergeht, während Terpeneol u. Safrol unter diesen Bedingungen nur wenig flüchtig sind. Die Trennung von Terpeneol u. Safrol gelingt durch fraktionierte Krystallisation; impft man mit einem Safrolkrystall, so krystallisiert das Safrol sogleich aus, während das Terpeneol durch Impfen sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen ist. Das rohe Terpeneol liefert, 2-mal als Borat gereinigt u. dann aus 70%ig. A. wiederholt umkrystallisiert, reines l- $\alpha$ -Terpineol, rhomb. Blättchen, F. 34—35°, Kp.<sub>14</sub> 104 bis 105°, Kp.<sub>10</sub> 90—91°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -13,30^\circ$ . Phenylcarbamate, F. 112°. Nitrosochlorid, F. 110 bis 112°. Nitropiperidid, F. 149—150°. Terpinkhydrat, F. 118—119°. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 443 B—44 B. Aug. 1933. Kōbe, Lab. der SAISEI SHŌNŌ Co. [Orig.: dtsch.]) LINDENBAUM.

Philip A. Berry und Thomas B. Swanson, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes einer Mischung von reinem o-Kresol und reinem Cineol in molekularem Verhältnis*. (Vgl. C. 1933. I. 1939.) Bei Anwendung von völlig trockenem Cineol u. schneller Durchführung der Best. ist der E. 56,3°. (Perfum. essent. Oil Rec. 24. 224. 25/7. 1933.) ELLMER.

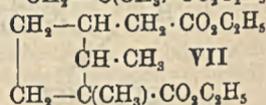
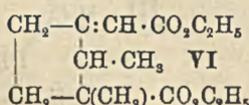
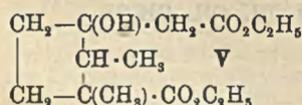
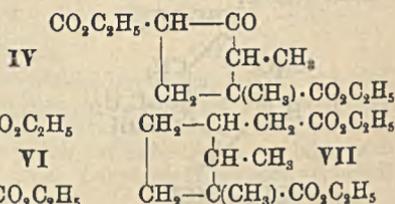
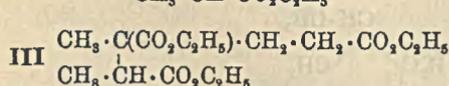
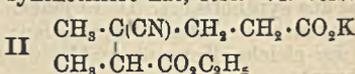
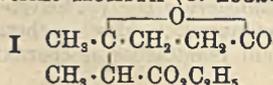
J. Dœuvre, *Über Isopulegon und über die Pyrolyse des Isoamylisopulegols*. Vf. wollte das als Ausgangsmaterial erforderliche Isopulegol durch Isomerisierung des Citronellals mittels  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  darstellen. Letzteres reagierte jedoch mit dem Citronellal n. unter Bldg. des sekundären Alkohols. Daher wurde das Citronellal wie üblich mit Acetanhydrid in Isopulegol übergeführt. Dieses, ein Gemisch von d- u. l-Isomeren, wurde zu einem linksdrehenden Isopulegon (ebenfalls Stereoisomeren-gemisch) oxydiert. Durch Ozonisierung wurde festgestellt, daß in beiden Verbb. die Doppelbindung in 8,9 liegt, während der Oxydation somit keine Isomerisierung eintritt. Das Isopulegon lieferte 2 Semicarbazone, beide mit der Doppelbindung in 8,9, das eine links-, das andere rechtsdrehend, mit verschiedener Rotationsdispersion. Dieselben leiten sich von akt. Verbb. ab, welche der cis- u. trans-Form des Isopulegons entsprechen; über die Verteilung läßt sich noch nichts aussagen. — Aus obigem Isopulegon u.  $\text{i-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$  wurde mit nicht über 35% Ausbeute ein rechtsdrehendes Isoamylisopulegol (I) erhalten. Man muß annehmen, daß sich das linksdrehende Isopulegon schnell, das rechtsdrehende dagegen langsam enolisiert, letzteres daher hauptsächlich unter Bldg. von I reagiert. — Die Pyrolyse von I verlief ganz analog der des Isopulegols (GRIGNARD u. DŒUVRE, C. 1930. II. 390), d. h. unter Ringsprengung u. Verschiebung der Doppelbindung entstand das ungesätt. Keton III. Als Zwischenphase nimmt Vf. das Oxyd II an, welches gemäß den punktierten Linien aufgespalten wird. III wurde vom Citronellal aus synthetisiert. Da es jedoch keine krystallisierten Derivv. lieferte, wurde es dem oxydativen Abbau unterworfen; das Pyrolysenprod. u. das synthet. Keton lieferten die gleiche Ketonensäure IV, welche durch ein Semicarbazone charakterisiert werden konnte.





Versuche. *d-Citronellal*. Reinigung über die Disulfitverb.  $Kp_{14} 92^{\circ}$ ,  $D_4^{20}$  0,851,  $n_D^{20} = 1,4467$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +13,45^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = +15,86^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} = +34,93^{\circ}$ ,  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 2,20$ . Ozonisierung ergab 90% Aceton. — *2,5,9-Trimethyldecen-(8)-ol-(3)*,  $C_{13}H_{26}O$ . Durch schnelles Einfließen des vorigen in  $i-C_5H_7MgBr$  ohne Kühlung. Angenehm riechende Fl.,  $Kp_{12} 126-127^{\circ}$ ,  $D_4^{20}$  0,853,  $n_D^{20} = 1,4551$ ,  $n_D^{20} = 1,4573$ ,  $n_F^{20} = 1,4642$ ,  $E \Sigma$  für  $D = 0,015$ , für  $F-C = 2^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +5,28^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = +6,06^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} = +10,62^{\circ}$ ,  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 1,75$ . — *Isopulegol*,  $C_{10}H_{18}O$ . Citronellal u. Acetanhydrid 27 Stdn. gekocht, mit W. zers. usw., erhaltenes Acetat ( $Kp_{14} 105-108^{\circ}$ ) mit alkoh. KOH verseift.  $Kp_{14} 93-94^{\circ}$ ,  $D_4^{20}$  0,911,  $n_D^{20} = 1,4723$ , Oberflächenspannung  $\gamma_{17} = 29,5$  dyn/cm, Parachor = 392,2 (ber. 398,4), Parachor:  $M_D = 8,27$ ,  $\eta_{18,6} = 0,073$ ,  $\alpha_{578} = +0,08^{\circ}$ ,  $\alpha_{436} = -0,04^{\circ}$ . — *Isopulegon*,  $C_{10}H_{18}O$ . 120 g des vorigen mit 1200 ccm Eis-W. geschüttelt, Lsg. von 90 g  $K_2Cr_2O_7$  in 125 g  $H_2SO_4$  u. 360 ccm W. langsam zugegeben (Temp. nicht über  $40^{\circ}$ ), 8 Stdn. geschüttelt, ausgeathert usw.  $Kp_{14} 95^{\circ}$ ,  $D_4^{22,5}$  0,914,  $n_D^{22,5} = 1,4645$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4671$ ,  $n_F^{22,5} = 1,4737$ ,  $E \Sigma$  für  $D = 0,30$ , für  $F-C = -4^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{578}^{23} = -0,66^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{23} = -0,83^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{23} = -2,06^{\circ}$ ,  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 2,47$ ,  $\eta_{24} = 0,0277$ ,  $\gamma_{21} = 30,6$  dyn/cm,  $P = 390,9$  (ber. 394,1),  $P : M_D = 8,47$ . — *Semicarbazol*,  $C_{11}H_{19}ON_3$ . Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Ä. 1. Form: F. (bloc)  $172-173^{\circ}$ , wl. in Ä.,  $[\alpha]_{578}^{23} = -29,96^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{23} = -36,62^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{23} = -85,78^{\circ}$  (in Bzl.),  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 2,40$ . 2. Form: F. (bloc)  $156^{\circ}$ , ll. in Ä.,  $[\alpha]_{578}^{23} = +4,50^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{23} = +5,16^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{23} = +7,82^{\circ}$  (in Bzl.),  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 1,52$ . — *Isoamylisopulegol* (I),  $C_{15}H_{28}O$ . Durch schnelles Einfließen von äth. Isopulegonlsg. in  $i-C_5H_7MgBr$  ohne Kühlung. Viscose, schwach riechende Fl.,  $Kp_{15} 139-141^{\circ}$ ,  $D_4^{18}$  0,893,  $n_D^{18} = 1,4687$ ,  $n_D^{18} = 1,4718$ ,  $n_F^{18} = 1,4787$ ,  $E \Sigma$  für  $D = -0,02$ , für  $F-C = 10^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{578}^{16} = +14,01^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{16} = +15,73^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{16} = +26,88^{\circ}$ ,  $\alpha_{436} : \alpha_{546} = 1,69$ ,  $\gamma_{16} = 28,6$  dyn/cm,  $P = 579,3$  (ber. 593,4),  $P : M_D = 8,24$ . — *2,7,11-Trimethyldecen-(10)-on-(5)* (III),  $C_{15}H_{28}O$ . I durch ein auf  $540-550^{\circ}$  erhitztes Glasrohr unter 50 mm Druck geleitet, fl. Prodd. fraktioniert. Stark riechende, schwach viscose Fl.,  $Kp_{16} 148-150^{\circ}$ ,  $D_4^{17}$  0,852,  $n_D^{17} = 1,4541$ ,  $\eta_{16,5} = 0,0398$ ,  $[\alpha]_{578}^{16} = +2,34^{\circ}$ . — *4,9-Dimethyldecanon-(6)-säure-(1)* (IV). III in wss. Eg. ozonisiert, dann  $CrO_3$ -Eg-Lsg. zugegeben, nach 2 Tagen Eg. im Vakuum entfernt, ausgeathert usw. Viscoses Öl. *Semicarbazol*,  $C_{13}H_{25}O_3N_3$ , aus Lg.-A., F. (bloc)  $140-141^{\circ}$ . — *2,7,11-Trimethyldecen-(10)-ol-(5)*,  $C_{15}H_{30}O$ . Aus Citronellal u.  $i-C_5H_7MgBr$ . Schwach rosenartig riechende Fl.,  $Kp_{15} 153-154^{\circ}$ ,  $D_4^{16}$  0,850,  $n_D^{16} = 1,4586$ ,  $M_D = 72,7$  (ber. 72,5),  $[\alpha]_{578}^{18} = +1,80^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{18} = +2,01^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{436}^{18} = +4,21^{\circ}$ . — *Synthet. III*,  $C_{15}H_{28}O$ . Durch Leiten des vorigen über reduziertes Cu bei  $250^{\circ}$  u. 20 mm.  $Kp_{15} 149-150^{\circ}$ ,  $D_4^{18,2}$  0,847,  $n_D^{18,2} = 1,4523$ ,  $M_D = 71,4$  (ber. 71,01),  $\eta_{17,5} = 0,0373$ ,  $[\alpha]_{578}^{17} = +3,38^{\circ}$ . Daraus wie oben IV u. deren Semicarbazol (F.  $140^{\circ}$ ). (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 589-96. Juni 1933. Lyon, Fac. des Sciences.) LINDENBAUM.

Suresh Chandra Sen-Gupta, Versuche zur Synthese des Santenons. I. Synthese der Homosantensäure. Die Konst. des Santenons steht durch seine Oxydation zur Santensäure, welche KOMPPA (C. 1932. II. 3878) synthetisiert hat, fest. Vf. versucht, das

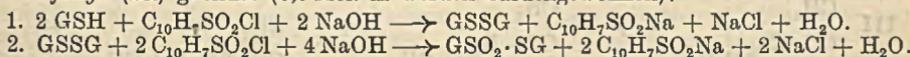


Keton auf einem Wege zu synthetisieren, welcher der Synthese des Fenchons von Ruzicka (Ber. dtsh. chem. Ges. 50 [1917]. 1362) nachgebildet ist. Er ist bis zur *Homosantensäure* gelangt, deren Aufbau durch die Formeln I—VII gekennzeichnet ist.

Versuche. *Lacton des  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethyladipinsäuremonoäthylesters* (I),  $C_{10}H_{16}O_4$ . Lävulinsäureäthylester,  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester u. Zn-Wolle in Bzl. gekocht, mit eisalter verd.  $H_2SO_4$  zers. usw. Kp.<sub>5</sub> 148—149°. —  $\alpha,\beta$ -*Dimethylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäureäthylester* (III),  $C_8H_{12}O_6$ . I mit KCN 10 Stdn. unter Rückfluß auf 200—220° erhitzt, braunes Prod. (II) mit konz. HCl 10 Stdn. gekocht, fast verdampft, gründlich ausgeäthert, Ä.-Rückstand in absol. A. mit  $H_2SO_4$  gekocht u. A.-Dampf durchgeleitet, A. abdest., mit W. verd., ausgeäthert u. wiederholt fraktioniert. Kp.<sub>5</sub> 147—152°. — *2,3-Dimethylcyclopentanon-3,5-dicarbonsäureäthylester* (IV),  $C_{13}H_{20}O_6$ . III in Bzl. mit Na-Pulver 1 Stde. gekocht, mit Eis u. verd.  $H_2SO_4$  geschüttelt usw. Kp.<sub>5</sub> 145—150°. Starke  $FeCl_3$ -Färbung. — *2,3-Dimethylcyclopentanon-3-carbonsäure*,  $C_8H_{12}O_3$ . IV mit verd. HCl 5 Stdn. gekocht, klare Lsg. mit  $(NH_4)_2SO_4$  gesätt., ausgeäthert usw. Dicke Fl., Kp.<sub>5</sub> 150—153°. *Semicarbazon*,  $C_8H_{15}O_3N_3$ , aus W. oder verd. Ä., F. 208°. — *Äthylester*,  $C_{10}H_{16}O_3$ . Mit  $C_2H_5J$  in sd.  $C_2H_5ONa$ -Lsg. (14 Stdn.). Kp.<sub>5</sub> 105—106°. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{19}O_3N_3$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 191°. — *Dehydrohomosantensäureäthylester* (VI),  $C_{14}H_{22}O_4$ . Vorigen Ester mit Bromessigsäureäthylester, Zn-Wolle u. Spur J in Bzl. gekocht, mit eisalter verd.  $H_2SO_4$  zers. usw., Fraktion Kp.<sub>4</sub> 125—150° (Gemisch von V u. VI) in Bzl. mit  $POCl_3$  3 Stdn. gekocht, mit W. u. Soda gewaschen usw. Kp.<sub>4</sub> 125 bis 130°, angenehm riechend. Entfärbt Bromwasser. — *Homosantensäureäthylester* (VII),  $C_{14}H_{24}O_4$ . Durch Hydrieren von VI in absol. Ä. mit  $PtO_2$ . Kp.<sub>5</sub> 130—135°. — *Homosantensäure*,  $C_{10}H_{16}O_4$ . Mit alkoh. KOH. Aus W. Nadeln, F. 170°. (J. Indian chem. Soc. 10. 341—45. Juli 1933. Calcutta, Presid. Coll.)

LINDENBAUM.

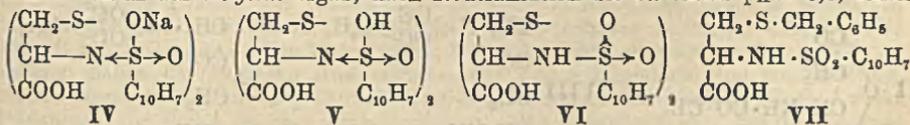
Bernhard Charles Saunders, *Die Umsetzung zwischen Naphthalin-2-sulfochlorid und einigen Thiolverbindungen*. Der Mißerfolg von HOPKINS (C. 1930. I. 535) beim Vers. der Darst. eines Naphthalinsulfochlorid-deriv. von *Glutathion GSH* (I) erklärt sich durch die oxydierende Wrkg. des Sulfochlorids (vgl. OTTO, Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 714). Bei der Einw. von 2 Moll. *Naphthalin-2-sulfochlorid* (II) in Ä. oder Toluol auf die Lsg. von 1 Mol. I in 3 Moll. Natronlauge werden bei Ggw. oder Abwesenheit von  $O_2$  1,5 Moll. *Naphthalin-2-sulfinsäure*,  $C_{10}H_8O_2S$ , F. 105°, u. vermutlich *Glutathiondisulfoxyd* (III) gebildet (0,5 Mol. II werden zurückgewonnen):



Aus dem eingedampften wss. Filtrat der *Sulfinsäure* konnte III allerdings nicht isoliert werden. Immerhin zeigte der Rückstand des über  $P_2O_5$  eingedampften alkoh. Extrakts die auf III hindeutenden Rkk.: Red. von  $KMnO_4$  in der Kälte, von Brom, Jod,  $HgCl_2$  u. ammoniakal. Silbernitratlsg.;  $NH_3$ -Entw. beim Erhitzen mit NaOH u. positive Nitroprussidrk. nach Red. mit Zn + verd. HCl in der Kälte bzw. nach gelindem Erwärmen mit NaOH. Die letztere Rk. spricht nach Vf. für die Formulierung von III als *Thiolsulfonat* GS—SG (vgl. MILLER u. SMILES, C. 1925. I. 2488). Daß auch GSSG



nach 2. die *Sulfinsäure*, F. 105°, liefert, bewies ein eigens angestellter Vers. — Die Einw. von II auf *L-Cystin* ergab, nach Neutralisation bis zu einem  $pH \approx 8,8$ , einen

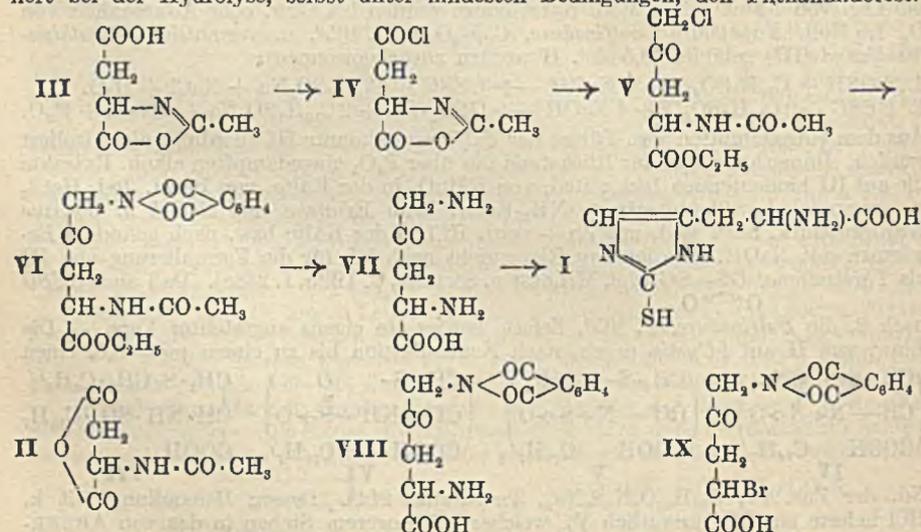


Nd. der Zus. IV,  $C_{26}H_{22}O_8N_2S_4Na_2$ , Zers.-Punkt 214°. Dessen Behandlung mit k. HCl lieferte ein Öl (vermutlich V), welches bei längerem Stehen in das von ABDERHALDEN u. WYBERT (C. 1917. I. 168) beschriebene *Dinaphthalin-2-sulfonyl-L-cystin*,  $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4$  (VI), F. 216°, übergeht. Beim Kochen von IV bzw. V mit verd. HCl wurde ebenfalls VI erhalten. — Die Umsetzung zwischen *Cystein* u. II lieferte in analoger Rk. wie beim *GSH* nach Pufferung des Rk.-Gemisches auf  $pH \approx 8,8$  wiederum IV (das in VI übergeführt werden konnte) u. nach kräftigem Ansäuern in der erwarteten Ausbeute die *Naphthalin-2-sulfinsäure*. — *S-Benzylcystein* gab mit II quantitativ *N-Naphthalin-2-sulfonyl-5-benzylcystein*,  $C_{20}H_{19}O_4NS_2$  (VII), F. 132°. — Die Umsetzung von *Thioglykolsäure* mit II lieferte nur *Dithiodiglykolsäure*, F. 107—108°, u. *Naphthalin-2-sulfinsäure*. — Die Einw. von *Benzylchlorid* bzw. *2,4-Dinitrochlorbenzol* auf I ver-

läuft anormal u. wird näher untersucht. (Biochemical J. 27. 397—402. 1933. Cambridge, Biochem. Labor.)

**P. C. Mitter**, *Synthese von in der Natur vorkommenden Anthrachinonen*. Vf. gibt eine kurze Übersicht der bisher durchgeführten Synthesen natürlich vorkommender Anthrachinonderivv. an Hand der von MITTER u. BISWAS (C. 1929. I. 1691) vorgeschlagenen Klassifizierung dieser Verb. in 4 verschiedene Typen. (J. Indian chem. Soc. P. C. Ray Commemor. Vol. 285—92. 1933. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

**Charles Robert Harington** und **Johan Overhoff**, *Eine neue Synthese des 2-Thiohistidins sowie Versuche zur Synthese von Ergothionein*. Der Vers., das Ergothionein auf ähnlichem Wege, wie das 2-Thiohistidin (I) zu synthetisieren (vgl. C. 1931. I. 783), scheiterte an der Unmöglichkeit, den  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -glyoxalin-4(oder 5)-propionsäureäthylester zu benzoylieren. Anscheinend verhindert das Cl in der Seitenkette die Aufspaltung des Glyoxalinringes. — Ein weiterer Vers., zu den vielleicht bequemer zu handhabenden Disulfiden zu gelangen, führte ebenfalls nicht zum Ziel, da die Oxydation von 2-Thiol-4(oder 5)-aminomethylglyoxalin durch Jod ein untrennbares Gemisch lieferte. — Der Weg vom 2-Thiol-4(oder 5)-phenoxyglyoxalin als Ausgangsprd. erwies sich ebenfalls als ungangbar, da weder die Hydrolyse zum 2-Thiol-4(oder 5)-oxymethylglyoxalin, noch ein Ersatz der  $C_6H_5O$ -Gruppe durch Brom gelang. — Schließlich führte auch die Kondensation von Phthalimidohalogenoacetonen mit Na-Malonestern nur zu stark gefärbten Harzen. — Die Synthese von I gelang auf einem neuen Wege. Das aus Asparaginsäure u. Acetanhydrid erhaltene Azlacton III (die demselben Prod. von BERGMANN, STERN u. WITTE, C. 1926. II. 2706, zugesprochene Formel II wird abgelehnt; s. u.) gibt mit  $PCl_5$  in  $CH_2COCl$  IV, welches durch  $CH_2N_2$  in A. sowie nachfolgende Behandlung mit HCl u. A. in V übergeht; über das daraus gewonnene Phthalimidderiv. VI konnte das Hydrochlorid von VII erhalten werden. Dieses gab mit NaCNS I als Racemat. — Vers., das aus VI erhaltene VIII zu methylieren, um über das Betain zum Ergothionein zu gelangen, verliefen erfolglos: es trat Bldg. von  $(CH_3)_3N$  u. ungesätt. Säure ein. — Die durch Einw. von Brom auf VIII erhaltene Säure IX verliert bei der Hydrolyse, selbst unter mildesten Bedingungen, den Phthalimidorest.



Versuche. *Acetylasparginsäure*,  $C_6H_9O_5N$ . Durch Einw. von Acetanhydrid oder Keten auf eine Lsg. von Asparaginsäure in Natronlauge. F. 142—143°,  $[\alpha]_{5461}^{20} = +5,9^\circ$  in W. — *Azlacton III*,  $C_6H_9O_4N$ . Durch Kochen von Asparaginsäure oder des vorigen mit Acetanhydrid. F. 145—146°. Falls die angewandte Acetylasparginsäure noch feucht ist, oder wenn im Ölbad auf 95° erhitzt wird, entsteht ein isomeres Anhydrid,  $C_6H_8O_4N$ , F. 175°, dem vielleicht die Konst. II zukommt. — *Säurechlorid IV*,  $C_6H_8O_3NCl$ . —  $\alpha$ -Acetamido- $\gamma$ -keto- $\delta$ -chlorvaleriansäureäthylester,  $C_9H_{13}O_4NCl$  (V), F. 128°. —  $\alpha$ -Acetamido- $\gamma$ -keto- $\delta$ -phthalimidovaleriansäureäthylester,  $C_{17}H_{18}O_6N_2$  (VI), F. 175°. —  $\alpha,\delta$ -Diamino- $\gamma$ -ketovaleriansäuremonohydrochlorid,  $C_5H_{11}O_3N_2Cl$ . Färbt sich bei 175°

gelb u. wird, ohne richtig zu schmelzen, bei 210° schwarz. — *d,l*-2-Thiohistidin,  $C_6H_9O_2N_2S$  (I). Gibt alle Rkk. des 1-2-Thiohistidins. *Dihydrochlorid*, F. 204—206° (Zers.). —  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -keto- $\delta$ -phthalimidovaleriansäure,  $C_{13}H_{12}O_5N_2$  (VIII). F. 165—166° (Zers.). —  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -keto- $\delta$ -phthalimidovaleriansäure,  $C_{13}H_{10}O_5NBr$  (IX). F. 185—186° (Zers.). (Biochemical J. 27. 338—44. 1933. London, Univ. Coll. Hospital Med. School.) BERSIN.

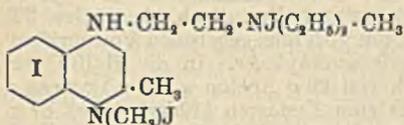
**R. Cornubert und P. Robinet**, *Laboratoriumsnotizen. Darstellung des Tetrahydropyrrens*. Vff. haben die von WILLSTÄTTER u. PUMMERER (Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 3734. 3744. 38 [1905]. 1465) für die Darst. des  $\gamma$ -Pyrens gegebenen Vorschriften an mehreren Stellen abgeändert. — *Acetondiozalsäureäthylester*. In die Hälfte der Lsg. von 23 g Na in 253 g a b s o l. A. Gemisch von 29 g Aceton u. 73 g Oxalester auf einmal eintragen, unter der W.-Leitung bis zum Erstarren kühlen, sofort 87 g Oxalsäure zugeben u. auf 55° erwärmen. Sodann die andere Hälfte der  $C_2H_5ONa$ -Lsg., welche man zuvor auf 60° erwärmt hat, auf einmal zugießen, bis zum Erstarren auf W.-Bad erwärmen, in 154 g  $H_2SO_4$  von D. 1,23 eintragen u. gut verreiben, Nd. abfiltrieren, mit verd.  $H_2SO_4$  u. W. waschen u. an der Luft trocknen (ca. 10 Tage). Ausbeute 102 g; aus der  $H_2SO_4$ -Lsg. mit W. noch ca. 2 g. — *Chelidonssäure*. 1 Teil des vorigen mit 2 Teilen konz. HCl 4 (nicht 3!) Stdn. erhitzen. Rohausbeute 98%. Rohprod. genügt für weitere Verarbeitung. —  $\gamma$ -Pyron. Gemisch von 20 g der vorigen (bei 160° getrocknet) u. 40 g Cu-Pulver auf 20 g Bimssteinpulver schütten u. langsam erhitzen, wobei das Pyron glatt dest. Rohausbeute ca. 90%. — *Tetrahydro- $\gamma$ -pyron*. Durch Hydrieren des vorigen nach BORSCHKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 48 [1915]. 682). 45 g reines Pyron erforderten 5 Katalysatoren aus je 2 cem 2°/jg.  $PdCl_2$ -Lsg.; Dauer 43½ Stdn. Ni ist als Katalysator weniger gut geeignet. Das Prod. zeigte  $Kp_{18}$  67—69°,  $D_4^{25}$  1,0795,  $n_D^{25}$  = 1,4529,  $M_D$  = 24,75 (ber. 25,0). (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 565—69. Juni 1933. Nancy, Fac. des Sciences.) LINDENBAUM.

**R. Cornubert**, *Die sogenannten Tetrahydropyronverbindungen haben tatsächlich diese Konstitution*. (Unter teilweiser Mitarbeit von P. Robinet.) Kurze Ref. nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1930. I. 2251. 1931. II. 57. 1932. I. 1665. Experimentell ist nachzutragen:  $\alpha,\alpha$ -Methylbenzylcyclohexanon,  $C_{14}H_{18}O$ . Aus dem früher dargestellten Benzylidenderiv. des Ketons mit alkoh. KOH.  $Kp_{27}$  178°,  $D_4^{15}$  1,034,  $n_D^{15}$  = 1,5385,  $M_D$  = 61,15 (ber. 61,06). Liefert das Benzylidenderiv. quantitativ zurück; es ist also keine Umlagerung eingetreten. — Von der *Tetrahydropyronverb. des  $\alpha$ -Methylcyclohexanons* wurde auch ein *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{26}O_2N_3$ , erhalten; F. 220—223° bei langsamem, 230° bei schnellem Erhitzen. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 619—33. Juni 1933. Nancy, Fac. des Sciences.) LINDENBAUM.

**Krishnasami Venkataraman**, *Die Synthese von Chromonen*. Kurze Übersicht über die neueren Fortschritte in der Chemie der *Chromon-* u. *Flavonreihe*, besonders auf Grund der ROBINSONSchen Synthese. (J. Indian chem. Soc. P. C. Ray Commemor. Vol. 27—36. 1933. Lahore, Univ.) LINDENBAUM.

**J. N. Ashley, C. H. Browning, J. B. Cohen und R. Gulbransen**, *Die anti-septischen und trypanociden Eigenschaften einiger Anil- und Styrylderivate des 4-Aminochinaldins*. (Vgl. C. 1931. I. 311.) Bei früheren Unters. wurde gefunden, daß Deriv. des 6-Aminochinolins mit einer tertiären Aminogruppe in der p-Stellung des Benzolkerns wirksamer sind als die entsprechenden primären Amine. Deshalb erstreckt sich die vorliegende Unters. auf p-Dimethyl- u. Diäthylaminoderiv. In der 4-Stellung des Chinolinkerns befindet sich ein primärer oder tertiärer Aminrest,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH$  oder  $(C_2H_5)_2N(CH_2)X$ —. Die Wrkg. gegen *B. coli* ist schwächer als bei den 6-Deriv.; dagegen haben die tertiären Aminoderiv. des 2-Styrylchinolins eine starke Wrkg. gegen *Staphylokokken*. 2-p-Dimethylaminoanil-4-aminochinolinchlormethylat wirkt trypanocid; die Wrkg. ist aber unregelmäßig u. nicht reproduzierbar. Bei den anderen Verb. hat sich keine trypanocide Wrkg. feststellen lassen. — *4-Oxychinaldin*, durch Erhitzen von  $\beta$ -Phenylaminocrotonsäureäthylester mit geschm. Paraffin u. Extraktion mit sd. Bzl. oder Lg. Überführung in 4-Chlorchinaldin mit  $POCl_3$  bei 140—150°. Daraus mit gesätt. alkoh.  $NH_3$  bei 190—200° *4-Aminochinaldin*, Nadeln aus W., F. 167—168°. *Jodmethylat*  $C_{11}H_{13}N_2J$ , Nadeln aus W., wird beim Erhitzen dunkel, zers. sich bei ca. 270°. — *4-Acetaminochinaldin*,  $C_{12}H_{12}ON_2$ , aus dem Amin, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Nadeln aus W., F. 176—168° (so im Original). *Jodmethylat*  $C_{13}H_{15}ON_2J$ , durch Umsetzung mit  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol u. Behandlung des Methylsulfats mit KJ. Nadeln aus verd. A., Zers. bei 274—275°. — *4-Dimethylaminochinaldin-jodmethylat*,  $C_{13}H_{17}N_2J$ , durch Erhitzen von 4-Chlorchinaldin mit  $(CH_3)_2NH$  in A. auf 200°, Erhitzen des Rk.-Prod. mit  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol u. Umsetzen

mit KJ. Gelbliche Nadeln aus A., Zers. bei 290—295°. 4-Diäthylaminochinaldinjodmethylat,  $C_{15}H_{21}N_2J$ , analog unter Anwendung von  $(C_2H_5)_2NH$ . Gelbliche Stäbchen aus W., F. 157—159°. — 4- $\beta$ -Diäthylaminoäthylaminochinaldinbisjodmethylat,  $C_{16}H_{20}N_3J_2$  (I), durch Erhitzen von 4-Chlorchinaldin mit  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  u. absol. A. auf 190—200°, Erhitzen mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. Umsetzen mit KJ. Nadeln aus verd. A., Zers. bei 279°. — Darst. der Anilinderiv. nach C. 1929. I. 1827; es ist meist



ca. 6-std. Erhitzen erforderlich; die Ausbeuten sind gering. Styrylderiv. aus den Jodmethylaten u. den entsprechenden Aldehyden in Ggw. von etwas Piperidin bei 140°. Ausbeute 50—60°. Wo nicht anders angegeben, wurde aus A. krystallisiert. 2-p-Dimethylaminoanil-4-aminochinolinjodmethylat,  $C_{10}H_{21}N_1J$ , braune, grünlänzende Prismen 2-p-Dimethylaminoanil-4-acetaminochinolinjodmethylat,  $C_{21}H_{22}ON_1J$ , purpurne Nadeln mit grünem Reflex. 2-p-Dimethylaminoanil-4-diäthylaminoäthylaminochinolinsbisjodmethylat,  $C_{23}H_{29}N_3J_2$ , schokoladebraune Nadeln. 2-p-Dimethylaminoanil-4- $\beta$ -diäthylaminoäthylaminochinolinsbisjodmethylat,  $C_{26}H_{33}N_5J_2$ , bräunlichpurpurne Nadeln. — 2-p-Dimethylaminostyryl-4-aminochinolinjodmethylat,  $C_{20}H_{22}N_3J$ , ziegelrote Prismen. 2-p-Dimethylaminostyryl-4-dimethylaminochinolinjodmethylat,  $C_{22}H_{26}N_3J$ , rote Nadeln. 2-p-Dimethylaminostyryl-4-acetaminochinolinjodmethylat,  $C_{22}H_{24}ON_3J$ , bräunlichpurpurne Nadeln. 2-p-Dimethylaminostyryl-4-diäthylaminochinolinjodmethylat,  $C_{24}H_{30}N_3J$ , rote Nadeln. 2-p-Dimethylaminostyryl-4- $\beta$ -diäthylaminoäthylaminochinolinsbisjodmethylat,  $C_{27}H_{35}N_5J_2$ , rote Nadeln. 2-p-Diäthylaminostyryl-4-dimethylaminochinolinjodmethylat,  $C_{24}H_{30}N_3J$ , rote Nadeln. 2-p-Diäthylaminostyryl-4-diäthylaminoäthylaminochinolinsbisjodmethylat,  $C_{26}H_{34}N_5J_2$ , rote Nadeln mit bronzegrünem Reflex. (Proc. Roy. Soc. London. Ser. B. 113. 293—99. 1/8. 1933.)

OSTERTAG.

C. H. Browning, J. B. Cohen, K. E. Cooper, S. Ellingworth und R. Gulbransen, Die antiseptische und trypanocide Wirkung einiger Benzoylaminochinolinanil- und Styrylverbindungen. (Vgl. vorst. Ref.) Die untersuchten Verbb. enthalten in der 2-Stellung des Chinolinkerns die Gruppen  $CH : N \cdot Ar$  („Anile“) oder  $CH : CH \cdot Ar$  (Styrylverbb.), in der 6-Stellung die Gruppe  $p-H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH$  oder davon durch Alkylierung oder Acylierung abgeleitete Gruppen. Gegen Staphylokokken u. B. coli wirken alle Anile u. ein Teil der Styrylderiv. stark antisept. Einige werden auch in stark verd. Lsgg. durch Proteine gefällt. Ein Vergleich mit den nichtbenzoylierten Analogon ergibt keine Parallelen zwischen Struktur u. antisept. Wrkg. Die durch Protein leicht fällbaren Verbb. geben bei der Injektion lang anhaltende gefärbte Depots in den Geweben. Es besteht Neigung zu Hautnekrosen. Die geringen Giftigkeiten sind wahrscheinlich auf die geringen Mengen zurückzuführen, die in den Kreislauf übergehen. Die Anile wirken trypanocid, bewirken aber keine Heilung. Die Styrylderiv. mit  $(CH_3)_2N$  wirken nicht trypanocid, die andern wirken ziemlich stark u. bewirken teilweise infolge Depotbildg. lang anhaltende Prophylaxe. — 6-p-Nitrobenzaminochinaldin,  $C_{17}H_{13}O_3N_3$ , aus p-Aminochinaldin u. p-Nitrobenzoylchlorid in Eg. Gelbliche Krystalle aus Nitrobenzol, F. 266—267°. Gibt mit Fe-Spänen u. 90%ig. Essigsäure auf dem Wasserbad 6-p-Aminobenzaminochinaldin,  $C_{17}H_{15}ON_3$ , Nadeln oder Tafeln aus verd. A., F. 197—199°. 6-p-Aminobenzaminochinaldinchlormethylat,  $C_{18}H_{15}ON_3Cl$ , aus dem vorigen durch Erhitzen mit  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol u. Fällen mit NaCl in W. oder durch Red. des Acetats der entsprechenden Nitroverb. mit Fe u. Essigsäure u. Fällen mit NaCl. Gelbe Nadeln aus W. — 6-p-Nitrobenzaminochinaldinacetomethylat, aus 6-Aminochinaldinchlormethylat u. p-Nitrobenzoylchlorid in Eg. Tafeln aus 50%ig. A. — 6-p-Dimethylaminobenzaminochinaldinchlormethylat,  $C_{20}H_{22}ON_3Cl$ , aus 6-p-Aminobenzaminochinaldinchlormethylat durch Kochen mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. Sodalslg. u. Fällen mit NaCl. Grünlichgelbe Nadeln aus verd. A. Jodmethylat  $C_{20}H_{22}ON_3J$ , analog beim Fällen mit NaJ. Gelbe mkr. Krystalle aus W. 6-p-Acetaminobenzaminochinaldin,  $C_{19}H_{17}O_2N_2$ , aus der Aminoverb. mit  $(CH_3CO)_2O$  u. Na-Acetat. Nadeln aus A., F. >300°. Chlormethylat, durch Einw. von  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol u. Fällen mit NaCl. — Überführung in die Styrylderiv. durch Einw. des entsprechenden Aldehyds in Ggw. von etwas Piperidin in sd. Methanol. Die Chlormethylate sind teilweise swl. u. werden in diesen Fällen durch Ag-Acetat in sd. Methanol in die Acetomethylate umgewandelt. 2-p-Acetaminostyryl-6-p-aminobenzaminochinolinsacetomethylat,  $C_{29}H_{28}O_4N_4$ , orange Krystalle. 2-p-Dimethylaminostyryl-6-p-aminobenzaminochinolinschlormethylat,  $C_{27}H_{27}ON_4Cl$ , dunkelgrüne Nadeln, l. in W. violett. 2-p-Dimethylaminostyryl-6-p-acetaminobenzamino-

*chinolinchloromethylat*,  $C_{29}H_{29}O_2N_4Cl$ , dunkelrote, schwach grünlänzende Krystalle, l. in W. violettrot. *2-p-Aminostyryl-6-p-acetaminobenzaminochinolinacetomethylat*,  $C_{29}H_{28}O_4N_4$ , rote, grünlänzende Krystalle, l. in W. rot. *2-p-Acetaminostyryl-6-p-dimethylaminobenzaminochinolinchloromethylat*,  $C_{29}H_{29}O_2N_4Cl$ , orangefelbe Krystalle, l. in W. gelb. *Acetomethylat*, orange Krystalle, l. in W. gelborange. — *2-p-Dimethylaminoanil-6-p-acetaminobenzaminochinolinchloromethylat*,  $C_{25}H_{25}O_2N_6Cl$ , aus dem entsprechenden Chinaldin u. p-Nitrosodimethylanilin in verd. A. Nadeln mit kupferfarbigem bis grünem Reflex, l. in W. tiefblau. Analog *2-p-Dimethylaminoanil-6-p-aminobenzaminochinolinchloromethylat*, grüngolden glänzende Krystalle, l. in W. blau. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 113. 300—07. 1/8. 1933. Leeds, Medical School, u. Glasgow, Univ. and Western Infirmary.) OSTERTAG.

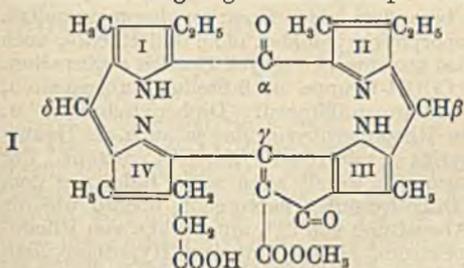
**Hermann Leuchs, Hans Beyer und Helmut Schulte-Overberg, Über Versuche mit Methoxymethylhydroneobrucidin und -strychnidin. Über die Dekahydrierung des Strychnidins (Über Strychnosalkaloide, LXXVI. Mitt.). (LXXV. vgl. C. 1933. II. 1687.)** Die Methyläther der Überschrift sind mit KOH-Methanol aus *Brucidin*- bzw. *Strychnidin*dimehylsulfat von GULLAND, PERKIN u. ROBINSON (C. 1927. II. 1579. 1582) unter Ringöffnung am b-N-Atom u. Verschiebung der Lückenbindung erhalten worden.  $CrO_3$ -Oxydation des *Brucidin*deriv.  $C_{25}H_{31}O_4N_2$  führte wenig glatt zu einem *Perchlorat*  $C_{19}H_{28}O_5N_2 \cdot HClO_4$ , wohl *Methoxymethylhydroneodioxonucidinhydrat*, entstanden durch Abbau des arom. Kerns; katalyt. Hydrierung des  $C_{25}$ -Äthers mit  $PtO_2$  gab den Stoff  $C_{25}H_{30}O_4N_2$ , der bisher nur durch elektrolyt. Red. (GULLAND etc., l. c.) erhalten wurde. Ein vermeintliches *Nitromethoxymethylhydroneobrucidin* erwies sich als das um  $CH_2$  ärmere *N-Methylneobrucidin*nitrat.  $CrO_3$ -Oxydation des sog. *Dioxy-methoxymethylhydroneobrucidins* (Z-Form oder Z-Y-Gemisch) führte zu einem Körper  $C_{19}H_{26}O_5N_2$  (F. 230°), der ohne Methoxyabspaltung entsprechend dem *Dioxonucidin* entstanden sein wird u. wohl *Dioxy-methoxymethylneodihydrodioxonucidin* zu nennen ist; er zeigt Ketonrkk. (*Monoxim, Monosemicarbazone*) u. nimmt nach CLEMMENSEN oder katalyt. nur 2 H-Atome auf, wohl zu einem Stoff mit der Gruppe  $CH(OH) \cdot CO \cdot N(a) \cdot CH_2$ , während die nach der engl. Theorie vorhandenen weiteren Ketogruppen dabei passiv bleiben. Abbau des Ketons mit  $CO \cdot CO \cdot N(a) \cdot CH_2$  mit  $BaO_2$  verlief nicht glatt. —  $KMnO_4$ -Oxydation des *Methoxymethylneodihydrostrychnidins* in Aceton ergab ein einheitliches *Perchlorat*  $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$ ; katalyt. Hydrierung führte, im Gegensatz zum entsprechenden *Brucidin*deriv., rasch über die Aufnahme von 1  $H_2$  hinweg bei 20—60° zur Absorption von 3 weiteren  $H_2$ -Molekülen. Isolierung als *Perchlorat*  $C_{23}H_{38}O_2N_2 \cdot 2 HClO_4$ , daraus die freie Base (F. 120°): *Methoxymethyldekahydrostrychnidin*. — Es stellte sich weiter heraus, daß das *Strychnidin* selbst bei der Hydrierung neben dem beschriebenen *Oktahydrostrychnidin* einen Stoff vom F. 264—265° gibt, der die Formel  $C_{21}H_{31}ON_2$  eines *Dekahydrostrychnidins* hat ( $\alpha = -62^\circ/d$ ) u. einen weiteren der gleichen Formel  $C_{21}H_{31}ON_2$  in geringer Menge mit F. 269—271° u.  $\alpha = +22^\circ/d$ . Das *Diperchlorat* der —-Base war nach Form., Krystallwasser u. Drehung ( $\alpha = +28^\circ/d$ ) verschieden vom Salz der Oktabase mit  $\alpha = +16^\circ/d$ , ebenso differierten die *Dijodmethylate*  $C_{21}H_{34}ON_2 \cdot 2 CH_3J$  u.  $C_{21}H_{32}ON_2 \cdot 2 CH_3J$ . Da die —-Base ein *Monocetylderiv.* (als *Diperchlorat*) mit  $\alpha = +63^\circ$  bildete, ist das fünfte Mol.  $H_2$  wohl zur Hydrierung der Äthergruppe, verwandt worden: (a)  $N \cdot CH_2 \cdot CH-O-CH_2 \cdot CH_2 \rightarrow N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \cdot CH_2-$ , u. nicht zu reduktiver Spaltung am (b)-N-Atom:  $\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} > N \cdot CH_2 \rightarrow \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} > N \cdot H_3C$ , denn das sonst zu erwartende N-Acetylderiv. ließe nur ein *Monoperchlorat* erwarten. Das Gleiche trifft vermutlich auch für die +-Base (269—271°) zu.

**Versuche. (H. Beyer.)** Hydrierung des *Methoxymethylhydroneobrucidins* nach ADAMS in HCl führte schnell zum bisher nur elektrolyt. gewonnenen *Tetrahydroderiv.* (GULLAND etc., l. c.) mit F. 133—135° u.  $[\alpha]_D^{26} = -7,6^\circ/d$  (in A.). — Das sog. *Nitromethoxymethylhydroneobrucidin* (GULLAND etc., l. c.) wurde aus A. umkrystallisiert. Es reagierte neutral, war ll. in W.; F. (110° trocken) 276—278° (Zers.), u. hatte die Formel eines *N-Methylneobrucidin*nitrats  $C_{21}H_{31}O_4N_3$ ; das *Diperchlorat*  $C_{24}H_{32}O_{11}N_2Cl_2$  bildet aus 100 Teilen W. rechtwinklige Prismen u. Tafeln. —  $CrO_3$ -Oxydation des *Methoxymethylhydroneobrucidins* in  $H_2SO_4$  mit 30 Äquivalenten bei 60—80°. Behandeln wie sonst gab in etwa 20%ig. Ausbeute  $C_{19}H_{28}O_5N_2 \cdot HClO_4$  in derben Polyedern, während  $KMnO_4$ -Oxydation (GULLAND etc., l. c.) das *Isomere I (Y)* mit F. 184 bis 186° u.  $[\alpha]_D^{22} = -20,1^\circ/d$  (Krystalle aus A.) u.  $-20,6^\circ/d$  (Krystalle aus W.), beide in

A., lieferte, u. das *Isomere II (Z)*, quadrat. Tafeln u. Blättchen, F. 114–117° (Aufschäumen),  $[\alpha]_D^{21} = +54,90/d$ ;  $+56,30/d$  (in A.). Das Gemisch zeigte  $[\alpha]_D^{22} = +17,10/d$  (A.); die Ausgangsbasis drehte in A.  $-77,60/d$ . — Oxydation des *Dioxymethoxyethyl-dihydroeobrucidins (Z oder Gemisch Y Z)* mit 30 Äquivalent  $\text{CrO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 70–80° u. Aufarbeiten wie sonst, zuletzt Ausziehen mit  $\text{CHCl}_3$  gab 25% rhomb. Tafeln von  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ , F. 228–230° nach Umkrystallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ . Rk. neutral, ll. in W., schwer in A. u. Aceton, swl. in Ä.  $\text{HClO}_4$  scheidet kein Salz ab,  $[\alpha]_D^{22} = +228,60/d$ ,  $+228,30/d$  (1% in W.);  $+198,20/d$ ,  $+198,40/d$  (0,95% in A.). — Mit  $\text{PtO}_2$  nahm der  $\text{C}_{19}$ -Stoff 2 Atome H auf zu  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ , 6-seitige Säulen u. derbe Prismen, F. 227–229°, Misch-F. mit Ausgangsstoff 216–218°. Ll. in W., A., Aceton. Rk. neutral.  $[\alpha]_D^{23} = +99,60/d$ ;  $+97,50/d$  (1,2% in W.). Der gleiche Stoff (Misch-F.) entstand aus dem  $\text{C}_{19}$ -Stoff mit Zinkamalgam-HCl.  $[\alpha]_D^{25} = +94,60/d$ . — *Monoxim*  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus dem  $\text{C}_{19}$ -Stoff mit Hydroxylamin, dann  $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ : Tafeln aus A., l. in A. u. Aceton, F. (schaumig) 268–271°,  $[\alpha]_D^{24} = +2580/d$  (1,2% in W.); entsprechend erhalten das *Monosemicarbazon*  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_5$ , 6-seitige Tafeln aus A., Rk. neutral, ll. in W., Methanol u. Aceton, F. 272–276° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = +2400/d$  (1,3% in W.). — *Methoxyethyl-dihydroeostrychnidin*. I. Oktahydrierung. In verd. HCl wurden mit  $\text{PtO}_2$  rasch 2 H-Äquivalente aufgenommen, die weiteren 6 langsam bei 50–60°.  $\text{HClO}_4$  fällte nach Einengen *Methoxyethyldekahydrostrychnindiperchlorat*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2 \text{HClO}_4$ , Prismen aus W.; mit NaOH fiel die Base  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2$  selbst, Quader u. Tetraeder aus A., F. 119–120°. — II. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton bei  $-10^\circ$  bis  $+10^\circ$ : Verbrauch 8 Äquivalente  $\text{KMnO}_4$ ; Filtrieren von  $\text{MnO}_2$ , Eindampfen u. Aufnehmen in A. u.  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$ , domat. Tafeln u. Quader aus A.: W. = 1:1. Rk. (Lackmus) sauer.  $[\alpha]_D^{25} = -59,10/d$ ,  $-58,50/d$  (0,65% in W.). — Bei der Rk. der *Strychninsäure* mit *Benzoylechlorid* (C. 1928. I. 206. 1931. II. 2615) entsteht kein gemischtes Anhydrid, sondern Prismen des auch aus *Strychnin* u. *Benzoessäure* in A. erhältlichen *Benzoats* vom F. 217–220° (aus Xylol-Pae.), die gelbe Farbe im ersten Fall stammt von Verunreinigungen. — (H. Schulte-Overberg). Hydrierung des *Strychnidins* in verd. HCl mit  $\text{PtO}_2$  bei 50–60° in 5 Stdn. führte zur Aufnahme von 9 Äquivalenten  $\text{H}_2$ ;  $\text{HClO}_4$  fällte Salz (a). Die Mutterlauge zerlegte man bei 0° mit NaOH- $\text{CHCl}_3$ . Dessen Rückstand gab beim Aufnehmen in Aceton (A) Krystalle vom F. 215–245°; mit  $\text{CHCl}_3$  (B) blieben Krystalle vom F. 240–257° ungel. Umfalle aus essigsaurer Lsg. mit  $\text{NH}_3$  gab bei 259–261° schmelzende Krystalle vom *Dekahydrostrychnidin I*. Die Acetonlsg. (A) hinterließ neben Harz einen Stoff, der mit  $\text{HClO}_4$  Perchlorat (b) gab. Apsbeute an (a + b) = 54% der Theorie. Das  $\text{CHCl}_3$ -Filtrat (B) hinterließ ein Gemisch, das mit A. getrennt wurde in zuerst linksdrehende Abscheidungen, weiterhin feine Nadeln von *Dekahydrostrychnidin I*. — *Dekahydrostrychnidin I*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{ON}_2$ , aus A. oder Eg.- $\text{NH}_3$  lanzetten- u. kuchenförmige Krystalle, F. (im Vakuum) 264–265°, im Gemisch mit der Pubsube 240–248°.  $[\alpha]_D^{24} = -62,50/d$  (in  $\text{CHCl}_3$ ); das *Diperchlorat*  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{ON}_2 \cdot 2 \text{HClO}_4$  bildet 6-seitige Prismen u. Tafeln. Zers.-Punkt 285 bis 290°.  $[\alpha]_D^{24} = +27,60/d$ ; *Dijodmethylat*  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{ON}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{J}$ , sargdeckelartige Krystalle, ziemlich l. in W.,  $[\alpha]_D^{24} = +15,30$  (in W.). — *Diperchlorat des O(?)-Acetyl-deriv.*  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2 \text{HClO}_4$  aus der Base mit Acetanhydrid u. Acetat bei 100°, Einengen, dann  $\text{HClO}_4$ -Zusatz, 6-seitige Blätter.  $[\alpha]_D^{20} = +63,40/d$ ;  $+61,50/d$ . — *Dekahydrostrychnidin II*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{ON}_2$ , feine farblose Nadeln aus A. F. 269–271° (im Vakuum).  $[\alpha]_D^{24} = +22,60/d$  (in  $\text{CHCl}_3$ ); das *Diperchlorat* bildet 6-seitige, schiefe Prismen.  $[\alpha]_D^{22} = +21,50/d$ . — *Oktahydrostrychnindijodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ON}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{J}$ , aus der (harzigen) Base mit Methanol- $\text{CH}_3\text{J}$  bei 20°; derbe Prismen aus W., neutral.  $[\alpha]_D^{24} = +11,50$  (in W.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1378–86. 13/9. 1933. Berlin, Univ.) KRÖHN.

**Hans Fischer** und **Josef Riedmair**, *Über Isohäöporphyrin a<sub>6</sub>*. 34. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (33 vgl. C. 1933. II. 1361.) *Isohäöporphyrin a<sub>6</sub>* (früher als Isohäöporphyrin a<sub>5</sub> bezeichnet, vgl. C. 1933. I. 2554) wird aus nativem Phäophorbid a sowie aus Methylphäophorbid a durch HJ-Eg.-Red. bei niedriger Temp. erhalten. Es entsteht nur in geringer Menge aus Phäophorbid SANDOZ, weil hier außerdem noch Phylloerythrin, Neophäöporphyrin a<sub>6</sub> u. Phäöporphyrin a<sub>7</sub> auftreten. Vom Phäöporphyrin a<sub>6</sub> unterscheidet es sich spektral durch deutliche Rotverschiebung sämtlicher Streifen u. die Analysen des durch große Stabilität ausgezeichneten Porphyrins beweisen eindeutig das Vorhandensein von 6 Sauerstoffatomen, sowie einer OCH<sub>3</sub>-Gruppe. HJ-Eg.-Red. der genannten Chlorophyllderiv. im N<sub>2</sub>-Strom führt ausschließlich zu Phäöporphyrin a<sub>5</sub>, während im O<sub>2</sub>-Strom die beste Ausbeute an Iso-a<sub>6</sub> erzielt wird. Damit ist bewiesen, daß letzteres ein sekundäres Prod. ist. Es wird charakterisiert durch

einen gut krystallisierenden *Dimethylester*, dessen F. nur 2° tiefer liegt als der des Phäoporphyrins  $a_5$ , beim Misch-F. aber entscheidende Depression gibt. — Mit  $NH_2OH$  wird sowohl vom Ester, als auch vom freien Porphyrin ein *Dioxim* erhalten, wobei mit 20%ig. HCl wieder das Ausgangsmaterial regeneriert wird. Damit ist bewiesen, daß bei der Oximierung keine sekundäre Veränderung des Porphyrins erfolgt ist. — Das neue Porphyrin ist gegen reduktive Einflüsse relativ stabil, wird aber bei der Oxydation leicht angegriffen u. gleicht hierin den Porphyrinen der b-Reihe. Der Alkoholatabbau ergibt *Phyllo-, Rhodo- u. Pyrroporphyrin*. Daß in Isophäoporphyrin  $a_6$  der für Chlorophyll charakter. isocycl. Ring vorhanden ist, beweist die alkal. Hydrolyse, die zum *Chloroporphyrin*  $e_7$  führt, analog wie beim Phäoporphyrin  $a_5$  Bldg. von Chloroporphyrin  $e_6$  erfolgt. Chloroporphyrin liefert einen *Trimethylester*, der ebenfalls noch die Ketogruppe enthält, da auch hier  $NH_2OH$  Oximverschiebung bewirkt. Mit Pyridinsoda wird wieder Iso- $a_6$  regeneriert. Da die Bldg. des neuen Porphyrins, das den isocycl. Ring enthält, unter sehr milden Bedingungen erfolgt, wird wahrscheinlich gemacht, daß in ihm dasselbe Gerüstsystem wie im Phäoporphyrin  $a_5$  vorliegt, in das noch eine Ketogruppe eingebaut ist. Sie hat mit der im Chlorophyll b kaum etwas zu tun, da hier keine HCN-Anlagerung erfolgt; sie wird deshalb im Ring angenommen entsprechend Formel I. Stellung der Ketogruppe —

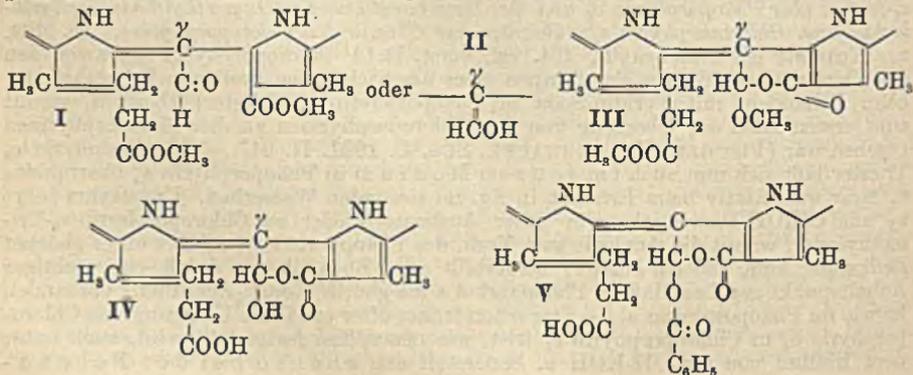


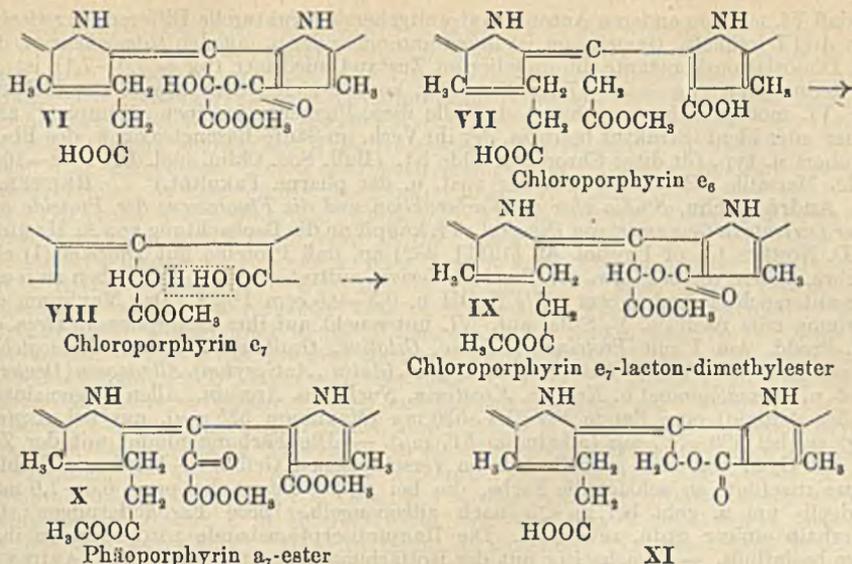
ob in  $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\delta$  — ist noch fraglich. Für eine Konst.-Änderung des isocycl. Ringes gegenüber Phäoporphyrin  $a_5$  spricht die große Stabilität des  $COOCH_3$ -Restes in 10-Stellung, der ja beim Phäoporphyrin  $a_5$  labil gebunden ist. Existenz eines Protophäoporphyrins  $a$  wird verneint, es ist ident. mit Phäoporphyrin  $a_5$ . — Interessanterweise gibt Isophäoporphyrin  $a_6$  eine wohlcharakterisierte *Benzoylverb.* Isophäoporphyrin  $a_6$  ist ein *Monomethylester*, das Benzoylchlorid reagiert mit der Propionsäuregruppe (Prod. ist alkaliunl.) unter Bldg. eines gemischten Anhydrids, ähnlich wie auch Essigsäureanhydrid auf Porphyrine einwirken kann (vgl. FISCHER, HUMMEL u. TREIBS, C. 1929. I. 1691). Richtigkeit der angegebenen Konst.-Auffassung wird auch erwiesen mit der Nichtreaktionsfähigkeit des Diesters von Isophäoporphyrin  $a_6$ . Analoges Verh. gegenüber Benzoylchlorid zeigen auch Phäoporphyrin  $a_5$  u. sein Dimethylester.

**Versuche.** *Isophäoporphyrin*  $a_6$ ,  $C_{35}H_{36}O_6N_4$  ( $C_{35}H_{34}O_6N_4$ ), aus Phäophorbid a durch HJ-Abbau bei Zimmertemp. HCl-Zahl etwa 13 läßt sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Eg. rein erhalten; Spektrum in Pyridin-Ä.: III 571,0; II 596,5; IV 527,2; I 645,5. E. A. 442,1; *Ester*  $C_{36}H_{38}O_6N_4$ , aus Isophäoporphyrin  $a_6$  mit Diazomethan in Pyridin-Ä.; aus Chlf. Prismen, F. 276°. *Dioxim des Esters*  $C_{36}H_{40}O_6N_6$ , aus Pyridin- $CH_3OH$  ziegelrote, kleine Krystalle; Spektrum in Pyridin-Ä. III 552,6; II 575,9—574,6; IV 516,3; I 629,6; E. A. 440,0. (Liebigs Ann. Chem. 505. 87—102. 4/8. 1933. München, Techn. Hochschule.) ORTH.

**Hans Fischer, Josef Heckmaier und Werner Hagert, Über Chloroporphyrin- $e_7$ -lacton, über Phäoporphyrin  $a_7$ , und ihre Decarboxylierung zu Oxymethylrhodoporphyrin-lacton bzw. Chloroporphyrin  $e_5$ . Beiträge zur Chemie der Chloroporphyrine. 35. Mitt. zur Kenntnis des Chlorophylls. (34. vgl. vorst. Ref.)** Chloroporphyrin  $e_6$  ist von den aus Chlorin e erhältlichen Porphyrinen eines der wichtigsten, weil sein Trimethylester beim Behandeln mit Pyridin-Soda in Phäoporphyrin  $a_5$  (Diester) übergeht, womit zum ersten Male der Übergang von den Chloroporphyrinen zu den Phäoporphyrinen gegeben war (FISCHER, MOLDENHAUER, SÜS, C. 1931. II. 247). Chloroporphyrin  $e_6$  Triester läßt sich nun auch in sauren Medium in Phäoporphyrin  $a_5$  überführen, u. zwar quantitativ beim Erhitzen in Eg. im siedenden Wasserbad. Umgekehrt führt  $a_5$  mit  $CH_3OH$ -Diazomethan in guter Ausbeute wieder zu Chloroporphyrin  $e_6$ -Trimethylester, womit die Analogie zum Verh. des Phäophorbid a (es führt unter gleicher Bedingung zum Chlorin e-Ester) hergestellt ist. Ebenfalls ist damit ein wichtiger Anhaltspunkt gegeben, daß im Phäophorbid a die gleiche Konst.-Anordnung vorhanden ist wie im Phäoporphyrin  $a_5$ . — Der schon früher öfter erwähnte Übergang von Chloroporphyrin  $e_6$  in Chloroporphyrin  $e_5$  tritt, wie neuerdings festgestellt wird, auch unter dem Einfluß von  $CH_3OH$ -KOH u. Sauerstoff ein, ebenso bei der Behand-

lung von Chloroporphyrin  $e_4$ -Dimethylester in Jod-Eg., bei Ggw. von Na-Acetat. Letztere Methode ist besonders zum Nachweis geringster Mengen von  $e_4$  geeignet, da bei dieser Rk. die Ausbeute quantitativ ist. Chloroporphyrin  $e_5$  liefert zwei isomere Ester (mit Diazomethan bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). Für ersteren wird Formel I bzw. II vorgeschlagen, womit Oximldg. in Einklang steht, für letzteren Formel III. Für das freie Chloroporphyrin  $e_5$  u. dessen Monomethylester wird entgegen früherer Annahme Formel IV diskutiert. Wegen der nahen (reversiblen) Beziehung zwischen Chloroporphyrin  $e_4$  u.  $e_5$  wurde früher (C. 1933. I. 2554) an der  $\gamma$ -Methingruppe die Existenz einer primären Alkoholgruppe in Erwägung gezogen, wofür die Isolierung einer Benzoylverb. sprach. Diese wird nun erstmals krystallisiert erhalten u. stellt ein *Monobenzoylderiv.* dar, entsprechend Formulierung V. Der Benzoylrest ist am asym.  $\text{C}_{10}$  gebunden; das wird dadurch bewiesen, daß einerseits das freie Chloroporphyrin  $e_5$  Benzoyl aufnimmt u. zwar ein Benzoyl, andererseits Nachmethylierung möglich ist u. ein Monomethylester auftritt. — Im alkal. Medium entspricht das freie Chloroporphyrin  $e_5$  der Formulierung des Diazomethanesters (I), beim Ansäuern bildet sich wieder die Ringform (IV). Das beweist u. a. auch der Übergang des Diazomethanesters in den  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Ester unter Einfluß von  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (vgl. C. 1930. I. 1799). Für die Ringformulierung des freien Chloroporphyrin  $e_5$  spricht ganz besonders das Decarboxylierungsergebnis. Beim trockenen Erhitzen wird immer Pyrroporphyrin gebildet, ohne daß Rhodo-, noch Phylloporphyrin entstehen. Es wird also das gesamte heterocycl. System abgespalten. Die Vers., beim Chloroporphyrin  $e_5$  die  $\text{COOH}$ -Gruppe in 6-Stellung abzuspalten, wobei Formylpyrroporphyrin entstehen müßte, mißlingen. Diphenylschmelze u. 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führen in guter Ausbeute zu Rhodoporphyrin, das ja auch als Hauptmenge bei der Oxydation des Chloroporphyrins  $e_5$  mit 18–20%ig.  $\text{HCl}$  entsteht. Der Diazomethanester entspricht der Formulierung I, womit auch seine Bldg. aus dem Monomethylester im alkal. Medium mit Dimethylsulfat hervorgeht, ebenso wie die schon a. a. O. (C. 1933. I. 2554) erörterte Abspaltung von  $\text{CO}_2$  unter Bldg. von Rhodoporphyrindiester mit chlorinähnlichem Spektrum. Dies führt zur Hypothese, daß zwischen I u. II Gleichgewicht besteht. II entspricht der Konst.-Aufassung der Chlorine mit der  $\text{F}$  zwischen  $\gamma$ -C-Atom u. C-Atom 10 u. erklärt die grüne Farbe in Chlf., während Ä. Umschlag nach Blau-Rot bedingt. Dagegen schlägt die grüne Farbe bei der Oximldg. sofort nach Rot um, weil wahrscheinlich unter dieser Bedingung sich der Zustand entsprechend Formel I entwickelt, d. h. nunmehr der Porphyrinzustand hergestellt ist. — Ähnliche Schwierigkeiten wie bei der  $e_5$ -Formulierung, haben sich auch bei der Formulierung der Chlorophyllderiv. mit 7-Sauerstoffatomen ergeben. Für Phäoporphyrin  $a_7$  war die Formulierung VI diskutiert worden. Die Richtigkeit dieser Konst. wird nun dadurch bewiesen, daß es gelingt, beim Erhitzen mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  innerhalb 20 Min. in 40%ig. Ausbeute Chloroporphyrin  $e_6$  zu gewinnen. — Ein indirekter Beweis für Phäoporphyrin  $a_7$  ergibt sich in folgendem: Oxydation von Chloroporphyrin  $e_6$  mit  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  u.  $\text{HCl}$  führt — neben geringer Bldg. von Phäoporphyrin  $a_7$  u. Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure — zu einem Porphyrin, das seinen Eigg. nach früher (FISCHER u. HAGERT, C. 1933. I. 3946) für isomer mit Phäoporphyrin  $a_7$  gehalten wurde. Da nun durch Anwendung der Jod-Eg.-Methode auf Chloroporphyrin  $e_6$ -Trimethylester in sehr guter Ausbeute der Ester des erwähnten Por-





vgl. auch Formel VI (Phäoporphyrin  $a_7$ )

phyrins entsteht, wie F. u. Misch-F. beweist, kommt dem Ester die Formulierung eines *Lactons des Chloroporphyrin  $e_7$*  zu u. sein Entstehen auf oxydativem Weg in saurem Medium wird durch die Formeln VII—X wiedergegeben. Mit dieser neuen Bildungsweise des Phäoporphyrins  $a_7$  wird demnach eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Konst. desselben gewonnen. IX läßt sich mit 60%ig.  $H_2SO_4$  decarboxylieren u. führt zu einem neuen Porphyrin (XI), das als *Oxymethylrhodoporphyrinlacton* bezeichnet wird. Veresterung mit Diazomethan ergibt einen *Monoester*; HJ-Red. läßt *Chloroporphyrin  $e_4$* , Oxydation *Chloroporphyrin  $e_5$*  entstehen. — Endlich wird auch noch Chlorin  $e_4$  aus Chlorin  $e$  statt durch Decarboxylierung mit Pyridin, durch Erhitzen im Hochvakuum auf 100° erhalten.

Versuche. *Chloroporphyrin  $e_7$ -lacton*,  $C_{35}H_{36}O_6N_4$ , aus Chloroporphyrin  $e_6$  mit  $K_3FeCy_6$  u. Salzsäure aus Ä. blauviolette Nadeln, Spektrum in Ä. III 557,5; II 585,5; IV 518,0; I 633,1; E. A. 441,5; *Ester*  $C_{36}H_{38}O_6N_4$ , mit  $CH_3OH \cdot HCl$  bzw. auch Diazomethan, ebenfalls auch aus Chloroporphyrin  $e_6$ -Triester mit Jod-Eg. erhältlich; F. 284°; *Decarboxylierungsprod. aus  $e_7$ -Lacton*,  $C_{34}H_{36}O_4N_4$ , mit 50%ig.  $H_2SO_4$  auf siedendem Wasserbad; aus Chlf.- $CH_3OH$  oder Chlf.-Aceton Nadeln, F. 254°. (Liebig Ann. Chem. 505. 209—37. 8/9. 1933.) ORTH.

Jean Roche, *Untersuchungen über die physiko-chemischen Eigenschaften der Hämocyanine*. Vf. hatte gefunden, daß die *Hämocyanine* (I) von *Octopus vulgaris* (II) u. *Limulus polyphemus* (III) in ihren Eigg. zu verschiedenen sind, als daß man sie als 2 Vertreter desselben Atmungsfermentes betrachten könnte. — Vf. untersucht I von *Helix pomatia* (IV) u. vergleicht mit II u. III. — Das Löslichkeitsminimum in Funktion vom  $pH$  des I von IV, ganz oder partiell oxydiert, liegt bei  $pH = 5,2$ . — Bei der Neutralisation verhält es sich bei  $pH < 5,2$  wie eine monovalente Base ( $pK = ca. 3,2$ ) u. bei  $pH > 5,2$  wie eine polyvalente Säure. — Die Best. des Pufferungsvermögens bei verschiedenen  $pH$  bestätigt diese Befunde. — Zur Neutralisation verbraucht I von IV pro g  $91 \cdot 10^{-5}$  Mol.  $HCl$  u.  $61 \cdot 10^{-5}$  Mol.  $NaOH$ . Diese Werte sind merklich niedriger als die, die REDFIELD u. MASON (C. 1928. II. 1347) u. REDFIELD, HUMPHREYS u. INGALLS (C. 1929. II. 3233) für I von II bestimmt hatten. Die Neutralisationskurven sind identisch zwischen  $pH = 5,2$  u.  $1,5$  u. im reduzierten u. oxydierten Zustand des Pigments, d. h. im isoelekt. Punkt. Bei  $pH > 5,2$  (6,5 u. 9,5) fallen die Kurven für oxydiertes u. reduziertes I nicht mehr zusammen. — Für die drei Pigmente ergibt sich also: isoelekt. Punkt des I von II  $pH = 4,7$ . (QUAGLIARIELLO, Atti. R. Acad. med. chir. Napoli 14. 1922), u.  $pH = 4,8-5,0$  (ROCHE, Arch. Physique biol. Chim. Physique 7. 207—220. 1930), von III  $pH = 6,0$  (ROCHE, l. c.) u. von IV  $pH = 5,2$ . Weitere Unterschiede liegen in ihren Absorptionsspektren u. in den Neutralisationskurven (REDFIELD, l. c.),

so daß Vf. mit den anderen Autoren auf weitgehende strukturelle Differenzen zwischen den drei I schließt. Gemeinsam ist ihnen untereinander u. mit den Hämoglobinen, daß die Dissoziationskonstante im oxydierten Zustand niedriger ( $pK = 7,0-7,1$ ) ist als im reduzierten ( $pK = 7,6-7,7$ ); diese Eig. kommt sicher dem Eiweiß des Moleküls zu. Vf. möchte daher annehmen, daß alle diese Pigmente zu einen „Komplex“ ähnlicher oder ident. Struktur besitzen, der ihr Verh. im Säure-Basengleichgew. des Blutes reguliert u. typ. für diese Chromoproteide ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 1032—1043. 1932. Marseille. Biochem. Inst. der med. u. der pharm. Fakultät.) REUTER.

**André Roche**, *Studie über die Farbreaktion und die Fluoreszenz der Proteide und ihrer Derivate in Gegenwart von Diacetyl*. Vf. knüpft an die Beobachtung von A. HARDEN u. D. NORRIS (J. of Physiol. 42 [1911]. 332) an, daß Proteine mit Diacetyl (I) eine Farb- u. Fluoreszenz geben; die bei Ggw. von Guanidinderivv. auftreten soll. — Vff. geben zu 5 ccm der untersuchten Lsg. 5 ccm 10% NaOH u. 0,3—0,5 ccm 1% I. Das Maximum der Färbung tritt nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf. Vf. untersucht auf ihre Absorptionsspektren die Rk.-Prodd. von I mit Proteinen (Edestin, Gelatine, Ovalbumin, Casein, Hämoglobin, Hämocyanin), Peptonen (Witte, Roche, Ampho-, Glutin-, Antipepton), Albumosen (Deutero-, Prot- u. Hemialbumose) u. Kreatin, Kreatinin, Nuclein u. Arginin. Allen ist gemeinsam (außer Arginin) eine Bande bei 510—530  $m\mu$  (Maximum 525  $m\mu$ ), nur bei Arginin liegt sie bei 490—527  $m\mu$  (Maximum 517  $m\mu$ ). — Die Färbung nimmt mit der Zeit ab, bei Ggw. von Luft schneller als im verschlossenen Gefäß. — Wird zur Farb- u. Fluoreszenz Säure zugefügt, so schlägt die Farbe, die bei  $pH > 9$  rot ist, bei  $pH = 6,5-7,0$  nach goldgelb um u. geht bei  $pH < 5$  nach zitronengelb. Diese Farbänderungen sind innerhalb einiger Stdn. reversibel. Die Hauptabsorptionsbande wird nicht in ihrer Lage beeinflusst. — Gleichzeitig mit der Rotfärbung tritt auch eine von HARDEN u. NORRIS nicht beachtete Fluoreszenz auf, im Sonnenlicht, besser mit einer Kinolampe, schwächer im Hg-Bogenlicht. Es tritt eine einzige Bande von 540—656  $m\mu$  (Maximum 595  $m\mu$ ) auf. Absorptions- u. Fluoreszenzspektrum sind stark verschieden von denen des reinen I, wo sie im Ultraviolett liegen. — Die Fluoreszenz ist unabhängig vom  $pH$  der Lsgg., nimmt mit der Zeit ab, aber langsamer u. weniger  $O_2$ -empfindlich als die Färbung. Sie tritt bei allen Proteiden, Peptonen u. Albumosen auf, nicht bei den Aminosäuren. Baut man Proteide durch Verdauung ab, (Fibrin mit Pepsin; Wittepepton mit Trypsin oder Papain) so bleibt die Fluoreszenz-Rk. erhalten, die Farb-Rk. nur im ersten Fall, bei Wittepepton ist sie verschwunden. (Verdauungsgrad ist jeweils charakterisiert.) Bei Glycylglycin, Cycloglycylglycin, Cyclo-d,l-alanyl-d,l-alanin, Cyclo-glutaminylglutaminsäure u. Glutaminylglutaminsäure wird starke Fluoreszenz beobachtet. — Vf. nimmt an, daß die Färbung u. die Fluoreszenz voneinander unabhängig entstehen, besonders da erstere durch  $H_2O_2$  weitaus rascher zerstört wird. — Wie HARDEN u. NORRIS schreibt Vf. in Bezug auf die Spezifität der Rk. dem Guanidin die maßgebende Rolle zu, obgleich Guanidin, Methyl- u. Aminoguanidin die Farb-Rk. gar nicht, Guanidinnitrat, -carbonat u. -acetat sie nur zweifelhaft geben, Agmatin reagiert positiv, Ornithin u. Harnstoff negativ. Die Fluoreszenz-Rk. ist wohl der Peptidbindung zuzuschreiben, da Aminosäuren sie nicht geben, wohl aber die Dipeptide (Ketten oder cycl.) u. auch die Verdauungsprodd., besonders da sie mit zunehmendem Abbau (= Erhöhung der Polypeptid-Moll.) intensiver wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 1026—1031. 1932. Physiol. Inst. der Faculté des Sciences, Freiburg (Schweiz) u. Biochem. Lab. der med. Fakultät Marseille.) REUTER.

**J. Loiseleur**, *Über einige Eigenschaften der Proteide in organischen Lösungsmitteln*. Die Löslichkeit der Proteide in organ. Lösungsm., z. B. Fettsäuren, hängt vom Mol.-Gew. der Säuren ab.  $HCOOH$  löst Gelatine (I) u. Casein (II). Eg. löst I, aber nicht II. I ist auch in beliebigen Mischungen von  $HCOOH$  u. Eg. I. Die Lsgg. von I bilden auch bei hoher Konz. keine Gallerten. II ist l. in Gemischen von  $HCOOH$  u. Eg., mit zunehmender Konz. des Eg. steifere Gallerten bildend. Ovalbumin (V) verhält sich wie II. Edestin ist l. in h. Eg. u. in 96%  $HCOOH$ . Gliadin ist l. in k.  $HCOOH$  (5% Lsg.). — Fibrin quillt zwar in  $HCOOH$ , löst sich aber erst nach Zusatz von etwas Pyridin. Ossein (mit HCl entkalkte Knochen) löst sich in  $HCOOH$  erst nach Stdn., in k.  $HCOOH$  nach Zusatz von wenig HCl. — I u. II sind unl. in Propionsäure (III), l. in Milchsäure (IV) u. Brenztraubensäure (VI). Eine Suspension von II in III wird durch etwas IV in Lsg. gebracht. Überhaupt wird durch eine Oxy- oder Oxogruppe im Säuremol. der fallende Einfluß von A. oder Aceton aufgehoben. Andererseits können Fettsäuren, die zur Lsg. von Proteinen nicht geeignet sind, zu Lösungsm. werden, wenn geringe Mengen Phenol oder Anilin oder Aminosäure (Glykokoll, Alanin) zu-

gesetzt werden. (Beispiel: Suspension von II oder V in Eg. wird in Lsg. gebracht.) — In W.-freien organ. Lösungsm. verschwinden die *Kolloideigg.* der Proteine in wss. Lsg., auch schäumen sie kaum. Die Lsgg. der Gelatine gelieren nur bei sehr hohen Konz. Die anderen Proteine gelieren nur beim Gefrieren, verflüssigen sich aber beim „Schmelzen“. Die Lsgg. sind bei allen Konz. opt. klar. Die Fällungsrk. mit Schwermetallen (*Fe, Cr, Pb*) u. mit *Trichloressigsäure, Pikrinsäure* u. *Tannin* sind in W.-freier Lsg. aufgehoben, treten aber nach geringem W.-Zusatz wieder auf. — Wenn die Proteinlsg. in einer einbas. Fettsäure vorliegt, so können *A., Aceton u. Ae.* nur bis zu gewissen Konz. eingeführt werden, bis Fällung auftritt. Dagegen tritt Fällung nicht auf, wenn noch *CH<sub>3</sub>OH* oder *HCOH* zugegen ist. In Lsg. in Oxy- oder Oxfettsäuren dagegen wird durch *A.* oder *Aceton* keine Fällung erzeugt. — In absol. *HCOOH-Lsg.* + etwas *HCl* tritt in der Siedehitze (*W.-Bad*) eine Färbung auf: *I* (schwach violett), *II* (prächtig violett), *V* (violett), *Blutserum* (rotviolett), *Gluten* (braunviolett), *Edestin* (mit wenig *HCl* mauve in der Kälte, mit viel *HCl* violett in der Kälte). — *HNO<sub>3</sub>* reagiert sehr stark mit Protein-*HCOOH-Lsgg.* Bei vorsichtigem Arbeiten (Temp. < 40°) kann man regelrecht nitrieren. „*Nitrosocasein*“ wird danach durch W.-Zusatz in gelben Flocken ausgeschieden, ebenso ein „*Nitrosokeratin*“. — Während Fettsäurelsgg. von Proteinen durch wenig W. zur Flockung gebracht werden, brauchen Lsgg. in *IV* u. *VI* viel W. u. ein Mineralsalz zur Fällung auch bei großer Verdünnung. — Auch andere organ. Solventien sind geeignet: Lsg. von *II* in verd. *Pyridin*. (0,25 g *II* in 2 ccm *Py* + 1 ccm *W.*). — *Glykogen* (*VII*) u. *Gummi arabicum* (*VIII*) (*Polysaccharide*) sind l. in *HCOOH*. Lsg. von *VII* zeigt *Tyndall-Effekt*, der nach W.-Zusatz verschwindet; *VIII* wird durch *A.* ausgefällt. *VII* zeigt nach W.-Zusatz *Kolloideigg.* u. flockt nach ca. 12 Stdn. vollständig aus. Da bekanntlich auch die *Lipoide* in *HCOOH* l. sind, ist in *HCOOH* also ein Medium gegeben, in dem die drei Arten von Bausteinen des Organismus, Proteine, *Polysaccharide* u. *Lipoide* l. sind. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 1088—1100. 1932. Radium-Inst. Pasteur-Lab.) REUTER.

## E. Biochemie.

**Theodor Wagner-Jauregg** und **Helmut Ruska**, *Flavine als biologische Wasserstoffacceptoren*. Läßt man *Flavinlsgg.* mit Hefe, zerkleinertem Muskel oder Organbrei im Vakuum stehen, so findet nach einiger Zeit Entfärbung statt. Die gelbe Farbe kehrt beim Schütteln mit Luft wieder, verschwindet wieder nach Entfernung des Sauerstoffes usw. In biol. Systemen findet eine Hydrierung von Flavinen unter gleichzeitiger Dehydrierung geeigneter Substrate statt. Da die Leukoflavine durch *O<sub>2</sub>* wieder zu Flavinen dehydriert werden, kommt ihnen die Bedeutung biol. Sauerstoffüberträger zu. Vitamin *B<sub>2</sub>* beteiligt sich wahrscheinlich als solches an den Oxydationsvorgängen in der Zelle. Der *Flavin hydrierende Enzymkomplex* ist aus Rinderleber mit *W.* extrahierbar. Durch Zusatz von saurem *Glykokollpuffer* (*pH* = 3,7\*) oder gesätt. *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg.* lassen sich unwirksame Begleitstoffe abtrennen. Auch durch *Dialyse* gelingt Reinigung. Reine *Flavinpräparate* werden durch dialysierte *Enzymlsg.* nicht entfärbt, wohl aber unreine. Es wird der Einfluß verschiedener Substrate auf die Entfärbungszeit der *Flavinenzysysteme* bestimmt. Sie ist am kürzesten bei Ggw. von *Hexosemonophosphorsäure* (*ROBISON-Ester*), dem Substrat des gelben, eisenfreien Oxydationsfermentes von *WARBURG*. Mit *Phosphatpuffer* (*pH* = 7,4) bereitete Hefeextrakte, Hefeautolysate u. Hefepreßsäfte vermögen *Flavine* in Ggw. von *Milchsäure* nicht zu entfärben; mit ungel. Heferückständen tritt dagegen Entfärbung ein. Frische Milch entfärbt nicht, rasch dagegen geronnene, schon ohne Zusatz von *H-Donatoren* (*Bakterien?*). *HCN* hemmt die Hydrierung durch *Leberextrakte* u. geronnene Milch, nicht aber durch *Frischhefesuspension*; *CO* vergiftet nicht. — *Flavine* fungieren in lebendem Gewebe gewissermaßen als „*Methylenblau der Zelle*“. *Ovoflavin* bewirkt keine gesteigerte Sauerstoffaufnahme bei kernlosen *Erythrocyten*. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1298—1302. 13/9. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chemie u. Inst. f. Pathol.) SCHÖN.

**Egon Lorenz**, *Untersuchung der mitogenetischen Strahlung mittels eines photoelektrischen Zählrohres*. Ein photoelektr. Zählrohr, das zwischen 2000 u. 3000 Å eine Empfindlichkeit von 10 Quanten pro qcm u. Sek. besitzt, wurde zur Unters. der mitogenet. Strahlung verschiedener biolog. Präparate benutzt. Um die behaupteten biolog. Wrkgg. hervorzurufen, müßte die mitogenet. Strahlung, wie aus Energiebetrachtungen geschlossen wird; eine Intensität von 100 Quanten pro Sek. besitzen, müßte also leicht

mit der Anordnung nachweisbar sein. Das Zählrohr sprach jedoch innerhalb der statist. Schwankungen mit u. ohne Präparat gleich häufig an, weshalb Vf. die Existenz der mitogenet. Strahlung bezweifelt. (Physic. Rev. [2] 44. 329—30. 15/8. 1933. Harvard Medical School.)

ETZRODT.

[russ.] Aron Franklin Schell, Allgemeine Biologie. Teil II. Moskau-Leningrad: Medgis 1933. (VII, S. 353—672.) 5 Rbl.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

F. P. Mazza, *Studium der Technik der dehydrierenden Enzyme*. Gedrängte Darst. der WIELANDSchen Unterss. über Dehydrierungsvorgänge. (R. Accad. Italia. Fondaz. Alessandro Volta. 1. 27—28. 1933.)

WILLSTAEDT.

Paul Ohlmeyer und Hans Pringsheim, *Über Inulin und die Inulinase*. XIII. Mitt. (XII. Mitt. vgl. C. 1932. II. 860.) Bei der fermentativen Spaltung von reinstem Inulin erhalten Vf. 90—92% der theoret. Fructosemenge kristallisiert. In der Mutterlauge werden 1,5% Glucose gefunden u. die restliche Fructose als Methylphenylosazon isoliert. Die Angaben von WEIDENHAGEN (C. 1933. I. 1457), daß Inulin quantitativ Fructose liefert, scheinen nicht genügend gestützt. Durch Umlagerung von h-Fructose kann die Glucose nicht entstanden sein, da sich die Fermenthydrolyse auch bei  $p_H = 6,0$  durchführen läßt u. Saure- u. Fermentspaltung die gleiche Glucosemenge liefern. Behandelt man Rohrzucker unter den gleichen Bedingungen wie Inulin mit Inulinase, so erhält man ebenfalls die theoret. Glucosemenge. Ob die Glucose in Begleitstoffen oder im Inulin selbst vorliegt, steht noch nicht fest, im letzteren Falle würde sich ein Mol.-Gew. von etwa 11000 errechnen lassen.

Versuche. Inulin wurde nicht durch Ausfrieren (vgl. SCHLUBACH u. KNOOP, C. 1932. II. 3221) gereinigt, sondern durch Stehenlassen der mit Tierkohle gekochten neutralen wss. Lsg. Nach zweimaliger Wiederholung der Operation war es rein u. hatte  $[\alpha]_D^{20} = -40,2^\circ$  ( $c = 1,17$ ). Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, Asche 0,035%. — Spaltung. Nach 48 Stdn. war durch Aspergillusinulinase die theoret. Menge Hexose gebildet. — Best. der Glucose. Inulin wurde bei  $p_H = 3,8$  bzw. 6,0 hydrolysiert u. die Hauptmenge Fructose kristallisiert abgeschieden. Die Mutterlaugen ergaben übereinstimmend nach Drehung, BERTRAND- u. WILLSTÄTTER-Titration 1,5% Glucose. Die Fructose konnte aus der Mutterlauge mit gleichen Ausbeuten (55%) als Methylphenylosazon gefällt werden, wie reine Fructose. — Rohrzuckerspaltung. Sie erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei Inulin u. ergab nach Berücksichtigung der Blindwerte genau stimmende Werte für Fructose u. Glucose. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1292—95. 13/9. 1933. Berlin, Univ.)

ERLBACH.

Aleksander Tychowski, *Über die Nachwirkung der Amylase bei der Verzuckerung von Stärke*. Bei der diastat. Stärkehydrolyse bis zum Grenzwert enthält diese höchstens 66—67% Maltose, der Rest besteht aus Dextrinen verschiedenen Reduktionsvermögens (vgl. C. 1932. I. 1519; POLAK u. TYCHOWSKI, C. 1930. II. 3541). Es wurde untersucht, welche Bedeutung bei der Nachwrkg. der Amylase der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Diastase SYNIEWSKIS (C. 1925. I. 1486) zukommt, inwieweit die in der Lsg. enthaltene Maltose die weitere Hydrolyse beeinflußt, u. welcher Einfluß von den Hefezellen ausgeübt wird. Die „Nachwrkg. der Amylase“ wurde an Gersten- u. Malzamylyase, in der süßen Maische, in der Lsg. des aus der süßen Maische stammenden rohen Dextrins u. in der Lsg. des reduzierenden Grenzdextrins I nach SYNIEWSKI untersucht. Die geringste Rolle kommt bei der „Nachwrkg. der Amylase“ der im erhitzten Malzextrakt enthaltenen  $\beta$ -Diastase zu.  $\alpha$ -Diastase, enthalten im wss., keiner höheren Temp. ausgesetzten Gerstenextrakt, wirkt stärker als  $\beta$ -Diastase; bei der Hydrolyse durch ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Diastase ist die Zunahme der Hydrolyse hauptsächlich auf  $\alpha$ -Diastase zurückzuführen. Die „Nachwrkg. der Amylase“ ist in der Hauptsache dem natürlichen, leicht erwärmten Malzextrakt zuzuschreiben. Die hydrolyt., durch den natürlichen Malzextrakt hervorbrachte Wrkg. kann nicht verglichen werden mit der Wrkg. des Gemisches der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Diastase, dessen Wrkg. sich auf diejenige beschränkt, die jedes der beiden Enzyme für sich zeigt. Im Malz scheinen demnach Faktoren oder „Aktivatoren“ enthalten zu sein, die die Diastasewrkg. aktivieren u. bei einer Temp. von 68° vernichtet werden. Aus den Verss. der Hydrolyse der süßen Maische u. des daraus ausgeschiedenen Dextrins folgt ferner, daß der Stillstand der Hydrolyse der Stärke im Grenzstadium nicht dem Einfluß der gebildeten Maltose, sondern der Natur des Grenzdextrins zugeschrieben werden muß. Durch Ausziehen der Hefezellen mit dest. W. gelingt es, Faktoren zu

extrahieren, die für sich nicht hydrolyt. wirken, aber die Diastase bei der „Nachwrkg. der Malzamyase“ erregen. (Przemysl Chem. 17. 65—74. 1933. Dublany.) SCHÖNFELD.

**Karl Myrbäck und Signe Myrbäck**, *Über Gersten- und Malzamyase*. (Vgl. C. 1933. I. 3323.) Extrahiert man Gerstenmehl mit W., so geht eine gewisse Amylase-menge in Lsg. Weitere Extraktionen mit W. bringen nur noch wenig Enzym in Lsg. Die erste in Lsg. gegangene Menge ist die freie Amylase des Mehls. Bei der Autolyse oder bei Zusatz proteolyt. Enzyme geht bedeutend mehr Amylase in Lsg. Es wird dabei also latente Amylase freigelegt. Zur Charakterisierung einer Gerste durch Enzymbestst. ist die Totalmenge der Amylase natürlich ebenso wichtig wie die freie Amylase. Bei der Mälzung wird alle latente Amylase freigelegt. Vff. sind der Ansicht, daß es sich um eine wirkliche Freilegung von Enzym u. nicht eines Aktivators handelt. Sie bestätigen den Befund von SJÖBERG, daß Amylose bei der Spaltung mit Gerstenamyase einen unspaltbaren Rest von Dihexosan gibt, während sie durch Malzamyase völlig gespalten wird. Durch schnelle u. kurze Erhitzung in Glycerin konnten Vff. Stärkeabbauprod. erhalten, die im Vergleich zur nativen Stärke eine ungewöhnlich hohe Spaltbarkeit durch Malzamyase zeigten. Die Befunde von PRINGSHEIM (C. 1924. I. 491) u. PRONIN (C. 1932. II. 1311) über den Einfluß der Enzymmenge auf die Verzuckerungsgrenze werden bestätigt. Ergebnisse der vergleichenden Amylasebestst. in Braugersten verschiedener Sorten u. Jahre: Die diastat. Kraft (g Maltose nach 30 Min. bei 20°/100 g Gerstentrockengewicht) liegt bei schwed. Braugersten zwischen 50 u. 250. Die Menge der totalen u. freien Amylase schwankt etwas von Jahr zu Jahr, doch so, daß die amylasereichen Sorten immer dieselben sind. Die Behauptung, daß eiweißreiche Gersten enzymreich sind, trifft nicht allgemein zu. Die Unterschiede in Amylasegeh. bleiben bei der Mälzung bestehen. Der Totalgeh. an Amylase steigt während der Mälzung mäßig, der Geh. an freier Amylase wird verdoppelt bis vervierfacht. (Biochem. Z. 258. 158—71. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) WILSTAEDT.

**Ladislav Deutsch**, *Über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Katalase des Blutes*. Unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen wird der Katalasegeh. des Blutes vermehrt, oft nur relativ, meist aber absol. Die Erhöhung der Katalasemenge ist abhängig von der zugeführten Strahlenmenge, dem Orte der Bestrahlung u. der Feldgröße. (Strahlentherapie 48. 114—17. 6/9. 1933. Pécs [Ungarn], Univ., Zentral-Röntgeninst.) FRANK.

**R. Fosse, P. de Graeve und P.-E. Thomas**, *Umwandlung des bei der Permanganatoxydation von Harnsäure zu Allantoinsäure auftretenden Zwischenproduktes in Gegenwart von Sojafermenten und Kaliumcyanid*. Die Beobachtungen der Vff. sprechen nicht dagegen, daß die von SCHULER u. REINDEL (C. 1933. I. 2565) bei der Oxydation von Harnsäure mit Permanganat beobachtete *Oxyacetylendiureincarbonsäure* auch bei der fermentativen Umwandlung der Harnsäure auftritt, u. daß aus diesem Zwischenprod. (entweder chem. oder fermentativ) Allantoin gebildet wird, das durch Allantoinase in Allantoinsäure übergeführt wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 370—74. 31/7. 1933.) HESSE.

## E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**E. K. Nelson**, *Das ätherische Öl und das Harz von Cynomarathrum nuttallii*. Die Wurzeln von *C. nuttallii* A. Gray (= *Peucedanum graveolens* Watson), die von Indianern medicin. verwendet werden, geben bei der Dampfdest. 6% äth. Öl; durch Extraktion der Rückstände mit A. erhält man ca. 15% eines roten Harzes. Das äth. Öl (D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,869,  $\alpha_D^{20} = +22,6^\circ$ ) besteht zu ca. 95% aus *d*- $\beta$ -Pinen, Kp. 164—166°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8654,  $n_D^{20} = 1,4739$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +28,59^\circ$ . Bei der Oxydation des Pinen mit alkal.  $KMnO_4$  entsteht *d*-Nopinsäure, F. 127—127,5° (korr.),  $[\alpha]_D = +17,08^\circ$  in Ä. Die Säure stimmt krystallograph. mit *l*-Nopinsäure aus *l*- $\beta$ -Pinen überein, gibt aber 10° F.-Depression. — Das Harz ist ein Gemisch von neutralen u. sauren Anteilen. Aus den neutralen Anteilen wurde eine unbeständige Verb.  $C_{16}H_{26}O_2$  (Sesquiterpenalkohol?) isoliert (Krystalle, F. 74—76°, wird bei der Acetylierung zers., enthält kein  $OH_2$ ); in den sauren Anteilen findet sich *Angelicasäure* (F. 45—45,5° aus Essigester); beide Verb. liegen nur in geringer Menge vor. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3400—02. Aug. 1933. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

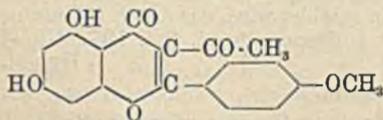
**Leopold Schmid und Ludwig Haschek**, *Der gelbe Dahlienfarbstoff*. Vff. haben (C. 1932. II. 2476) in den Blüten der gelben Dahlien neben *Apigenin* (I) einen isomeren Farbstoff (II) aufgefunden, für den der Name „Dahlia II“ vorgeschlagen wird. Der

*Dimethyläther* von II, dessen Darst. verbessert werden konnte, liefert mit 20%<sub>0</sub>ig. KOH *p*-Methoxyacetophenon (F. 38°). Durch Hochvakuumdest. des Dimethyläthers wurde zwischen 190—195° ein schwach gefärbtes, OCH<sub>3</sub>-haltiges Öl erhalten. Hydrierung von II mit Pd u. Pt verläuft negativ, daher ist Chalkonstruktur ausgeschlossen. Mit Acetanhydrid u. Pyridin entsteht ein *Triacetylderiv.* vom F. 182°. Bei der Verseifung entsteht hieraus ein von II verschiedener Stoff, der nach dem Verh. gegen Alkali u. nach dem Absorptionsspektrum mit I ident. ist. Auch die Spaltung des Dimethyläthers mit konz. HJ liefert I. Der Mischmelzpunkt der Methyläther von I (F. 170—171°) u. II (F. 175,5°) zeigt keine Depression. Bei der Methylierung entsteht also wahrscheinlich aus II direkt ein Deriv. von I. Dimorphismus scheint bei beiden Farbstoffen nicht vorzuliegen, da beim alkal. Abbau von II sonst Phloroglucin gefunden werden müßte.

Versuche. *Darstellung des isomeren Farbstoffs* (II) l. c. Aus 250 Blütenständen wurden 4 g gewonnen. *Kaliabbau*: 0,5 g II mit 30 ccm 20%<sub>0</sub>ig. KOH 2 Stdn. unter Rückfluß, nach Ansäuern mit Ä. extrahieren, Rückstand bei 110° u. 0,4 mm sublimieren. Sublimat in Bzl. lösen; beim Verdunsten erhält man 2 verschiedene Krystallarten, die ausgelesen werden. 1. Weiße Blättchen, F. 83—84°, sehr wenig. 2. Schwach gelbe Krystalle, F. 106—107°, Mischmelzpunkt mit *p*-Oxyacetophenon keine Depression. *Dimethyläther* C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Aus II mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ä. F. 175°. *Abbau*: 0,5 g Dimethyläther mit 200 ccm 15%<sub>0</sub>ig. methylalkoh. KOH 14 Stdn. unter Rückfluß, Methanol im Vakuum unter gleichzeitigem Zutropfen von W. entfernen, mit Ä. extrahieren, mit NaHCO<sub>3</sub> zerlegen. Erhalten wurden Anissäure u. ein Öl, das nach Vakuumdest. erstarrte, F. 37,5—38°, ident. mit *p*-Methoxyacetophenon. *Triacetal* C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Aus II mit Acetanhydrid u. Pyridin bei Zimmertemp. 4 Tage. F. 182°. *Verseifung* mit 10%<sub>0</sub> alkoh. HCl führt zu I, Zers. 345—348°, im Hochvakuum sublimierbar. *Entmethylierung des Dimethyläthers* durch 40 Min. langes Kochen mit HJ (*d* = 1,7) führt ebenfalls zu I, Zers. 343—347°, Mischmelzpunkt 344—348°. (Mh. Chem. 62. 317—22. Aug. 1933. Wien, Univ. II. chem. Labor.)

SCHÖN.

M. Hsieh Yü, *Beitrag zum chemischen Studium der Buddleia*. I. *Biochemische Untersuchung verschiedener Organe von Buddleia*. II. *Untersuchung des Buddleoflavonolids*. Die Einw. von Invertglucosidase u. Emulsin auf alkoh. Extrakte verschiedener Organe von *Buddleia variabilis* wurde untersucht. Es wurde festgestellt: Anwesenheit von Saccharose, ferner ein linksdrehendes, durch Emulsin hydrolysierbares Heterosid, das die Ursache der Schwärzung bei der Autolyse der Organe ist u. ein linksdrehendes, durch Pb-Acetat fallbares Heterosid, durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysierbar, dem Vf. den Namen *Buddleosid* gibt. — Die Blüten, besonders die geschlossenen Blütenknospen, u. auch die Blätter enthalten ein drittes Heterosid, *Buddleoflavonolids*, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, das leicht kristallisiert. Kleine, blaßgelbe Nadeln, F. 274—276° (im MAQUENNE-Block); [α]<sub>D</sub> = -97,35° (in essigsaurer Lsg.), [α]<sub>D</sub> = -101,7° (in Pyridin). Die Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert: 1. Rhamnose (kristallin erhalten), 2. Glucose (als β-Methylglucosid identifiziert), 3. *Buddleoflavonol*: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, gelbe, glänzende Nadeln, F. 265° (im MAQUENNE-Block). Seine alkal. Spaltung ergibt: 1. Phloroglucin, 2. Anissäure, 3. Aceton. Daraus ergibt sich nebenst. Formel. Die Verknüpfungspunkte mit den Zuckerresten sind noch nicht bestimmt. (Bull. Soc. Chim. biol. 15. 482—97. April 1933. Paris, Muséum d'Histoire Naturelle.)



HEIMHOLD.

N. Ghatak und G. P. Pendse, *Chemische Untersuchung der Wurzeln von Thevetia nerifolia*, Juss. Unters. der Samen dieser Pflanze (Apocynaceae) vgl. C. 1933. II. 727. Die zerkleinerten u. luftgetrockneten Wurzeln enthielten 7,5% W. u. 3,7% Asche, keine Alkaloide. 2 kg wurden mit sd. A. erschöpfend extrahiert; aus den erkalteten Lsgg. 14 g eines weißen Nd. (A); durch Einengen zuerst 21 g eines braunen Nd. (B), schließlich ein brauner, unangenehm riechender Sirup (C). — Nd. A lieferte durch Extrahieren mit sd. PAe. u. Einengen einen neuen KW-stoff, welchen Vf. *Theveten* nennen. Zus. C<sub>33</sub>H<sub>86</sub>, aus PAe. weiße, weiche Nadeln, F. 79—80°, wl. in k., l. in h. A., A., Bzl., PAe., Chlf., CCl<sub>4</sub>, unl. in Pyridin, Essigester, Aceton, beständig gegen HNO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bräunlich. Lieferte in sd. CCl<sub>4</sub> mit Br ein *Dibromid*, C<sub>43</sub>H<sub>98</sub>Br<sub>2</sub>, bräunlich-gelbe Krusten, F. 87—88°. — Nd. B wurde mit Ä. von 10° farblos gewaschen. Rückstand war *Theveten*. Die äth. Lsg. hinterließ ein braunes, unangenehm riechendes Prod., aus welchem mit W.-Dampf etwas flüchtiges Öl abdest. werden konnte. Rückstand war ein Wachs. — Sirup C unter 10 mm weiter konz., mit Ä. gewaschen, mit

sd. Chlf. extrahiert. Aus der Chlf.-Lsg. etwas *Thevetin* (vgl. l. c.), aus verd. A. Nadeln, F. 192°. Der in Chlf. unl. Rückstand, welcher reduzierende Eigg. besaß, lieferte, in wss. Lsg. mit Pb-Acetat, Gerbsäure, Baryt u. CO<sub>2</sub> gefällt, schließlich eine Lsg., welche mit konz. HCl grünlichblau Färbung u. beim Erwärmen damit einen braunen, flockigen Nd. gab. Diese Substanz entspricht dem WARDENSCHEN *Thevetinblau*. Der braune Nd., F. >300°, war unl. außer in Pyridin; aus dieser Lsg. mit W. braunschwarzes, amorphes, N-freies Pulver, *Neriifolin* genannt. Es lieferte, mit Zn-Staub, Acetanhydrid u. etwas W. gekocht, verd. u. mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert, aus A. ein mikrokrystallines, weißes Pulver, F. 93°; mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot, mit HNO<sub>3</sub> gelb. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad 2. 259—62. Mai 1933. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. E. Briggs, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Atmung*. XXI. Die Induktionsphasen der Photosynthese und ihre Bedeutung für den Mechanismus des Prozesses. (XX. vgl. C. 1929. II. 2570.) (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 113. 1—41. 1/5. 1933. Cambridge, St. Johns College.) LINSER.

H. Rudolph, *Über die Einwirkung des farbigen Lichtes auf die Entstehung der Chloroplastenfarbstoffe*. Vf. untersucht die Einw. farbigen Lichtes von stets gleichbleibender Intensität, das mittels Rot-, Gelbgrün- u. Blau-Gelatinefilter aus einer 250 W-Osramlampe ausgefiltert wurde, auf die Entstehung von Chloroplastenfarbstoffen in Exemplaren einer reinen Linie der Buschbohne. Die Chloroplastenfarbstoffe wurden im natürlichen Gemisch, ohne vorherige Trennung, im Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS quantitativ bestimmt. Die molaren Extinktionskoeff. von reinem Chlorophyll a u. b u. von Xantophyll u. Carotin in wasserfreiem Äther wurden bestimmt. Ebenso die von Protochlorophyll, jedoch nur in relativem Maß. Die Kurven werden angegeben. In den Blättern etiolierter Pflanzen wurde nur Xantophyll, Protochlorophyll u. Carotin gefunden, nie Chlorophyll. Der Carotingeh. derselben war fast proportional der Blattfläche, der Protochlorophyllgeh. dagegen unabhängig. Bei Belichtung der etiolierten Pflanzen zeigt sich, daß in der ersten Belichtungsstunde die Chlorophyllbildg. rasch ansteigt, dann sich verringert, um in der 4. Stde. wieder anzusteigen. Nach 24 std. Belichtung konnte festgestellt werden, daß im Rot mehr Chlorophyll gebildet wird als im Blau u. da wieder mehr als im Gelbgrün. Das Verhältnis der Carotinbildg. über den Dunkelwert hinaus in den verschiedenen Spektralbereichen betrug: Rot: Blau: Gelbgrün wie 0,0: 1,7: 3,1; jedoch kann auch im Rot eine geringe Carotinneubldg. stattfinden. Das Verhältnis der Xantophyllbildg. betrug: Rot: Blau: Gelbgrün wie 0,0: 0,3: 1; die Protochlorophyllmenge nimmt nach eintretender Belichtung in allen drei Spektralbereichen ab. — Vf. diskutiert die sich aus diesen Verss. ergebenden Folgerungen u. vergleicht die Ergebnisse mit den Anschauungen anderer Forscher (NOACK, SCHARFENAGEL, GODNEW, v. EULER). Es werden zwei Schemata angegeben, nach denen eine Entstehung des Chlorophylls möglich wäre. Danach würden die Carotinoide den Baustoff für das Chlorophyll liefern. Protochlorophyll könnte eventuell die Rolle eines Photosensibilisators spielen. (Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss., Leipzig, math.-phys. Kl. 85. 107—16. 1933.) ORTH.

Harry Hellström und Dagmar Burström, *Über das Komponentenverhältnis des Chlorophylls in chlorophylldefekten Mutanten*. Da für die Best. der Vff. naturgemäß nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, wurde zur Best. des Komponentenverhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b eine opt. Methode benutzt, u. zwar die Best. der Intensität der Absorptionsbanden der beiden Chlorophylle im Rot. *Albina 1*, 2, 3 u. 7 chlorophyllnormal, *Xantha 1*, 2, 3 n., *Alboxantha 1* n. u. defekt haben ein n. Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b, während defekte Xanthasorten fast nur Chlorophyll a enthalten. Bei Gullkorn wurde bei Beleuchtung mit rotem Licht während der Keimung ein n. Verhältnis a: b (2,86) gefunden, während bei Beleuchtung mit blauem Licht dafür ein höherer Wert (8,8) erhalten wird. (Biochem. Z. 258. 221—27. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

Denis Bach, *Mechanismus der antiseptischen Wirkung der Milchsäure für *Bacterium coli**. Bei verschiedenen Milchsäurekonz.,  $\frac{1}{100}$ -n.,  $\frac{1}{63}$ -n.,  $\frac{1}{40}$ -n.,  $\frac{1}{25}$ -n. usw., liegt das Optimum der Entw.-Hemmung von Kolkulturen bei einem anderen pH-Wert, 4,41, 4,53, 4,67, 4,87 usw. Die anschließenden Überlegungen führen zu der Annahme, daß neben den H-Ionen die undissoziierten Milchsäuremoll. auch für die Baktericidie verantwortlich zu machen sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 192. 1680—82.) OPP.

**John Field 2nd und Sally M. Field**, *Über die Kinetik der Monojodacetatvergiftung beim Streptobacterium casei*. Der Kurvenverlauf der Milchsäurebdg. im System: Streptobacterien, Glucose, NaHCO<sub>3</sub>, Zusatz Jodessigsäure, läßt erkennen, daß nicht sämtliche Teile des Gärungsvorgangs durch Jodessigsäure vergiftet werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 733—35. 1932. Stanford Univ., Labor. of Physiol.) OPP.

**John Field und S. M. Field**, *Die Wirkung des Natriummonoiodacetats auf den Stoffwechsel von Streptobacterium casei*. Bei einem Lebewesen, dessen gesamter Stoffwechsel im Grunde genommen nur in der Milchsäurebdg. besteht, sind 0,008% Na-Jodacetat ohne Einfluß auf Umfang u. Geschwindigkeit der Milchsäureproduktion, während bei 0,08% die Hemmung nach 65, bei 0,16% nach 35 Min. eindeutig bemerkbar ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 357—58. 1932. Stanford Univ., Labor. of Phys.) OPP.

**John Field und Edwin S. Peeke**, *Wirkung von Natriummonoiodacetat auf die aerobe und anaerobe Glykolyse im Blut*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Na-Jodacetathemmung der Glykolyse im Hundeb Blut wird durch anaerobe Bedingungen deutlich abgeschwächt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 358—59. 1932.) OPPENHEIMER.

**José Reis und Annita Swenson**, *Hydrolyse des Natriumhippurats durch Bakterien, speziell durch die Streptokokkenarten*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **107**. 647. San Paulo, Biol. Inst.) OPPENHEIMER.

**Artturi Ilmari Virtanen und Manne Nordlund**, *Eine verbesserte Methode zur Gewinnung von Dioxyaceton*. Es wird die Vergärung einer 5—5,5%ig. Lsg. von Glycerin in 3%ig. Hefeextrakt durch den *Acetobacter suboxydans* bei pH = 5,2 u.  $20 \pm 1^{\circ}$  beschrieben (vgl. VIRTANEN u. BARLUND, C. **1926**. I. 3245). Nach 14 Tagen ist die Oxydation beendet; die Lsg. ist saurer geworden (pH = 3). Der Geh. an Dioxyaceton wurde nach FÜRTH u. MARIAN (C. **1926**. I. 2718) bestimmt. Die wesentliche Verbesserung bei der Aufarbeitung gegenüber dem Verf. von BERTRAND (C. **1904**. II. 1291) besteht in der Überführung der gesamten gebildeten Triose in die Bisulfidverb., sorgfältiges Waschen der letzteren mit A., Zerlegung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Krystallisation. Die Ausbeute beträgt 35% (ber. auf Glycerin) an reinem Dioxyaceton, F. 74—75°. (Biochemical J. **27**. 442—44. 1933. Finnland, Helsinki.) BERSIN.

**Karl Myrbäck und Henry Larsson**, *Über die Wirkungsweise des Eulerschen Z-Faktors*. Man hat bisher angenommen, daß Trockenhefe für ihre Gärleistung des Aktivators Z nicht bedarf. Vff. zeigen, daß eine durch Waschen völlig Co-Zymasefreie Apo-Zymase noch reichlich Z enthält. Es ist also möglich, daß auch die Trockenhefen des Aktivators Z bedürfen, jedoch enthalten sie normalerweise auch nach dem Waschen noch genug davon. Mit einer aus einer als R-Hefe bezeichneten Hefensorte hergestellten Trockenhefe gelang es dann Vff., erstmalig eine deutlich aktivierende Wrkg. des Z-Faktors auf Trockenhefe festzustellen. In besonderen Verss. haben sich Vff. davon überzeugt, daß die beobachtete Aktivatorwrkg. weder auf PO<sub>4</sub>''', noch auf Mg-Ionen zurückzuführen ist. — Bei trockener Unterhefe Hb der Vff. liegen die Verhältnisse so, daß es schwierig ist, eine eventuelle Einw. von Z festzustellen. Trockenhefe Hb zeigt in geringer Konz. die Erscheinung der Induktionsperiode. Diese Induktionsperiode läßt sich durch Zusatz von Kochsaft abkürzen, ebenso durch Zusatz von kurz gekochter Gärfl. aus Gärungsansätzen mit großer Konz. an Trockenhefe Hb (bei denen keine Induktion auftritt). Die Wrkg. dieser letzteren Fl. kann nur teilweise der Hexosediphosphorsäure zugeschrieben werden, da aus Candiolin hergestellte Hexosediphosphorsäure ohne Wrkg. ist. Hexosediphosphat u. Co-Zymase zusammen setzen die Länge der Induktionsperiode herab, bei großen Mengen Co-Zymase setzt die Gärung sofort mit voller Geschwindigkeit ein. Die Wrkg. gereinigter Co-Zymase kann durch Zusatz lange gekochten Hefeextrakts, sowie durch gereinigten Z-Faktor erhöht werden. Ob aber die Wrkg. dieser Lsgg. auf einer wirklichen Aktivierung der Gärung oder einer Aufhebung der Induktion beruht, ist noch unentschieden. (Biochem. Z. **258**. 118—33. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

Isaac Evan Wheaton. The effect of salt on microorganisms. Urbana: Univ. of Illinois 1933. (5 S.) pap., —25.

### E<sub>5</sub>, Tierphysiologie.

**H. O. Kleine und H. Paal**, *Die Differenzierung hormonaler Substanzen mittels Reid Huntreaktion, Aschheim-Zondekreaktion und Oestrusreaktion, insbesondere in Ovarialcystenflüssigkeiten*. Hypophysin, Adrenalin u. krystallisiertes Follikulin lösen eine positive REID HUNT-Rk. aus. Eine Aktivierung der Schilddrüse findet durch

diese Substanzen nicht statt. Im Gegensatz zu Hypophysin, Follikulin u. Thyroxin fehlt Adrenalin im sogenannten übertragenen Vers. die Schutzwrgk. Nach mehrstündigem Kochen im O<sub>2</sub>-Strom gibt Hypophysin keine positive REID HUNT-Rk. mehr, hingegen ist nach der gleichen Behandlung die resistenzsteigernde Wrgk. des Follikulins u. eigenartigerweise auch die des Adrenalins erhalten geblieben. Eine größere Anzahl von Cystenfl. wird daraufhin untersucht, ob sie positiven REID HUNT geben oder nicht. (Arch. Gynäkol. 154. 147—60. 21/8. 1933. Heidelberg, Univ.-Frauenklinik., Med. Univ. Poliklin.)

WADEHN.

**Otfried O. Fellner**, *Trennung des männlichen vom weiblichen Sexualhormon*. In sehr einfacher Weise lassen sich Maskulin u. Feminin voneinander trennen, wenn man das diese beiden Hormone enthaltende Gemisch mit konz. Säure behandelt. Das Maskulin löst sich dabei in der Säure, während das Feminin sich nicht oder nur schwer löst. Mit angesäuertem A. läßt sich aus den Organen erheblich mehr Maskulin extrahieren als bei Verwendung von neutralem A. oder Bzl. oder Aceton. (Klin. Wschr. 12. 1374. 2/9. 1933. Wien.)

WADEHN.

**W. Schoeller** und **M. Gehrke**, *Über Hemmungsfaktoren und den Mechanismus der Wirkung gegengeschlechtlicher Sexualhormone auf die Entwicklung der Keimdrüsen*. Die Injektion von weiblichem Sexualhormon (krystallisiertes Progynon) bewirkt bei infantilen männlichen Ratten eine Hemmung der Hodenentw. Diese bleibt bei erwachsenen Tieren aus; Samenblase, Prostata u. Penis zeigen infantiles Aussehen. Diese Einw. des weiblichen Sexualhormons auf männliche Tiere ist früher als antimasculine Wrgk. bezeichnet worden. Injiziert man aber infantile männliche Ratten mit männlichem Sexualhormon, so tritt ebenfalls eine beträchtliche Hemmung der Hodenentw., die sich auch histolog. nachweisen läßt, ein. Die sekundären Geschlechtsmerkmale erfahren in diesem Falle natürlich eine kräftige Förderung. Jedenfalls erscheint es nicht berechtigt, die Einw. des weiblichen Sexualhormons auf die männliche Keimdrüse als eine antagonist. aufzufassen. Auch die Vorstellung MOORES, daß die Prähypophyse je nach dem Stand des Keimdrüsenhormonspiegels durch Einsparung oder Ausschüttung ihres gonadotropen Hormons die Tätigkeit der Keimdrüsen regelt, ist zu berichtigen. Nach HOHLWEG u. JUNKMANN ist die Funktion des Hypophysenvorderlappens ihrerseits abhängig von der Tätigkeit eines nervösen Zentrums im Mittelhirn, des Sexualzentrums. Das Sexualzentrum sendet fördernde oder hemmende Impulse auf nervösem Wege zum Hypophysenvorderlappen je nach dem Absinken oder Ansteigen des Keimdrüsenhormonspiegels im Blut. Daneben besteht auch die Möglichkeit, daß die beschriebenen Wrgk. auch noch auf einem anderen Wege zustandekommen. Es sprechen einige Anzeichen dafür, daß es Stoffe gibt, die bei einer gewissen chem. Verwandtschaft mit den Sexualhormonen doch keine Wrgk. auf die sekundären Geschlechtsmerkmale zu entfalten vermögen, die aber das Sexualzentrum noch beeinflussen. Solche Stoffe müßte man als „Hemmungstoffe“ bezeichnen. (Biochem. Z. 264. 352—56. 14/9. 1933. Berlin, Schering-Kahlbaum A.-G., Hauptlab., Biol. Abt.)

WADEHN.

**C. A. Elden**, *Gewinnungsmethode der vorderlappenhormonähnlichen Substanz aus Schwangerenarn*. Das im Schwangerenarn vorkommende vorderlappensexualhormonähnliche Hormon ist äußerst empfindlich. Beim Einengen des Harns unter vermindertem Druck bei 35° werden 60—70% der Aktivität zerstört; das Ausfällen mit A. oder Ammonsulfat vernichtet 40—75%. Günstig erwies sich folgende Adsorptionsmethode. Der Schwangerenarn wird auf p<sub>H</sub> = 4,2 angesäuert u. mit 2,5 Gewichts-% Weidenholzkohle oder Kaolin versetzt. Das Gemisch bleibt unter gelegentlichem Umrühren 12 Stdn. in der Kälte stehen u. wird dann geschleudert. Die Fällung ist quantitativ in bezug auf das Hormon. Das Zentrifugat wird mit wenig W. gewaschen u. dann mit 0,1-n. NaOH über Nacht im Eisschrank eluiert. Der Rückstand wird abzentrifugiert, da Filtration Verluste bringt. — Aus der so erhaltenen neutralisierten Lsg. ist das Hormon durch A. u. Ammonsulfat nicht mehr fällbar, auch dann nicht, wenn der p<sub>H</sub> der Lsg. bis auf 1 gesteigert wird. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß bei der Ausfällung des Hormons aus Harn mit Hilfe von A. u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Hormon durch ausfallende Begleitstoffe in den Nd. mitgerissen wird. Die erhaltenen Präparate geben negative Biuret- u. MILLON-Rkk. (J. biol. Chemistry 101. 1—9. Juni 1933. Rochester, New York, Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Obst. and Gynec.)

WADEHN.

**F. G. Dietel**, *Untersuchungen über das Melanophorenhormon*. III. (II. vgl. C. 1933. II. 1538.) Es werden die Gründe experimentell erhärtet, aus denen sich

ergibt, daß das Melanophorenhormon mit keinem der aus dem Hinterlappen der Hypophyse erhaltenen Wirkstoffe ident. ist. Das Melanophorenhormon ist schwerer l. in Butylalkohol u. leichter l. in A. als die anderen Komponenten; es ist fällbar durch Aceton. Durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Lauge ist es von dem uterus-, blutdruck- u. darmwirksamen Faktor verschieden; es hat eine schlechtere Diffusionsfähigkeit gegenüber Kolloidumfiltern als die genannten Faktoren u. der antidiuret. Faktor u. ist schwerer adsorbierbar als dieser. Die Wrkg. des Melanophorenhormons scheint beim Kaltblüter ausschließlich auf die Expansionswrkg. der Melanophoren beschränkt zu sein. Im Warmblüterorganismus dürfte das Melanophorenhormon als das Prod. eines in der Entw. rudimentär übrig gebliebenen Zellkomplexes, dem keine spezielle Aufgabe zukommt, zu werten sein. (Klin. Wschr. 12. 1358—64. 2/9. 1933. Heidelberg, Univ.-Frauenklinik.)

WADEHN.

**Samuel R. M. Reynolds**, *Über die Einwirkung bestimmter Calciumsalze auf den ruhenden und den rhythmisch sich kontrahierenden Uterus und Beobachtung über die Wirkung von Hypophysenhinterlappensextrakten.* Ca-Gluconat u. CaCl<sub>2</sub> hatten in äquivalenter Ca-Konz. dieselbe Wrkg. Beim rhythm. sich kontrahierenden Uterus des mit Thecol behandelteten kastrierten Kaninchens bewirkt die Injektion von Ca-Salz das Auftreten einer Dauerkontraktion; beim „ruhenden“ Uterus des kastrierten Kaninchens tritt diese Wrkg. nicht auf. Die Latenzperiode für das Eintreten der Kontraktion erscheint vor allem abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Injektion des Ca-Salzes ausgeführt wird. Auch die Kontraktionsdauer ist weniger abhängig von der verabfolgten Dosis, als von der Geschwindigkeit, mit der diese appliziert wird. Pitressin hemmt die Dauerkontraktion nach Ca u. die rhythm. Kontraktionen u. macht das Uterusröhr vorübergehend unempfindlich gegen Ca u. Oxytoein. (Amer. J. Physiol. 105. 358—65. 1/8. 1933. Cleveland, Western Res. Univ., School of Med., Dep. of Phys.) WAD.

**Ernst Rüegg**, *Über Adrenalinwirkung an der Hundeleber.* Nach intraarterieller Injektion von Adrenalin wurden an der nach STAUB in situ durchströmten Hundeleber eine Abnahme des Ausflusses u. ein Anstieg des Arteriendruckes festgestellt. Gelegentlich wurde eine Widerstandsverminderung in der Pfortader unter Vermehrung des Ausflusses beobachtet. Die Adrenalininjektion in die Pfortader konnte zwei verschiedene Wrkgg. erzielen: entweder nahm der Pfortaderdruck zu u. der Ausfluß sank oder der Pfortaderdruck nahm ab u. der Ausfluß stieg, während die Leber schrumpfte. Die Gründe dieser Erscheinungen werden besprochen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 716—32. 5/9. 1933. Heidelberg, Univ., Pharmacol. Inst. u. Basel, Pharmacol. Inst.)

WADEHN.

**M. N. Achutin**, *Zur Frage der Empfindlichkeit des Darmes verschiedener Tiere gegen Adrenalin.* Am empfindlichsten erwies sich der Meerschweinchendarm gegen Adrenalin (1:800 Millionen u. darüber), der Katzendarm war etwas weniger empfindlich, noch unempfindlicher war der Kaninchendarm (1:150 Millionen). Der Kaninchendarm gibt aber gleichmäßigere Kontraktionen als die Därme der erst genannten Tierarten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 668—71. 5/9. 1933. Leningrad, Militärmediz. Akad., Pharmakolog. Labor.)

WADEHN.

**J. F. Herrick, Hiram E. Essex, Frank C. Mann und Edward J. Baldes**, *Die Einwirkung der Verfütterung von getrockneter Schilddrüse auf den Blutstrom in der Femoralarterie des Hundes.* Nach Eintritt der bekannten physiolog. Erscheinungen nach Schilddrüsenverfütterung erhöht sich die in der Zeiteinheit durch die Femoralis strömende Blutmenge um 200—300%. (Amer. J. Physiol. 105. 434—35. 1/8. 1933. Rochester, Minnesota, Mayo Clin., Div. of Physic and Biophysic Res. and Inst. of Exp. Med.)

WADEHN.

**Walter Freund**, *Zu meiner Mitteilung über die Thyroxinbehandlung der Hypertonie.* (Vgl. C. 1933. II. 1383.) Thyroxin-ROCHE hat sich weiterhin bei gewissen Fällen von Hypertonie als brauchbar erwiesen. (Therap. d. Gegenwart 74. 431. Sept. 1933. Bad Reinerz i. Schl.)

FRANK.

**S. Liebe**, *Die Wirkung des Jodions auf die peripheren Gefäße.* Das LÄWEN-TRENDELENBURGSche Gefäßpräparat vom Sommerfrosch reagiert mit deutlicher Gefäßerweiterung auf NaJ bei einer Verdünnung 1:65. Diese Wrkg. nimmt mit sinkender Konz. ab u. wird bei einer Verdünnung 1:700 etwa Null. Bei Verdünnungen 1:1000—1:200000 werden geringe Verengerungen erhalten u. erst bei 1:2 Millionen erfolgt plötzlich wieder Erweiterung, die noch stärker ist als bei 1:65. Nach Mitte Oktober reagiert das genannte Präparat nicht mehr mit Gefäßerweiterung auf die Zuführung der NaJ-Lsg. — Am Splanchnikuspräparat nach FRÖHLICH, bei dem die Nebennieren

ebenfalls durchspült werden, ergibt NaJ die beschriebene Erweiterung der Gefäße auch beim Winterfrosch. Die Vasokonstriktion durch Adrenalin wird durch NaJ hemmend beeinflusst. — Am Meerschweinchenpräparat tritt auf NaJ eine Gefäßveränderung nicht ein; hingegen wird am isolierten Katzenbein durch ganz hohe Konz. u. durch Verdünnungen 1:2 Millionen eine Beschleunigung der Durchströmung erreicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 426—38. 1933. Halle a. S., Univ., Pharmacol. Inst.)

WADEHN.

**Frank P. Underhill** und **Thomas C. Jaleski**, *Der Calcium- und Kaliumgehalt der Organe beim Hund nach Thyreoiparathyreoidektomie*. Der Ca- u. K-Geh. der Muskulatur u. der Organe beim Hunde ist sehr großen Schwankungen unterworfen. Bei Hunden, deren Schilddrüsen u. Nebenschilddrüsen entfernt worden waren, lagen die für Ca u. K erhaltenen Werte innerhalb des n. Streuungsbereiches. Bei der parathyreoipriven Tetanie war Ca im Serum vermindert, K aber n. (J. biol. Chemistry 101. 11—14. Juni 1933. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Toxicology.)

WADEHN.

**B. Sjollema** und **L. Seekles**, *Die neuromuskuläre Reizbarkeit in Beziehung zur Biochemie der Minerale*. III. Mitteilung. *Die minerale Zusammensetzung von Blutserum und Muskelpressaft bzw. deren Ultrafiltraten im Zusammenhang mit der neuromuskulären Reizbarkeit. Der Einfluß der Parathyreoidektomie auf das Ca/Mg-Verhältnis des Blutserums*. (II. vgl. C. 1933. II. 1204.) Bei n. Fütterung (Kaninchen) bzw. solcher mit abweichendem K/Na- Verhältnis (wenig Na, viel K) wurden nur geringe Differenzen des Mineralgeh. des Blutserums gefunden. Der Gesamt-Ca-Geh. des Blutserums war bei anormaler Ca/P-Fütterung u. bei anormaler Ca/P- u. Na/K-Fütterung um 20 bis > 30% erniedrigt (Tetanie), im letzteren Falle nahm auch der Mg-Geh. bis 40% ab; die anorgan. P-Werte zeigten einen deutlichen Anstieg. Bei parathyreoipriven Tetanie (Hund) waren die Ca/Mg- u. Ca/P-Quotienten herabgesetzt, bei Grastetanie (Rind) war ersterer stark erhöht, letzterer nur ausnahmsweise erniedrigt. Die Kaninchen zeigten daher eine Analogie mit den parathyreoipriven Hunden. Im Muskelpressaft nahm der Gesamt-Ca-Geh. bei anormalem Ca/P- (u. Na/K-) Verhältnis im Futter bis um das 2—3-fache zu. Die Änderungen des ultrafiltrablen Anteils waren nicht deutlich. Es zeigte sich, daß die neuromuskuläre Reizbarkeit in einer anderen Weise mit der mineralen Zus. des Blutserums als mit demjenigen des Muskelsaftes zusammenhängt. Der Überschuß an anorgan., bas. bzw. sauren Elementen im Futter übte nicht an erster Stelle einen Einfluß auf die Reizbarkeit aus. Im Blutserum u. dessen Ultrafiltrat zeigt der Basenüberschuß keinerlei Beziehung zur Reizbarkeit u. ebenso wenig zum Basen- (Säure-) Überschuß des Futters. (Biochem. Z. 264. 316—33. 14/9. 1933. Utrecht, Univ., Labor. med. Veterinärchemie.)

SCHWAIBOLD.

**E. Hammarsten**, **E. Jorpes** und **G. Ägren**, *Versuche zur Reinigung von Sekretin*. IV. (III. vgl. G. ÄGREN u. O. WILANDER, C. 1933. I. 2967.) Größere Mengen hochakt., elektrodialysierbares Rohsekretin lassen sich folgendermaßen gewinnen: Verwendet wurde Schweinedarm u. zwar nur die ersten beiden Meter vom Pylorus ab. Sofort nach dem Schlachten den Darm umkehren, mit W. waschen u.  $\frac{1}{2}$  Stde. in  $\frac{1}{20}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kräftig schütteln. Es wurden 80 m Darm in zwei 20 l-Glasflaschen, die um ihre horizontale Achse rotierten, auf einmal in Arbeit genommen. Die entstehende weißliche kolloidale Fl. bleibt über Nacht bei 0° stehen, dann dekantieren u. Bodensatz abschleudern. 5 l des Extraktes enthielten 50 000—75 000 Einheiten. Bei 0° tritt innerhalb einer Woche kein Aktivitätsverlust ein, bei Zimmertemp. ist in 4 Tagen die Aktivität völlig vernichtet. Den Auszug pro l mit 150 ccm 10%ig. HgSO<sub>4</sub> (5 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) versetzen u. mit starker Natronlauge unter kräftigem Rühren auf schwach kongosauer abstumpfen. Fällung absaugen, abpressen, mit 80%ig. A. waschen u. in 80%ig. A. (6 l auf die Fällung aus 20 l Extrakt) aufschwemmen. In die Mischung 12 Stdn. lang H<sub>2</sub>S einleiten, filtrieren, H<sub>2</sub>S im Luftstrom entfernen u. Lsg. rasch im Hochvakuum bei 10° auf 250 ccm einengen. Es scheidet sich freier S ab. Mischung direkt mit gesätt. Pikrinsäurelsg. im Überschuß versetzen. Ist die Mutterlauge nicht sofort klar, dann Zusatz von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 12 Stdn. bei 0° dekantieren, Fällung abschleudern u. mit angesäuertem A. mehrfach ausziehen. Es wurden zur Extraktion 160 ccm absol. A. + 40 ccm 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> benutzt. Die Fällung geht sehr langsam in Lsg., etwas gelbe unwirksame Substanz bleibt ungel. Zur braunen, klaren Lsg. 10 Vol. Aceton geben; nach 12-std. Stehen bei 0° absaugen u. mit Aceton u. Ä. waschen, im Vakuum trocknen. Der rein weiße Rückstand betrug aus 5 l ursprünglichem Auszug etwa 2,29 g; 0,03 mg davon enthielten 1 Einheit. Die Ausbeute an akt. Substanz

war also quantitativ. Die Haltbarkeit des Pulvers ist eine gute. Die Aktivität wird durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure (20 g in 100 cem Lsg.) über 3 Tage bei Zimmertemp. nicht geschwächt. Das Pulver enthält 2—3% Salze. (Biochem. Z. 264. 272—74. 14/9. 1933. Stockholm, Karol. Inst., Mediz.-chem. Abt.) WADEHN.

**E. Hammarsten, G. Ågren, H. Hammarsten und O. Wilander, Versuche zur Reinigung von Sekretin.** V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Das in oben beschriebener Weise gewonnene Rohsekretin wurde in geeigneter Weise durch Elektrodialyse durch Pergamentmembran weiter gereinigt. Die Temp. der Mittelkammer wurde zwischen +1 u. +15° einreguliert; in die Außenräume floß ein langsamer Wasserstrom von 0°. Die Stromstärke wurde im Anfang der Dialyse bei 0,15 Amp. gehalten. Bei einer Konz. von 1/10 Rohsekretin wurden 0,02 Amp. (Wasserwert des App.) in etwa 3 Stdn. erreicht, in dieser Zeit sammelten sich 1½—2 l Kathodenfl. im Auffanggefäß an. Da das Sekretinsulfat sich als zersetzlich erwies, wurde in das Auffanggefäß 3 g Salicylsäure (0,3 g Rohsekretin im Mittelgefäß) bei Beginn der Dialyse eingelegt. Das Sekretinsalicylat ist ll. in W., wurde aber während der Dialyse u. des nachfolgenden Eindunstens auf die überschüssige Salicylsäure adsorbiert. — Die Kathodenfl. mit ungel. Salicylsäure schnell im Hochvakuum bei 15° eindampfen, z. B. 8 l Kathodenfl. auf 20 cem Endfl. einengen, Fällung absaugen, mit wenig W. waschen u. im Hochvakuum trocknen. Ausbeute an akt. Substanz etwa 79%. Zur weiteren Reinigung das trockene Salicylsäurepulver in absol. A. zu gesätt. Lsg. aufnehmen, von unl. Bestandteilen befreien u. mit mehreren Voll. Ä. versetzen. Das ausfallende Salicylat im Vakuum trocknen. Es läßt sich durch einfache Umsetzung in wss. Lsg. mit entsprechenden Säuren leicht das Phosphat, Taurocholat, Citrat, Oxalat usw. des Sekretins gewinnen. Diese Verbb. sind ll. in W. Swl. in W. u. absol. A. sind das Pikrat u. Pikronolat, wenn Neutralsalze nicht zugegen sind; das Pikronolat ist ll. in 60—70%ig. A. Die Lichtabsorption des Phosphats im Ultraviolet war dem der Gelatine sehr ähnlich; sie wird durch Zerstörung des größten Teils der biolog. Aktivität durch Erhitzen bei alkal. Rk. nicht merkbar verändert. Zur Herst. des Pikronolates wurde das Phosphat in wenig W. gel. u. mit gesätt. wss. Pikronolonsäurelsg. zur maximalen Fällung versetzt. Nach 12-std. Stehen bei 0° die gelbe Fällung abzentrifugieren u. mit k. W. 3-mal waschen. Das Pikronolat in 60%ig. A. bei Zimmertemp. auflösen, etwas schwach akt. Substanz bleibt ungel., u. Lsg. im Vakuum zur Vertreibung des A. eindampfen; nach 12-std. Stehen bei 0° Auflösung u. Ausfällung noch zweimal wiederholen. Eine Einheit ist in 0,006 mg der letzten Fällung enthalten. Es gelang, durch Umlösen aus sorgfältig gereinigtem, wasserfreiem Pyridin das Pikronolat zu krystallisieren. Das Pyridin wurde 10 Tage lang mit Bariumoxyd getrocknet u. unmittelbar vor Gebrauch unter Luftabschluß im Vakuum über BaO abdest. Das im Hochvakuum getrocknete Sekretinpikronolat portionsweise mit Pyridin versetzen, 1 Stde. unter Luftabschluß schütteln, die Pyridinlsg. klar abzentrifugieren u. im Hochvakuum auf ein kleines Vol. eindampfen. Nach 12 Stdn. Stehen bei 0° Mutterlauge abschleudern u. den Rückstand mit stark gekühltem (feste Kohlensäure in Aceton) Pyridin zweimal waschen u. dann im Hochvakuum vom Pyridin befreien. Dieser aus kleinen Krystallen bestehende Rückstand wurde noch zweimal aus Pyridin umgel., wobei bei den Ausschüttelungen des Pikronolates mit Pyridin stets ungel. Teile mit geringerer biolog. Wirksamkeit nicht in Lsg. gingen. Beim besten Präparat entsprach 1 Einheit 0,0042 mg; es bestand aus größeren Krystallen. — Das Mol.-Gew. wurde am Phosphat mit Hilfe der Ultrazentrifuge zu 5000 festgestellt. Es erwies sich dabei die Einheitlichkeit des Präparates. Die Analyse ergab: 46,08% C; 6,93% H; 14,39—14,93% N; 0,68—0,88% S. Biuretreakt. stark positiv, Diacetylreakt. positiv, Millon, Ninhydrin (4,6 mg/ccm) negativ. Aromat. Aminosäuren sind also wahrscheinlich nicht vorhanden, dagegen wohl Arginin; die Schwefelanalyse deutet auf 1 Atom S pro Mol. hin. — Pepsin spaltet in 5 Stdn. etwa 1/5 sämtlicher Peptidbindungen (unter der Annahme von 25 derartigen Bindungen im Sekretinmol.). Aktivierter Pankreasextrakt spaltete die Hälfte der Bindungen in 2—2,5 Stdn. Aminopeptidasen griffen nicht an. — Das Verh. gegenüber Permutit u. Säuren u. bei der Elektrodialyse sprechen für vorwiegend bas. Eigg. des Sekretins. (Biochem. Z. 264. 275—84. 14/9. 1933. Stockholm, Karol. Inst., Med.-chem. Abt.) WADEHN.

**P. Dodel und P. Febvre, Die Mineralbestandteile des Blutserum von Vipera Aspis und das Überleben ihrer isolierten Organe.** Nachgewiesen wurden im Vipernserum Na, K, Ca. Auf Grund der quantitativen Ergebnisse Angabe eines Rezepts für eine Salzlsg., die NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> u. Glucose enthält, zur Lebenderhaltung von

Streifen der willkürlichen bzw. glatten Muskulatur. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 272—74. 1932. Clermont-Ferrand. Ecole de Med. Labor. de Physiol.) OPPENHEIMER.

**Wilhelm Dyes**, *Ein wichtiges Problem der Eiweiß-, Fett- und Fermentchemie bei der Bekämpfung der Volkskrankheit Diabetes*. Aufforderung an Fett-, Eiweiß- u. Fermentchemiker, zu den Thesen von RAGNAR BERG Stellung zu nehmen: 1. Acetonkörper entstehen aus Eiweiß; Diabetiker sterben an fehlerhaftem Eiweißstoffwechsel. 2. Acetonkörperbildung aus Fetten bzw. Fettsäuren ist ausgeschlossen. 3. Entstehung von  $\beta$ -oxydierter Substanz setzt die Oxydation einer verzweigten C-Kette oder einer in  $\beta$ -Stellung substituierten Kette voraus, deren Substituenten leicht durch Hydroxyl ersetzt werden können. (Chemiker-Ztg. 57. 133. 1933.) OPPENHEIMER.

**U. S. von Euler**, *Stimulierende Wirkung von Dinitro- $\alpha$ -naphthol, Methylenblau und verwandten Substanzen auf den Atmungswechsel in vivo und in vitro*. (Vgl. C. 1932. II. 2672.) *Dinitro- $\alpha$ -naphthol* wirkt ebenso wie bei n. Hunden, Katzen u. Tauben, auch bei Tauben, denen die Nebennieren bis auf einen kleinen Rest entfernt sind, temperatursteigernd. Intravenös oder intraperitoneal verabreichtes Dinitronaphthol (0,02 g/kg) steigert bei n. Tauben den Sauerstoffverbrauch bis zu 280%, bei der isolierten u. durchströmten Hundepfote (0,026 g Dinitronaphthol/kg) bis zu 330%. Die Muskelstarre setzt bei diesen Pfoten rascher ein als bei n. Auf den Stoffwechsel des Hundeserums wirkt die Naphtholverb. nicht ein, eine Methämoglobinbildung findet nicht statt. Der Stoffwechsel isolierter n. Hundepfoten wird durch  $1/900$ -m. KCN-Lsgg. vollständig gehemmt. Die den Stoffwechsel stimulierende Wrkg. des Dinitronaphthols wird durch  $1/1200$ -m. KCN-Lsgg. aufgehoben.  $\alpha$ -Naphtholdosen von 0,02 g/kg sind bei Tauben auf die Temp. unwirksam, Dosen von 0,03 bis 0,04 g/kg wirken schwach erhöhend. *Methylenblau* (0,03 g/kg) u. ebenso *Thionin* erhöhen unter gleichzeitiger Vasodilatation bei der isolierten Hundepfote beträchtlich den Sauerstoffverbrauch. Bei Anwesenheit von Methylenblau reduzieren zwar  $1/170$ -m. KCN-Lsgg. den Stoffwechsel der Hundepfote beträchtlich, können ihn aber nicht vollständig hemmen. Die Stoffwechselsteigerung durch Thionin wird durch KCN unterbunden. Methylenblau steigert auch den Stoffwechsel von isolierten Hunde- u. Ochsenieren stark. Diese Wrkg. kann durch KCN teilweise aufgehoben werden. *Toluylenblau*, *Bindschedlers-* u. *Malachitgrün* (0,0065—0,03 g/kg) wirken nicht auf den Stoffwechsel, sind aber starke Vasokonstriktoren. Der durch Methylenblau stimulierte Stoffwechsel venösen Hundeserums wird nicht durch KCN-Lsgg. ( $1/1000$ — $1/30$ -m.) gehemmt; im Gegenteil bei  $1/300$ -m. KCN-Lsgg. kann sogar hierbei eine kleine Erhöhung der stimulierenden Methylenblauwrkg. beobachtet werden. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 43. 67—85. 1932. Gaud, Lab. Pharmacodyn. et de Thérapie de l'Univ.) MAHN.

**Vincent du Vigneaud, Helen M. Dyer und J. Harmon**, *Die wachstumsfördernden Eigenschaften von Homocystin bei Zugabe zu cystinärmer Nahrung und der Strukturbeziehung für Homocystin*. Nach der Isolierung des nächsthöheren Cystin homologen Homocystin durch Zers. von Methionin mit  $H_2SO_4$  (BUTZ, DU VIGNEAUD, C. 1933. I. 2804) war es von Interesse, den Einfluß dieses Disulfides auf das Wachstum zu untersuchen. Der endgültige Strukturnachweis, der noch ausstand, wird jetzt durch Rückverwandlung in Methionin geliefert. Homocystin kann durch Red. mit metall. Na in fl.  $NH_3$  in Homocystein übergeführt werden, das bei Methylierung mit Methyljodid Methionin gibt. Homocystin vermag wie Cystin u. Methionin das Wachstum von Ratten zu fördern. Es wird der Zusammenhang zwischen Methionin u. Homocystin im Organismus diskutiert. Vielleicht ist im Stoffwechsel eine Entmethylierung möglich. In diesem Zusammenhang ist es besonders auffallend, daß andere Disulfide (Dithioglykolsäure,  $\beta$ -Dithiopropionsäure, u.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dithiopropionsäure) keine wachstumsfördernde Wrkg. ausüben können. Wünschenswert erscheint die Unters. der opt. Isomeren von Homocystin, die in Aussicht gestellt wird. (J. biol. Chemistry 101. 719—26. Aug. 1933. Washington, George Washington Univ., Department of Biochemistry, School of Medicine.) SCHÖBERL.

**George Wald**, *Vitamin A in der Retina*. In den entsprechenden Geweben verschiedener Tierarten wurde Vitamin A festgestellt. Aus Rinderretina wurde ein Extrakt hergestellt, der etwa 0,2% Vitamin A enthält. Avitaminot. Ratten wurden durch 1 mg tägliche Zulage des Extraktes geheilt. Auf die mögliche Beziehung dieses Vork. zu dem Auftreten von Xerophthalmie u. ä. Erscheinungen bei A-Avitaminosis wird hingewiesen. (Nature, London 132. 316—17. 26/8. 1933. Zürich, Univ., Chem. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Seichi Izume, Yoshinori Yoshimura und Yasushi Hidaka**, *Untersuchungen über experimentelle Rachitis*. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 1938.) Verschiedene Proben von Shoyuöl (ein Nebenprod. bei der Herst. von Sojawürze, die aus Sojabohnen u. Weizen durch langdauernde geeignete Fermentierung gewonnen wird) hatten auf Grund spektrograph. Prüfung einen Geh. an Ergosterin von 1,1—1,4%, die daraus isolierten Sterinprodd. enthielten 16,7—20,0% Ergosterin. Shoyuöl u. die daraus isolierten Sterinpräparate waren nach ultravioletter Bestrahlung stark antirachit. wirksam (Heildosen  $\frac{1}{10}$  bzw.  $\frac{1}{100}$  mg täglich). Der größere Teil des anwesenden Ergosterins ist offenbar durch *Aspergillus oryzae* u. andere Mikroorganismen während der Fermentierung gebildet worden. Shoyuöl erscheint als die billigste Quelle Japans unter den Prodd., die zur techn. Gewinnung von Ergosterin in Frage kommen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 9. 73—77. April/Juni 1933. Dairen, Manchuria.) SCHWAIBOLD.

**B. L. Guyatt, H. D. Kay und H. D. Branion**, *Beryllium-, Rachitis*. Durch Ersatz von  $\text{CaCO}_3$  in einem rachitogenen Futtermisch (STEENBOCK 2965) durch eine äquivalente Menge von  $\text{BeCO}_3$  oder durch Zusatz kleiner Mengen von diesem zum n. Futter entstehen bei Verfütterung an junge Ratten Schädigungen an deren Knochen, die gewisse Ähnlichkeiten mit Rachitis aufweisen u. die um so stärker auftreten, je höher die Be-Zulagen sind. Röntgenphotograph. u. histolog. Unterss. ergaben eine fast vollständige Einstellung der Mineralanlagerung. Der Aschegeh. (%<sub>o</sub>) der Knochen ist stark verringert. Der Geh. des Blutplasmas an anorgan. P ist stark verringert, ebenso der Geh. der Leber an säurelöslichen P-Estern. Der Geh. der Nieren an Phosphatase ist deutlich vermindert. Be wird in den Knochen nicht wesentlich eingelagert. Lebertran, bestrahltes Ergosterin oder direkte ultraviolette Bestrahlung haben keinen Einfluß auf diese Schädigungen. (J. Nutrit. 6. 313—24. Juli 1933. Toronto, Univ., Depp. Anatomy u. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**Siegwart Hermann**, *Ausnahmsweise Verträglichkeit großer und lange Zeit dargereicherter Vigantolgaben bei einer Katze*. Eine bei Beginn des Vers. etwas rachit. Katze vertrug die 30-fache Menge der sonst tödlichen Dosis Vigantol, ohne Schaden zu nehmen. Auffällig war allein eine allmählich stärker werdende o-förmige Verkrümmung der Beine. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 756—58. 5/9. 1933. Prag, Deutsche Univ., Pharmakol.-pharmakognost. Inst.) WADEHN.

**Atherton Seidell und Maurice I. Smith**, *Über die Gewinnung von kristallisiertem, antineuritischen Vitamin (B<sub>1</sub>) mit Hilfe von Pikrinsäure*. (Vgl. C. 1933. II. 84. 1930. I. 1641.) Ein Vitaminkonzentrat, aus Brauereihefe durch Adsorption (Fullererde), weiterhin durch Extraktion, Benzoylierung u. Acetonfällung gewonnen, wurde in W. gel. u. mit einer alkoh. Lsg. von Pikrinsäure behandelt. Der zuerst entstehende Nd. war wenig wirksam. Das Prod. der Fällung mit Pikrinsäure aus dem eingeeengten Filtrat konnte nach Reinigung in Methylalkohol in charakterist. Kristalle übergeführt werden, von denen 0,015 mg täglich Polyneuritis bei Ratten heilten. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3380—83. Aug. 1933. Washington, U. S. Public Health Service.) SCHWAIBOLD.

**A. Geiger und A. Rosenberg**, *Methylglyoxal im Harn und in der Cerebrospinalflüssigkeit bei Ernährungsstörungen der Säuglinge mit toxischen Symptomen und bei der experimentellen B<sub>1</sub>-Avitaminose bei Hunden und Ratten*. (I. vorl. Mitt.) In vergleichenden Unterss. ließ sich eine Ähnlichkeit bzw. Identität in der Methylglyoxalabscheidung B-avitaminot. Hunde u. bei Säuglingen mit tox. Symptomen (Ernährungsstörungen) feststellen, ebenso wie hinsichtlich der günstigen Wrkg. einer Vitamin-B-Therapie. Es wird dies als ein weiterer Beweis einer engen Beziehung zwischen B-Avitaminosis u. Säuglingstoxikose angesehen. (Klin. Wschr. 12. 1258—60. 12/8. 1933. Jerusalem, Univ., Dep. Bact. u. Hyg.) SCHWAIBOLD.

**Paul György, Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg**, *Über das Vitamin B<sub>2</sub>*. (Vgl. C. 1933. II. 2288. I. 3724.) Übersichtsbericht. (Klin. Wschr. 12. 1241—45. 12/8. 1933. Heidelberg, Kinderklinik, Kaiser-Wilh.-Inst. med. Forschung.) SCHWAIBOLD.

**M. van Eekelen, A. Emmerie, B. Josephy und L. K. Wolff**, *Vitamin C im Blut und Harn?* Das Trichloressigsäurefiltrat vom Blute des Menschen u. verschiedener Tierarten zeigt nur geringe Red.-Wrkg. (Dichlorphenolindiphenol), wesentlich stärkere jedoch nach Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$  (0,5 bzw. 2,05 mg-% Vitamin C). Personen mit starkem Verzehr an Früchten u. Gemüsen zeigten stärkere Red. als solche mit Cercaliernahrung. Bei Zusatz von Vitamin C zu Blut (in vitro) wird jenes schnell in die reversibel oxydierte Form übergeführt. Im Harn ist die betreffende Substanz nur in reduzierter Form vorhanden. Intravenöse Injektion von Citronensaft (citronensäurefrei) verursacht das

Auftreten der oxydierten Form im Harn (Kaninchen). Auch sonstige chem. Rkk. erfolgen analog wie bei Vitamin C, so daß der reduzierende Faktor wahrscheinlich damit ident. ist. (Nature, London 132. 315—16. 26/8. 1933. Utrecht, Univ., Lab. Hyg.)

**Geoffrey Bourne**, *Vitamin C in der Nebenniere*. Zum Zwecke von histolog. Färbungsverss. mit AgNO<sub>3</sub> auf Grund der Red.-Wrkg. des Vitamin C wurden Teile des Organs von verschiedenen Tierarten in Formaldehyddampf fixiert. Die Beobachtungen (Ort u. Art der auftretenden schwarzen Granula u. a.) werden beschrieben. Nach 1-std. Wässern der Organstücke traten nach Behandeln mit AgNO<sub>3</sub> keine solche Erscheinungen mehr auf. (Nature, London 131. 874. 17/6. 1933. West. Australia Univ., Dep. Biol.)

SCHWAIBOLD.

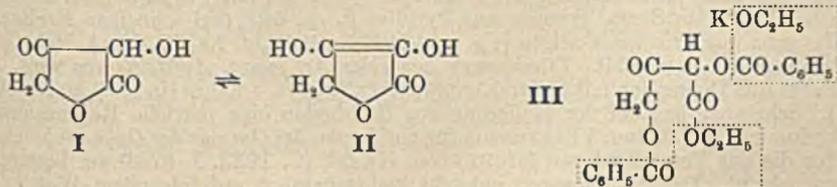
**Hans von Euler und Carl Martius**, *Über Reduktion [Enol-Tartronaldehyd] und Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1933. II. 409.) Aus der Formel C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> für das Redukton folgt, daß dieses trotz seiner stark sauren Eigg. keine Carbonsäure sein kann, da die Formulierung als Formyllessigsäure nicht möglich ist. Die Acidität muß auf einer besonders aktivierten Enolgruppe beruhen. Für die Struktur als Oxymethylenglykolaldehyd HOCH=C·CHO ist beweisend, daß sein durch Einw. von J<sub>2</sub> entstehendes um 2 H-Atome

OH

ärmeres Dehydrierungsprod. mit Phenylhydrazin das Di- u. Triphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds (Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 3255) liefert. Durch kurze Einw. von Diazomethan auf das Redukton entsteht ein Monomethyläther, der durch Alkalien wieder verseift werden kann. Er reduziert nicht mehr u. zeigt kräftige Enolrk. mit FeCl<sub>3</sub>. Die Methylierung der zweiten OH-Gruppe gelingt nicht. Reines Redukton ist unter Luftausschluß sehr haltbar, bei Ggw. anderer Zuckerzersetzungssprodd. oder von HCHO wird es in noch ungeklärter Weise zerstört. Oberhalb 100° polymerisiert es sich zu zähen, amorphen, nicht reduzierenden Prodd. Elektrolyt. Dissoziationskonstante des Reduktions:  $K_{a18} = 1 \cdot 10^{-5}$ . Verbrennungswärme für 1 Mol. bei konstantem Druck u. 20° 298,1 kcal (W. A. Roth). Die Lage der Absorptionsmaxima im Ultraviolett ist wie bei der Ascorbinsäure stark von der Acidität der Lsg. abhängig. Bei pH = 2,0—4,0 liegt das Absorptionsgebiet bei 253—282 mμ mit einem Maximum bei 268 mμ, bei pH = 5,7—10 bei 265—310 mμ mit einem Maximum bei 287 mμ (Hellström). Redukton hat keine antiskorbut. Wrkg., im Gegenteil zeigten solche Tiere, die C-Vitaminfrei, aber mit Ascorbinsäure ernährt waren, post mortem noch stärkere Skorbutsymptome, als die C-Vitaminfrei u. ohne Ascorbinsäure ernährten Kontrollen. Nach intraperitonealer Injektion von Redukton in Meerschweinchen beobachtet man keine Zunahme der Red.-Fähigkeit in den Nebennieren. — Redukton ist (im Gegensatz z. B. zu Dioxyaceton) in Lsg. gegen Ultraviolettbestrahlung beständig. — In analoger Weise wie aus Glucose wurde das Redukton auch aus Fructose, aus Pentosengemisch u. aus Dioxyaceton erhalten. — Über die Formulierung der Vff. für die Ascorbinsäure vgl. C. 1933. II. 409. (Liebigs Ann. Chem. 505. 73—87. 4/8. 1933. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

**Fritz Micheel und Fritz Jung**, *Über die Oxytetronsäure, den einfachsten Stoff vom Typ der Ascorbinsäure*. (Vorl. Mitt.) Oxytetronsäure (I bzw. II) wurde aus Benzoylglykolsäureäthylester u. K als Kondensationsmittel erhalten (Na versagte, NaNH<sub>2</sub> gab nahezu quantitativ Glykolsäureamid u. Benzoesäureäthylester, vielleicht Glykolid als Zwischenprod.). Glykolsäureester kondensiert sich scheinbar genau wie Essigester in der 1. Phase der Rk., sofern seine freie OH-Gruppe durch den Benzoylrest abgeschirmt ist. Der zu erwartende Dibenzyglykolyglykolsäureester (III) spaltet unter den Rk.-Bedingungen 2 Moll. Benzoesäureäthylester ab (III), u. es entsteht das Lacton der 2,4-Dioxy-3-ketobuttersäure (I oder H). Diese Oxytetronsäure gleicht weitgehend der Ascorbinsäure, sie ist in Lsg. enolisiert, das eine enol. OH ist mit Lauge (Phenolphthalein) glatt titrierbar, saure AgNO<sub>3</sub>-Lsg. wird stark reduziert u. in saurer Lsg. werden 2 Atome



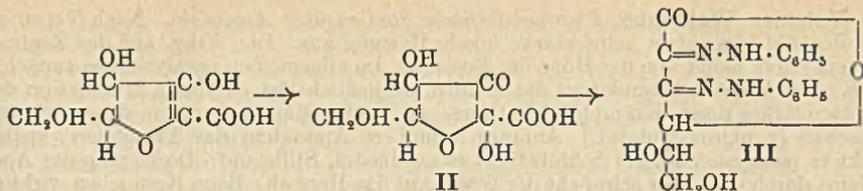
Jod verbraucht. Sie kann auch aus 3-Bromtetransäure (L. WOLF, Liebigs Ann. Chem. 291 [1896]. 231) durch Ersatz des Br durch OH erhalten werden (die Reindarst. auf diesem Wege gelang noch nicht). Vff. wollen die Synthese, die bei Verwendung von *l*-Threonsäureester zur Ascorbinsäure führen könnte, weiter ausbauen. Oxytetransäure ist in Gaben von 10 mg täglich (Meerschweinchen) antiskorbut. unwirksam.

Versuche. Oxytetransäure,  $C_4H_4O_3$ , Benzoylglykolsäureäthylester (aus Glykolsäureäthylester u. Benzoylchlorid in Pyridin-Chlf.) mit 1—2 Moll. K 3—4 Stdn. unter  $N_2$  auf dem W.-Bad erhitzt, mit der ber. Menge verd.  $H_2SO_4$  unter Bzl. zers., wss. Lsg. im Vakuum bei 25—30° unter  $CO_2$  eingedampft, Rückstand mit Essigester extrahiert, eingedampft u. aus Ä. umkrystallisiert, gibt Krystalle, F. 153°. Die abgetrennte Bzl.-Schicht enthält weitere Mengen Oxytetransäure neben Benzoessäureäthylester u. Ausgangsmaterial. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1291—92. 13/9. 1933. Göttingen, Univ.) COR.

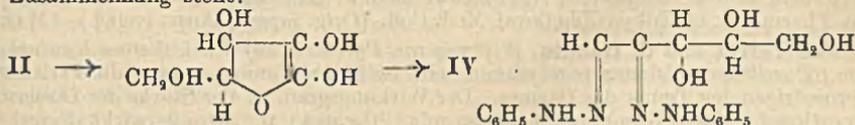
Fritz Micheel und Th. Moll, Zur Frage der Identität von Ascorbinsäure und Vitamin C. (VI. Mitt. über das Vitamin C.) (V. vgl. C. 1933. II. 1540.) Vff. haben die Schutzwrgk. der Monoacetonascorbinsäure bei parenteraler Verabreichung untersucht, da die Aktivität dieser Verb. bei peroraler Darreichung möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß der Acetonrest durch die Magensäure abgespalten wird. Während Ascorbinsäure peroral u. subcutan angewandt gleich wirksam ist, war die Monoacetonverb. bei subcutaner Anwendung völlig unwirksam, wodurch der Schluß, daß Ascorbinsäure selbst u. nicht eine Verunreinigung für die antiskorbut. Wirksamkeit verantwortlich ist, eine weitere Stütze erhält. Noch nicht entschieden ist die Frage, ob Ascorbinsäure nur das Provitamin C ist. Aus den beschriebenen Verss. (vgl. Original) geht hervor, daß aus verschiedenen Ausgangsmaterialien (Nebennieren, Paprika, Apfelsinen) gewonnene Prodd. keine auffallenden Unterschiede der Wirksamkeit zeigen. Acetonascorbinsäure ist im Vergleich zu Ascorbinsäure bei peroraler Darreichung nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  so wirksam. Bei subcutaner Verabreichung ist die Wirksamkeit noch erheblich geringer, wenn nicht völlig aufgehoben. Tagesdosen von 1,5 u. 0,5 mg subcutan zeigen keine Schutzwrgk. Bei den Tieren [Monoacetonascorbinsäure parenteral] zeigte sich, daß außer den typ. Skorbuterscheinungen an den Prädispositionsstellen, Leber u. Herzmuskel verfettet waren. Die Verfettung ist mitunter hochgradig u. schon makroskop. erkennbar (scheinbar tox. Wrgk. der subcutan verabreichten Acetonverb., im Gegensatz zur Ascorbinsäure)! Dimethylascorbinsäure (F. 63°) ist ebenfalls antiskorbut. unwirksam. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 253—56. 26/8. 1933. Göttingen, Univ. u. Darmstadt, Forschungslabor. E. MERCK.) CORTE.

Y. Kotake und M. Nishigaki, Über Vitamosazon. Vff. haben aus dem Kammerwasser des Auges eine Verb. isoliert, die eine hohe Jodsäurezahl zeigt, die TROMMERSche Probe schon in der Kälte gibt,  $KMnO_4$ -Lsg. sofort reduziert, sich in wss. Lsg. (besonders bei schwach alkal. Rk.) beim Durchleiten von  $O_2$  zers. u. mit Phenylhydrazin ein Osazon gibt, F. 205—206° (Vitamosazon), das analyt. einem Hexosazon entspricht u. in verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. l. ist. Sie findet sich ferner in der Nebenniere, dem Hoden, der Lunge, dem Gehirn, der Milz u. der Leber. Aus einer Art japan. Orange konnte dasselbe Osazon isoliert werden, so daß möglicherweise die reduktionsfähige Verb., die dem Vitamosazon zugrunde liegt, Ascorbinsäure ist. Das Kammerwasser des Kaninchens zeigt stets die FOLIN-DENIS-Probe (Wolframsäure + NaOH), die völlig parallel mit der hohen Jodsäurezahl geht. Aus Tabellen (vgl. Original) ersieht man, daß die Jodsäurezahl des Fleischfressers bedeutend kleiner ist als die des Pflanzenfressers.

Versuche. Vitamosazon, Kammerwasser vom frisch geschlachteten Rind durch Kochen vom Eiweiß befreit, wird mit Pb-Acetat u. Pb-Essig gefällt, der Pb-Essignd. mit  $CH_2OH$  gewaschen, in  $CH_2OH$  suspendiert u. mit  $H_2S$  zers. u. das Filtrat eingedampft. Der zurückbleibende Sirup in W. gel. gab alle oben angegebenen Rkk. Mit Phenylhydrazinhydrochlorid u. Na-Acetat entstand das Osazon, kurze, goldgelbe Nadeln, F. 205—206°, stark rechtsdrehend, färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  orange gelb (Glucosazon färbt sich schwarz). 2,4-Dinitrophenylhydrazinverb.,  $C_{18}H_{16}O_{12}N_8$ , aus dem oben beschriebenen Sirup, Prismen aus Pyridin, F. ca. 240° (bei schnellem Erhitzen). Vitamosazon aus Stierhoden zeigte  $[\alpha]_D = +184^\circ$  (in 0,2%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg.), Mol.-Gew. in Campher 377 (ber. 354). Vitamosazon aus einer Art japan. Apfelsine aus verd. A., F. 207° (keine Depression mit Stierhodenpräparat),  $[\alpha]_D = +931,6^\circ$  (in 0,2%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg.). Scheinbar hat bei der Isolierung aus Stierhoden eine partielle Racemisierung stattgefunden. Vff. halten Vitamosazon für ein Lacton des Osazons der Oxyascorbinsäure III, für die das Formelbild von MICHEEL u. KRAFT (C. 1933. I. 3733) am besten zu passen scheint. Das Vitamosazon entsteht wahrscheinlich auf folgendem Wege:



Aus Stierhoden haben Vff. nach Durchleiten von O<sub>2</sub> noch ein gelbes *Pentosazon* isoliert, aus A. + wenig W. feine, lange Nadeln, F. 156—160°, unl. in 0,2%<sub>ig</sub>. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., gibt die Orcin-HCl-Probe, die einen Absorptionsstreifen zwischen C u. D nahe D zeigt. Das gleiche Osazon IV konnte auch aus Kammerwasser, aber nicht aus Apfelsensaft isoliert werden. Wahrscheinlich bildet es sich aus einer Dehydropentose, die bei Zers. mit O<sub>2</sub> aus Ascorbinsäure durch Decarboxylierung entsteht. Vff. halten es für möglich, daß die bei Pentosurie im Harn aufgefundene *l*-Xyloketose mit Ascorbinsäure in Zusammenhang steht:



(Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 224—32. 26/8. 1933. Osaka, Med. Fak. d. Kaiserl. Univ.)

CORTE.

**Hans v. Euler und Erika Klusmann**, *Zur Biochemie der Carotinoide und des Vitamins C (Ascorbinsäure)*. (Vgl. C. 1933. II. 2157.) Die Auflösung von Carotin durch wss. Lsgg. von gallensauren Salzen wird durch Zusatz von Aminosäuren, z. B. Alanin, deutlich gefördert. Das beste Lösungsverf. ist das l. c. beschriebene durch Schmelzen von Carotin unter Luftausschluß mit der Gallensäure u. Lösen der Schmelze in Alkali. Wenn das pH den Wert von 7—7,5 unterschreitet oder die Gallensäure von anderen Stoffen gebunden wird (was wahrscheinlich in der Leber stattfindet), so wird das Carotin wieder freigesetzt. Auch andere Carotinoide zeigen denselben Lösungseffekt. — Durch Vergleich der Intensität der Absorptionsbande 620 m $\mu$  nach Zusatz von SbCl<sub>3</sub> mit der mit reinen Vitamin-A-Standardpräparaten erhaltenen konnte — in Ergänzung früherer qualitativer Messungen (C. 1932. II. 2674) — zum ersten Male Vitamin A in Eidotter quantitativ bestimmt werden. Es wurden 9  $\gamma$  Vitamin A pro 1 g Eidotter gefunden. In Eiern, deren Dotter eine tiefgelbe Farbe zeigte, fanden Vff. 40  $\gamma$  Carotin pro g Dotter (frühere Verss., die viel niedrigere Carotinwerte ergeben hatten, waren an Wintereiern ausgeführt). — Extrahiert man gekeimte Bohnen u. bestimmt den Vitamin-C-Geh. durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol, so findet man viel weniger Vitamin C als bei der biolog. Prüfung. Diese Differenz verschwindet, wie Vff. feststellen, wenn Extraktion der Bohnen u. Titration unter Luftausschluß vorgenommen werden. Ungekeimte Bohnen enthalten sehr wenig Vitamin C. Bei der Keimung wird es reichlich gebildet. — Der hohe Geh. der Nebennieren an Ascorbinsäure tritt nicht hervor, wenn man Schnitte dieses Organs in Ringerlsg. auf die Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Zehrung untersucht. — Milch u. Rogen von Fischen enthalten verhältnismäßig wenig Vitamin C (0,04—0,14 mg/g). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 215—23. 26/8. 1933. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

**I. A. Smorodinzew, N. W. Schirkow und P. W. Zyganowa**, *Zur Kenntnis der Muskelautolyse*. I. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Verteilung des Stickstoffs im Rindfleisch*. Best. des Gesamt-N, Amino-N u. Rest-N in wss. Fleischauszügen nach dem Aufbewahren des Fleisches bis zu 48 Stdn. bei 4, 17—18 u. 25—37°. (Biochem. Z. 262. 425—31. 27/6. 1933. Moskau, Wissenschaftl. Forsch. Inst. d. Fleischindustrie.) LOH.

**Ralph H. Cheney**, *Beziehung der Coffeindosierung zum Körpergewicht bei Betrachtung des Verhaltens der quergestreiften Muskulatur*. (Vgl. C. 1933. II. 1209.) (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 389—401. 1932. Woods Hole, Mass. Marine Biolog. Labor.)

OPPENHEIMER.

**Oskar Eichler und Hans Mügge**, *Zur Frage der Schädlichkeit des Coffeins bei chronischer Zufuhr*. Chron. Coffeinzufuhr bei Ratten ohne Einfluß auf Gew.-Kurven, Fruchtbarkeit, Sterblichkeit usw. durch 4 Generationen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 168. 89—96. 1932. Gießen, Univ. pharmakol. Institut.)

OPPENHEIMER.

**Yuichiro Watanabe**, *Pharmakologische Studien über Apocodein*. Nach Verss. an Hunden übt *Apocodein* keine starke lokale Reizung aus. Die Wrkg. auf das Zentralnervensystem hängt von der Höhe der Dosis ab. Im allgemeinen paralyisiert es zunächst nach einer leichten Stimulation das Gehirn, schließlich löst es durch Stimulation des Rückenmarkes tetan. Krämpfe aus. [Verss. an weißen Mäusen, an n. u. decerebrierten Fröschen (*r. nigromaculata*).] Anfangs stimuliert *Apocodein* das Froshherz, später wirkt es paralyisierend, am Schluß führt es zu diastol. Stillstand. Durchgang des *Apocodeins* durch die Leber schwächt die Wrkg. auf das Herz ab. Beim Kaninchen wirkt es sofort blutdruckerniedrigend. Die peripheren Gefäße der Kröte (*B. vulg. formosus* Boulenger) werden erweitert. Die Wirkungsart auf den isolierten Darm (Kaninchen, weiße Ratten, Frösche) wird von der Höhe der Dosis bestimmt. Im allgemeinen werden Tonus u. Bewegung im Anfang erhöht, später unter Paralyse gehemmt. Weder *Pilocarpin* noch *BaCl*, wirken auf durch *Apocodein* paralyisierte Präparate stimulierend ein. Die Uteruskontraktionen (Kaninchen) werden zuerst gesteigert, aber später verringert. Das für die Verss. verwendete *Apocodeinpräparat* war sorgfältig gereinigt u. selbst aus reinem *Cocain* hergestellt. (Sei-i-kwai med. J. 51. Nr. 6. 1—24. 1932. Tokyo, Dep. Pharmacol. of Tokyo Jikeikwai Med. Coll. [Orig. japan., Ausz. engl.]) MAHN.

**Em. Perrot und O. Gaudin**, *Wirkung von Pyrethrin auf den isolierten Kaninchen-darm*. *Pyrethrinemulsionen* paralyisieren beim isolierten Kaninchen-darm die Peristaltik u. erniedrigen den Tonus des Darmes. Der Wirkungsgrad ist der Stärke der Dosierung proportional. Nach Kombinationsverss. mit *Pilocarpin* u. *Atropin* wirkt *Pyrethrin* nicht über den Parasympathikus auf den Darm ein. Dagegen ist *Pyrethrin* ein Antagonist zu *BaCl*. Die paralyisierende Wrkg. des *Pyrethrins* scheint nach diesen Verss. Ergebnissen vor allem eine Muskelwrkg. zu sein. (Bull. Sci. pharmacol. 40. 7—13. Jan. 1933.) MAHN.

**Em. Perrot, O. Gaudin und M. Rondeau du Noyer**, *Pyrethrin in der Bekämpfung von Helminthiasis der Schafe und von Syngamosis (Syngamus trachealis) der Hühner*. Die Mortalität einer Schafherde durch *Helminthiasis* ließ sich durch jährlich dreimalige Verabreichung eines keratinisierten *Pyrethrinpräparates (Vermosin)* von ca. 70% auf 1,5% erniedrigen. Die gleichen guten Erfolge zeigten die *Pyrethrinpräparate* bei der Präventivbehandlung von Hühnern gegen *Syngamus trachealis*. (Bull. Sci. pharmacol. 40. 13—19. Jan. 1933.) MAHN.

**N. J. Modi**, *Experimente mit Milch*. *Milch* übt auf durchströmte Froshherzen (*R. Indica* u. *Tigrina*) in situ eine adrenalinähnliche Wrkg. aus. Diese stimulierende Wrkg. ist nach den Verss.-Ergebnissen nicht durch den Ca-Geh. der Milch verursacht. In gleicher Weise wie die *Milch* wirken auch *Casein*, *Molken*, *Milchzucker* u. der alkoh. Extrakt der *Milch* stimulierend auf das Herz. Die Wrkg. dieser Substanzen ist schwächer als die der *Milch* selbst. Die verschiedenen *Milcharten* (*Frauen-, Kuh-, Ziegen- u. Trockenmilch*) wirken verschieden stark. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 43. 111—21. 1932. Lucknow, Physiol. Lab.) MAHN.

**Max Kaspar**, *Unsere Erfahrungen mit der Evipan-Natriumnarkose*. Zur Herst. der injektionsfertigen Lsg. verwendet Vf. nur das in Ampullen gelieferte kristalline *Evipan-Na-Salz*, da bei Gebrauch der konz. Lsg. oft langdauernde u. ausgedehnte Thrombosen entstanden. (Med. Welt 7. 1285—86. 9/9. 1933. Nürnberg, Allgem. städt. Krankenh.) FRANK.

**H. Bauschat**, *Über ein neues Suprareninersatzpräparat „Corbasil“*. *Corbasil* (I. G. FARBEN), o-Dioxyphenylpropanolamin, ein chem. dem *Suprarenin* nahestehender Körper, vermag in der Lokalanästhesie vollkommen das *Suprarenin* zu ersetzen. Es besitzt geringere Toxizität bei besserer Haltbarkeit. (Med. Klinik 29. 1249—50. 8/9. 1933. Hildesheim, Städt. Krankenh.) FRANK.

**C. Römer und H. A. Meyer**, *Theophyllin als Diuretikum*. *Theophyllin* bewährte sich als wirksames Diuretikum; bei durch Leberzirrhose hervorgerufener Ascites versagte die Wrkg. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1391—92. 3/9. 1933. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

**T. Gordonoff**, *Die Expektoration und die Expektorantien*. (Vgl. C. 1933. I. 256.) Je nachdem die in der Lunge angehäuften Sekrete durch Sekretolyse oder durch Sekretomotorik hinaus befördert wurden, teilt Vf. die Expektorantien ein in Sekretomotorika u. Sekretolytika. Herzmittel sowie Substanzen, die die Atmung anregen, wirken indirekt als *Expektorantien*. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 382—87. Juni 1933. Bern.) FRANK.

**J. Lange**, *Peremesin, ein giftfreies Mittel gegen Erbrechen (besonders Schwangerschaftserbrechen, See-, Luft-, Eisenbahnkrankheit etc)*. Peremesin (Herst. CHEM. FABR. VON HEYDEN A.-G., Radebeul-Dresden) enthält pro Tablette 0,05 g Cerooxalat in Form eines kolloidlöslichen Komplexes. Das Präparat wurde mit Erfolg gegen das Erbrechen der Schwangeren u. gegen Seekrankheit verwendet. (Münch. med. Wschr. 80. 1327—28. 25/8. 1933. Leipzig.)

FRANK.

**Hans K. Hirschberg**, *Peremesin zur Behandlung des Schwangerschaftserbrechens*. (Münch. med. Wschr. 80. 1328—29. 25/8. 1933. Leipzig.)

FRANK.

**Jonas Kairiukstis**, *Über Benzin- und Kohlenwasserstofftherapie des Asthma bronchiale*. Gegen Asthma bronchiale werden intramuskuläre Injektionen von Bzn. u. aliph. KW-stoffen, in Olivenöl gel., empfohlen. Neobenzinol ist eine in Ampullen abgefüllte Lsg. von Bzn. in Olivenöl. (Münch. med. Wschr. 80. 1401—02. 8/9. 1933. Kaunas [Litauen], Staatl. Krankenh.)

FRANK.

**von Linden, E. Herzberg und E. Guttman**, *Cupprotect, ein neues, reizloses und geruchloses Antisepticum für Haut und Schleimhaut*. Cupprotect (Herst. Fa. SERINOL G. M. B. H., Pforzheim-Dillstein i. Baden) enthält 33 g CuCl<sub>2</sub>, 100 ccm Glycerin, 1000 ccm 95%ig. A., daneben als Farbstoff 0,08 g Methylenblau oder 0,3 g Maigrün. Das Präparat entfaltet eine hohe baktericide Wrkg. u. wird an Stelle von Jodtinktur zur Vorbereitung von Operationsflächen empfohlen. (Münch. med. Wschr. 80. 1325 bis 1326. 25/8. 1933. Bonn, Berlin.)

FRANK.

**Alfred Joseph**, *Arzneifestigkeit und salvarsanresistente Syphilis*. Klin. Bericht. (Therap. d. Gegenwart 74. 407—11. Sept. 1933. Berlin.)

FRANK.

**L. Reiner und C. S. Leonard**, *Studien über den Mechanismus der chemotherapeutischen Wirkung*. III. *Unterschied zwischen parasitocidaler und virulenzvermindernder Wirkung von Arsenpräparaten*. (II. vgl. C. 1931. I. 1130.) Ratten wurden mit behandelten u. unbehandelten Trypanosomen (*Trypan. equiperdum*) infiziert. Die Trypanosomen wurden in vitro mit einigen Präparaten des 5- u. 3-wertigen As: *Nap-Arsanilat (Soamin)*, *N-Phenylglycinamid-4-arsinsäure (Tryparsamid)*, *3-Acetyl-amino-4-oxyphenylarsinsäure (Karophen)*, *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzoldihydrochlorid (Arsphenamin)*, *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolformaldehydsulfoxylsäure (Neoarsphenamin)*, *3,3'-Bis- $\omega$ -sulfo-methylamino-4,4'-dioxyarsenobenzol (Sulfarsphenamin)*, *3-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd (Arsenoxyd)*, *Arsenobenzoldiglycosidlg. (Stabilarsan)* in verschiedenen Medien: Citratplasma von Ratten u. Kaninchen oder Nährbouillon behandelt. Die Konz. der As-Präparate wurden dabei so gewählt, daß die Beweglichkeit der Trypanosomen während der Behandlungsdauer nicht verändert wurde. Die im Citratplasma behandelten u. den Ratten überimpften Trypanosomen zeigten gegenüber den unbehandelten Kontrolltrypanosomen eine merklich schwächere Virulenz. Dagegen war die Virulenz der mit den As-Präparaten behandelten Trypanosomen nicht vermindert, wenn Nährbouillon als Medium verwendet u. das Plasma sorgfältigst gewaschen wurde. Erst Zusatz einer kleinen Globulinmenge aus Pferdeserum zur Nährbouillon ergab die gleichen Ergebnisse, die bei Anwendung von Plasma beobachtet worden waren. Infektionen mit einer großen Menge behandelter u. einer kleinen Menge unbehalteter Trypanosomen (kombinierte Infektion) unterschieden sich nicht von den Kontrollinfektionen, so daß demnach gebundenes As nur auf die Trypanosomen einwirkte, an die es gebunden war. Auf Grund dieser Ergebnisse schlossen die Vff., daß As unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart von Plasma direkt auf die Trypanosomen einwirkt, wobei eine Verb. zwischen den As-Verbb. u. dem Globulin angenommen wird. Verb. des 5-wertigen As wirkten unter diesen Bedingungen im allgemeinen nicht auf die Trypanosomen ein. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 43. 10—36. 1932. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome and Co., Exp. Res. Lab.)

MAHN.

**L. Reiner, C. S. Leonard und S. S. Chao**, *Studien über den Mechanismus der chemotherapeutischen Wirkung*. IV. *Die Wirkung der Blockade auf die chemotherapeutische Wirkung des Plasmas von Tieren, die mit Arsenpräparaten behandelt waren*. (III. vgl. vorst. Ref.) Der As-Geh. des Plasmas von Ratten u. Kaninchen, denen As-Präparate (*Neoarsphenamin*, *Arsphenamin*, *Soamin*, *Tryparsamid*) injiziert worden waren, war bei Blockierung des reticuloendothelialen Systems durch chinesisches Tusche erhöht. Diese Erhöhung des As-Geh. im Plasma steigerte, wie die Vers. ergaben, die nach der in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Methode durchgeführt wurden, die chemotherapeut. Aktivität des Plasmas der mit den As-Präparaten behandelten Tiere. Die Steigerung der chemotherapeut. Aktivität führte zwar nicht zur Abtötung der Parasiten, wohl aber zu einer weiteren Virulenzverminderung. Die Speicherung des As

in Leber u. Milz blieb durch die Blockierung zumindest einige Stdn. nach der Injektion unbeeinflusst. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 43. 37—48. 1932. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome and Co., Exp. Res. Lab.) MAHN.

**L. Reiner** und **C. S. Leonard**, *Studien über den Mechanismus der chemotherapeutischen Wirkung. V. Vergleich des Grades der Methylenblaureduktion und der Virulenzverminderung von Trypanosomen, die mit Arsenpräparaten mit und ohne Natriumthioglykolat behandelt waren.* (IV. vgl. vorst. Ref.) In vitro mit verschiedenen As-Präparaten (3-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd, Neoarsphenamin, Sulfarsphenamin, Na-Arsanilat) vorbehandelte Trypanosomen, deren Beweglichkeit durch die Vorbehandlung jedoch noch nicht verändert war, zeigten einen Virulenzabfall, aber unter anaeroben Bedingungen prakt. keine veränderte Wrkg. auf die Methylenblaureduktion. Ein Zusatz von Na-Thioglykolat zu den Lsgg. der As-Präparate hob deren virulenzvermindernde Wrkg. vollständig auf; die Methylenblaureduktion wurde ein wenig abgeschwächt. Das Fehlen eines Unterschiedes in der hemmenden Wrkg. des Thioglykolates auf die virulenzerniedrigende Wirksamkeit von 3- u. 5-wertigen As-Präparaten wird besprochen. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 43. 49—62. 1932. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome and Co., Exp. Res. Lab.) MAHN.

**Hellmut Anton**, *Zur Frage nach dem Vorhandensein einer Beziehung zwischen Giftresistenz und Fettgehalt weißer Mäuse.* Die Vermutung, daß durch Aufnahme von A. in den Fettdepots eine größere Resistenz fettreicher Tiere gegenüber fettärmeren vorhanden sei, ließ sich nicht bestätigen; im Gegenteil, magere Tiere schienen sogar weniger empfindlich als fette. Die Giftdosis des A., berechnet auf fettfreie Lebendsubstanz, ist bei fetten u. mageren Tieren die gleiche. *Tetanustoxin* gegenüber sind magere, unterernährte Tiere resistenter als reichlich ernährte. (Arch. Hyg. Bakteriol. 105. 275—86. München, Hygien. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**A. H. Vossenaar**, *Wirkung von Atemgiften.* Zusammenfassender Bericht. Solange über die Natur einer Gasvergiftung irgendwelche Zweifel bestehen, ist von der CO<sub>2</sub>-Atmung abzuziehen u. nur die reine O<sub>2</sub>-Atmung anzuwenden. (Gasmasken 5. 144—47. Sept. 1933. Heerlen [Holland].) FRANK.

**John H. Draize**, *Die Wirkung von tetrathionsaurem Natrium und von Methylenblau bei Blausäure- und Kohlenoxydvergiftungen.* In Verss. an Kaninchen konnte Vf. feststellen, daß sich intravenöse Injektionen einer 2%ig. wss. Lsg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als ausgezeichnetes Gegengift bei HCN-Vergiftung erwiesen. Die Wrkg. ist besser als die von intravenösen Methylenblauinjektionen. Auch bei mit CO-vergifteten Kaninchen leistete Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mehr als Methylenblau. Es wird empfohlen, diese an Tieren gemachten Beobachtungen auch am Menschen zu erproben. (Science, New York 78. 145. 18/8. 1933. Wyoming [U. St. A.], Univ.) FRANK.

**Hans Schneider**, *Über akute Benzinvergiftung.* Klin. Bericht. Nach reichlichen Mahlzeiten, im Zustande der Verdauung, sollten Hantierungen mit Bzn. mit größter Vorsicht erfolgen. (Med. Klinik 29. 1168—69. 25/8. 1933. Stadt Neunkirchen [N.-Ö.], Krankenh.) FRANK.

**Martin Jacoby** und **Helene Friedel**, *Über den Calcium-Magnesiumquotienten des Bluteserums bei der Oxalsäurevergiftung.* Nach Vergiftung von Kaninchen durch subcutane Injektion von oxalsäurem Na konnte im Blut eine regelmäßige Abnahme der Ca-Werte u. parallel damit eine Zunahme der Mg-Werte beobachtet werden. (Biochem. Z. 260. 451—53. 5/5. 1933. Berlin, Krankenh. Moabit.) FRANK.

**W. Graubner**, *Coramin und Schlafmittelvergiftung.* Coramin ist kein absol. sicheres Mittel bei Schlafmittelvergiftung. (Therap. d. Gegenwart 74. 430—31. Sept. 1933. Baden-Baden, Sanat. Bühlerhöhe.) FRANK.

**T. P. Churchill** und **F. H. van Wagoner**, *Cinchophenvergiftung.* Experimentelle Unters. an Hunden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 28. 581—82. Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Pathol.) OPPENHEIMER.

**Herm. Weber**, *Über Vergiftungen durch einheimische Giftpflanzen.* Übersichtsreferat. (Med. Welt 7. 1307—09. 16/9. 1933. Berlin, Lazaruskrankenh.) FRANK.

**Waldemar Hug**, *Der Röntgenkater und seine Bekämpfung mit Cardiazol-Ephedrin.* Cardiazol-Ephedrin, in Form von Tabletten oder Tropfen, verhinderte, der Bestrahlung gegeben, das Auftreten von Röntgenkater. (Strahlentherapie 47. 708—14. 9/8. 1933. Mannheim, Städt. Krankenanst.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Wolfes**, *Pharmazeutisches und Medizinisches vom Mutterkorn*. Vortrag. Über Geschichte, Prüfung, Inhaltsstoffe u. Zubereitungen. (Pharmaz. Ztg. **78**. 724. 12/7. 1933.)

DEGNER.

**C. B. Gnadinger** und **C. S. Corl**, *Untersuchungen über Pyrethrumblüten*. VI. *Pyrethrum cinerariaefolium aus Dalmatien*. (V. vgl. C. 1933. II. 740.) Dalmatiner Blüten der Ernte 1931 enthielten 8—9 Mon. nach der Ernte im Mittel 0,58% Pyrethrin, die Ernte 1932 im Mittel 0,82%. (Soap **9**. Nr. 7. 82—85. Juli 1933.)

GRIMME.

**C. H. Liberalli**, *Chemische Untersuchung von Mikania hirsutissima D. C.* Die Pflanze ist in der brasilian. Pharmakopoe officinell (Diureticum). Folgende Bestst. wurden vorgenommen: Feuchtigkeit, Löslichkeit in Bzl., Methanol, k. W., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verd. NaOH, Br<sub>2</sub>-W. u. NH<sub>3</sub>; Cellulosegeh.; Asche. Saponin in Spuren, Alkaloide u. durch Emulsin spaltbare Glucoside sind nicht vorhanden. (Rev. Soc. brasil. Chim. **4**. 5—30. März 1933. Rio de Janeiro, Dep. Nacional de Salude publica.)

WILLSTAEDT.

**Fred W. Freise**, *Aus der Praxis der südamerikanischen Curarebereiter*. Auf eigenem Augenschein beruhende ausführliche Mitteilungen über Herst. u. Verwendung des Curare u. fremde Zusätze für die verschiedenen Zwecke. (Pharmaz. Ztg. **78**. 852 bis 853. 19/8. 1933. Rio de Janeiro.)

DEGNER.

**F. Gstirner** und **K. Rosenthal**, *Über seltene Tinkturen und Fluidextrakte*. IV. (III. vgl. C. 1932. II. 3915.) Angaben über Geruch, Geschmack, Zus. u. Capillarbild von 43 Tinkturen u. Fluidextrakten, teilweise auch der qualitativen Rkk. mit FeCl<sub>3</sub> usw. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74**. 361—66. 15/6. 1933. Halle a. S.)

SCHÖNFELD.

**R. Dietzel** und **K. Saxholm**, *Studien über den Reinheitsgrad officineller Arzneimittel*. II. *Ein Beitrag zu ihrer Normung*. Nach den im Teil I. (vgl. C. 1933. I. 3102) entwickelten Grundsätzen wurden die 44 übrigen anorgan. Arzneimittel des D. A. B. 6 untersucht. Tabelle der Ergebnisse im Original. Berichtigungen u. Ergänzungen zu I. (Pharmaz. Ztg. **78**. 769—72. 26/7. 1933. München, Univ.)

DEGNER.

**G. Dultz**, *Bestandteile des menschlichen Körpers in der Verwendung als Heilmittel früher und jetzt*. Bericht über Geschichtliches u. noch oder erst in der Ggw. gebräuchliche Verwendungsweisen, wie Transfusionen, Transplantationen, Schweißtherapie, „Humanol“ (Menschen-[Lipom]-fett) u. „Gravidan“ (Schwangerenharn nach SAMKOFF). (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **73**. 40—72. 18/8. 1933. Leipzig.)

DEGNER.

—, *Mundwäschungen*. Für eine Anzahl Desinfizierungsmittel in Lsg. wird der relative antisept. Wirkungswert in Min. angegeben. Vorschriften für antisept. Mundspülungen. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **4**. 207. Juli 1933.)

ELLMER.

**G. C. van Walsem**, *Über die oligodynamische Wirkung gewisser schwerer Metalle und deren Verwertung in der Mikroskopie*. Vf. weist auf die geringe Haltbarkeit von wss. Lsgg. (z. B. von Glucose u. Cocain), selbst bei Aufbewahrung in dunklen Flaschen, hin, die er außer auf den chem. Einfluß des Glases auf die Wrkg. von Bakterien u. Algen zurückführt. Als gutes Gegenmittel gegen den letztgenannten Einfluß empfiehlt er die bakterientötende Wrkg. von gewissen Schwermetallen, die sogenannte oligodynam. Wrkg. dieser Metalle. Für besonders geeignet hält er Ag-Pulver, mit dem er bei seinen Verss. eine ca. 1-jährige Haltbarmachung der Lsgg. erzielen konnte. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **49**. 469—70. April 1933. Haarlem.)

WOCKEL.

**Walter Köhler**, München, *Künstliche Zahnersatzmittel*. Diejenigen Teile des aus Glas, Cellon, Kunstharz o. dgl. hergestellten Mittels, welche das Fleisch, den Gaumen usw. bedecken, sind durchsichtig u. ungefärbt, um die bedeckten Teile der Kinnbacken usw. in ihren natürlichen Farben erscheinen zu lassen. (Aust. P. 8959/1932 vom 29/8. 1932, ausg. 13/4. 1933.)

SCHÜTZ.

**Max Rock**, Düsseldorf-Oberkassel, *Künstliche Ersatzteile für das Innere und Äußere des menschlichen und tierischen Körpers*, dad. gek., daß zur Herst. dieser Teile reines, kristallisiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in bekanntem Formgebungs- u. nachfolgendem Sinterungsprozeß verarbeitet wird, Verwendung findet, das mit einer glänzenden, durchscheinenden Glasur oder Emailleschicht aus mineral. Stoffen oder aus indifferenten organ. Kondensations- oder Polymerisationsprodd. überzogen ist. (D. R. P. 583 589 Kl. 30d vom 22/4. 1932, ausg. 6/9. 1933.)

SCHÜTZ.

**Christian Struckmann**, Bremen, *Sterilisieren von ärztlichen, insbesondere chirurgischen Instrumenten*, dad. gek., daß die Geräte nach dem Sterilisieren durch sterilisierte

Kuhlluft abgekühlt werden, die durch Vorüberführen von Kaltluft an einem Heizkörper erhitzt u. danach abgekühlt wurde. Die übrigen 3 Ansprüche betreffen Vorrichtungen zur Ausführung des Verf. (D. R. P. 583 013 Kl. 30i vom 19/12. 1931, ausg. 26/8. 1933.) SCHÜTZ.

**Armand Walfard**, Frankreich, *Umfüllen, Klären und Sterilisieren von Flüssigkeiten*. Man verwendet eine sterilisierende Fl. allein, oder im Gemisch mit einem Gas, um Luftberührung zu vermeiden, zum Keimfreimachen derjenigen Teile der Apparatur, welche die zu filtrierende bzw. klärende Fl. durchströmt. (F. P. 743 270 vom 16/9. 1932, ausg. 27/3. 1933.) SCHÜTZ.

## G. Analyse. Laboratorium.

**G. E. F. Lundell**, *Die chemische Analyse der Dinge, wie sie sind*. Allgemeine Betrachtungen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 221—25. 15/7. 1933. Washington, D. C., Bureau of Standards.) ECKSTEIN.

**Joseph Fischer**, *Ein einfaches und leistungsfähiges Membranmanometer aus Glas oder Quarz*. An Stelle des zur Verfolgung von Druckänderungen nicht geeigneten „Tickmanometers“ empfiehlt Vf. Glas- bzw. Quarzmembranmanometer mit elast. Fäden als Hebelübertragung. Die Selbstherst. der Instrumente (Anschmelzen von Stäbchen an Quarzmembranen nach LOCKSPEISER, C. 1930. II. 1735, durch aufeinanderfolgendes Aufschmelzen kleiner Quarzplättchen) wird im einzelnen beschrieben. Das Gehäuse kann aus Pyrex-Duranglas hergestellt werden, das durch Aufbrennen von Lusterfarben platinirt u. unter Verwendung von geschm. AgCl mit platinirtem Quarzglas hochvakuumdicht verkittet wird. Bei Ausführung des Manometers in Metall werden statt Fäden Blattfedern verwendet. (Chem. Fabrik 6. 377—78. 6/9. 1933. Breslau, T. H., Anorg.-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

**H. B. Gordon**, *Selbst hergestellter Siedepunktsapparat nach Cottrell-Washburn*. Eine einfache Ausführungsform des zuletzt von DAVIS (C. 1933. I. 3218) verbesserten COTTRELL-App. wird an Hand einer Zeichnung beschrieben. (J. chem. Educat. 10. 489. Aug. 1933. Auburn, Alabama, Polytechn. Inst.) SKALIKS.

**Eugene W. Blank**, *Victor Meyer-Apparat*. Eine verbesserte Form des C. 1931. I. 2509 referierten App. wird beschrieben. (J. chem. Educat. 10. 505—06. Aug. 1933. Allentown, Penns.) SKALIKS.

**J. J. Manley**, *Beobachtungen an Präzisionsgewichten*. Der Ursprung der Oberflächenfilme wird untersucht, die sich beim Aufbewahren von Präzisionsgewichten bilden, u. ihr Einfluß auf die M. wird bestimmt. Ferner wird untersucht, mit welchen Mitteln allgemein die Konstanz der M. von Präzisionsgewichten erhalten werden kann. Einzelheiten vgl. im Original. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 489—504. Aug. 1933. Oxford, Magdalen College.) SKALIKS.

**A. Krauß**, „Einfrieren“ der Sauerstoffreduzierventile. Das Einfrieren von Sauerstoffreduzierventilen tritt ein, wenn bei niedriger Außentemp. das Gas mit hoher Geschwindigkeit (4000 l/h) das Ventil verläßt u. vorher einen Druck von mindestens 100 at besaß. Dieser Übelstand wird abgestellt, wenn man zwischen Flasche u. Ventil einen Trockner einbaut, der mit Hilfe von  $\text{CaCl}_2$  dem  $\text{O}_2$  die Feuchtigkeit entzieht. (Autogene Metallbearbeitg. 26. 262—64. 1/9. 1933. Frankfurt a. M.) LÜDER.

**Alfred Leman**, *Laboratoriumsnotiz: Vorrichtung zum kontinuierlichen Ausziehen einer wäßrigen Lösung mit Äther*. Die nach dem Prinzip des SOXHLETTapp. angeordnete Vorr. besteht aus einer dreifach tubulierten Flasche, in deren mittleren Tubus das Verlängerungsrohr des Kühlers bis an den Boden hineinragt. In einen seitlichen Tubus ist das Heberrohr eingesetzt, das zum Ä.-Dest.-Kolben führt. Die Ä.-Dämpfe ziehen durch ein seitlich an das Verlängerungsrohr des Kühlers angesetztes Rohrstück in den Kühler. Durch den dritten Tubus der Flasche wird die zu extrahierende Lsg. eingefüllt u. dann der Tubus verschlossen. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 635—36. Juni 1933. Lille, Freie Fak., Lab. f. org. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**R. Jacquemain**, *Apparat zur Sublimation von Jod*. An einem ca. 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben wird unten ein weiter mit Einschlifftopfen verschließbarer waagerechter Tubus angebracht, durch den die mit zu sublimierendem J beschickten Schiffchen am Boden des Gefäßes eingeführt werden. Am unteren Ende des eingeschlifften Rückflußkühlers ist ein kleiner Becher angehängt, der bei der Sublimation (auf dem Sandbad)  $\text{W. u. H}_2\text{SO}_4$  auffängt. Nach beendeter Sublimation wird dieser Becher entfernt, die Schiffchen werden zur Hälfte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt u. durch

einen seitlich angeschmolzenen Hahn evakuiert, wodurch das J rasch getrocknet wird. Die Schiffchen werden entfernt, das J von den Wänden abgekratzt u. durch den untern Tubus entleert. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 633—35. Juni 1933. Besançon, Naturw. Fak., Lab. f. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**C. D. Wilson, G. T. Parker** und **K. C. Laughlin**, *Glasfüllkörper für Laboratoriumsfraktionierkolonnen*. Vff. empfehlen, Glasstäbe zu engen Spiralen zu biegen u. kleine Stücke davon als Füllkörper zu verwenden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2795—96. Juli 1933. Pennsylvania, State College.) ECKSTEIN.

**A. Büchner** und **A. Etzrod**, *Das Gleichstromnetz als Wechselstromquelle für Meßzwecke*. Es wird für Brückenmessungen eine Wechselstromquelle vorgeschlagen, die geeignet ist, den elektromagnet. Summer zu ersetzen. Die Meßwechselspannung kann aus dem Starkstromnetz, speziell dem Gleichstromnetz, entnommen werden. Jedes Gleichstromnetz, mit Ausnahme der Batteriespeisung, besitzt eine Wechselstromkomponente, die sich leicht durch einen Kondensator abspalten läßt. Bei der üblichen Netzspannung von 220 V beträgt die Wechselspannung rund 9 V effektiv, doch ist dieser Wert durch Belastungsänderungen starken Schwankungen unterworfen. Es wird die Ursache der Welligkeit des Gleichstroms geschildert u. die Konstruktion eines derartigen „Netzsummers“ beschrieben. Bei der Entnahme des Wechselstroms aus dem Gleichstromnetz kommt man nicht wesentlich über 1 Watt Wechselstromleistung hinaus, da der innere Widerstand des Netzes groß ist. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 668—70. Aug. 1933. Göttingen, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) GAEDE.

**B. W. Robinson**, *Die Elektrometriode im Röntgenionisationsspektrometer*. Die von TEEGAN (C. 1933. I. 3975) empfohlene Röhre wird vom Vf. seit 18 Monaten angewandt. (Nature, London 131. 546. 15/4. 1933. London, DAVY-FARADAY Lab.) SKAL.

**O. Dahl, L. R. Hafstad** und **M. A. Tuve**, *Über die Technik und Verwendung von Wilsonnebelkammern*. Vff. beschreiben die Veränderungen der Anordnung einer WILSON-BLACKETTsohen Nebelkammer, die erforderlich sind, um die Ionenbahnen hoher Geschwindigkeit aus einem Hochspannungsrohr aufzunehmen. Die WILSON-Kammer arbeitet in jeder Stellung. Außerdem wird eine neue *Hg-Bogenlampe*, die zur Belichtung feinkörniger Positivemulsionen geeignet ist, beschrieben. (Rev. sci. Instruments 4. 373—78. Juli 1933. Carnegie Institution of Washington.) G. SCHMIDT.

**Herschel Hunt**, *Spektroskopie in der Chemie. I. Flammenspektren*. Die Anwendung des Taschenspektroskops mit AMICI-Prisma u. des BUNSENSCHEN Spektroskops wird beschrieben. Die Wellenlängen der wichtigsten Linien u. Banden für die Identifizierung von 18 Elementen werden angegeben. (J. chem. Educat. 10. 487—89. Aug. 1933. Lafayette, Indiana, Purdue Univ.) SKALIKS.

**A. K. Russanow**, *Spektroskopische Analyse von Mineralien mit Hilfe des Acetylenluftbrenners*. Die direkte Analyse von festen Stoffen mit Hilfe der für Lsgg. vielfach verwendeten Flammenmethode zeichnet sich aus durch Einfachheit der Flammenspektren u. durch die Abwesenheit von zahlreichen Linien der Elektroden, die in den Bogen- u. Funkenspektren auftreten. Um den bis jetzt bestehenden Mangel eines handlichen Verf., das eine sichere, dauernde u. gleichmäßige Einführung der Analysesubstanz in die Flamme ermöglicht, zu beheben, beschreibt Vf. die Konstruktion eines Brenners mit einer durch einen Luftstrom betätigten Einblasvorr. Die Flamme wird dadurch in allen Teilen gleichmäßig gefärbt. Die durch das Einblasen erregten Spektren sind glänzender u. linienreicher als die durch Einführung der Substanz von außen. Durch Einblasen von Mineralpulvern in die Acetylen-Luftflamme können nachgewiesen werden: *K, Na, Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Mg, Tl, In, Cr, Cu, Mn, Ag, Fe, Co, Ni*. Unter konstant bleibenden Bedingungen der Erregung von Spektren ermöglicht das Verf. über den quantitativen Geh. an Elementen in der Analysesubstanz zu urteilen. In Glimmern beträgt die Empfindlichkeitsgrenze für den Nachweis von Rb 0,005%, für Cs 0,004% bei Verwendung des Einblasverf. (Z. anorg. allg. Chem. 214. 77—80. 2/9. 1933. Moskau, Spektroskop. Labor. d. Inst. f. angew. Mineralogie.) E. HOFFMANN.

**Welton J. Crook**, *Metallurgische Spektralanalyse*. Aufbau u. Anwendungsweise eines großen Gitterspektrographen für Metallanalysen. Wesentlich ist die neue Art der Auswertung, wobei das aufgenommene Spektrum vergrößert (1 Å entspricht 5 mm) auf eine Tafel projiziert wird, die die Spektren von 33 üblichen Elementen enthält. Das mühevolle Arbeiten mit dem Mikrokomparator wird ganz umgangen. An Hand von Aufnahmen wird das Verf. für einige Werkstoffe vorgeführt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 21. 708—32. Aug. 1933.) GOLDBACH.

**R. Legendre**, *Ein neues Colorimeter*. Ausführliche Beschreibung u. schemat. Darst. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1875—77. 19/6. 1933.) ECKSTEIN.

**G. A. Millikan**, *Ein einfaches photoelektrisches Colorimeter*. Das Colorimeter benutzt die Cu-CuO-photoelektr. Differentialzelle u. Farblinor u. hat sich im besonderen zur Messung der O<sub>2</sub>-Sättigung von Hämoglobinslg. bewährt. Mit Hilfe dieser einfachen Apparatur ist es möglich, schnelle, von subjektiven Einflüssen freie Messungen an kleinen Flüssigkeitsmengen auszuführen. (J. Physiology 79. 152—57. 4/9. 1933. Cambridge, Univ., Physiol. Labor.) WADEHN.

**G. Frederick Smith** und **V. R. Hardy**, *Schnelle Herstellung von wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für die Acidimetrie. Dissoziation und Entwässerung von NaHCO<sub>3</sub> unter vermindertem Druck*. Die Dissoziation von NaHCO<sub>3</sub> bei vermindertem Druck (rotierende Ölpumpe) wurde untersucht. Bei 77° beginnt die Dissoziation u. wird bei 305° in weniger als 2 Min. vollständig. Die Entwässerung des auf die geschilderte Weise bei 305° gewonnenen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dauert im Vakuum 15 Min. (bei gewöhnlichem Druck 2 Stdn.). Eine weitergehende Dissoziation tritt auch bei länger dauerndem Erhitzen nicht auf. (J. chem. Educat. 10. 507—08. Aug. 1933. Urbana, Univ. of Illinois.) SKALIKS.

**J. A. V. Butler** und **G. Armstrong**, *Elektrometrische Titrationen mit Sauerstoffelektroden*. Vff. finden, daß eine Pt-Elektrode, die erst kurze Zeit anod. polarisiert ist u. dann einer sehr kurzen kathod. Polarisation ausgesetzt ist, gut reproduzierbare Potentiale gibt, die von dem p<sub>H</sub> der Lsgg. abhängig sind. Die für die elektrometr. Titrationen benutzte Apparatur ist beschrieben. Die Ergebnisse der Messungen sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. Die Methode versagt bei HCl u. leicht oxydierbaren organ. Säuren. Ebenso gibt Phosphorsäure schlechte Werte. (Trans. Faraday Soc. 29. 862—63. Aug. 1933.) GAEDE.

**Werner Hiltner**, *Neuartige Elektrodenpaare für die potentiometrische Schnellanalyse*. (Vgl. C. 1933. I. 2980.) Salzelektroden können auch als Indicatorelektroden angewandt werden, z. B. die AgJ-Elektrode für Cl', Br', J', SCN', CrO<sub>4</sub>'', AsO<sub>4</sub>'', (COO)<sub>2</sub>'', SO<sub>3</sub>'', S'' usw., bedingt auch für S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' u. CN'. Die AgJ-Elektrode ermöglicht die potentiometr. Best. aller Kationen, die mit den genannten Anionen wl. oder komplexe Salze bilden, ferner die potentiometr. Verfolgung von Fällungsreakt. Für Titrationen mit S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' (Best. von Cu'') ist besonders eine Ag<sub>2</sub>S-Elektrode (Ag-Überzug auf Pt mit S'' sulfidiert) geeignet. Die Möglichkeit, weitere solche „Elektroden zweiter Art“ herzustellen, wird diskutiert. (Chemiker-Ztg. 57. 704. 6/9. 1933. Breslau, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**R. C. Hoather**, *Apparat zur Schnellbestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff oder anderen Gasen*. Ein mit nichtporösen Siederleichterern beschickter Dest.-Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, durch den ein Heberrohr (mit Schraubenquetschhahn verschließbar), das absteigende Dampfrohr u. ein Rohr zur Verb. mit den Probenpipetten hindurchgeführt werden; auch die letztere Verb. ist durch Schraubenquetschhahn abschließbar. Wenn der Dampfraum vollständig mit Wasserdampf gefüllt ist, wird das zunächst eingebrachte W. durch das Heberrohr abgelassen u. die zu untersuchende Probe eingefüllt. Das entwickelte Gas wird unter Hg aufgefangen u. kann dann analysiert werden. Aus dem Pipettenrohr kann man dem Inhalt des Dest.-Kolbens Reagenslgg. zufließen lassen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 689—90. 25/8. 1933. London, Univ. College, RAMSAY-Lab. f. physik. u. anorg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**W. I. Panassjuk**, *Reagens zur Sauerstoffbestimmung*. Die Vers., das Pyrogallol im Orsatapp. durch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerte bzw. neutrale Lsgg. von FeSO<sub>4</sub> oder FeCl<sub>2</sub> zu ersetzen, ergaben negative Resultate. — Eine Absorption des O<sub>2</sub> in einer Fe(OH)<sub>2</sub>-Lsg., welche durch Fällung von FeSO<sub>4</sub> mit NaOH gewonnen wurde, findet zwar statt, doch verläuft die Oxydation sehr langsam. Bessere Resultate werden erhalten, wenn die Fällung des FeSO<sub>4</sub> mit 10%ig. NH<sub>4</sub>OH-Lsg. erfolgte. Infolge der Verschmutzung der Capillarröhrchen in letzterem Falle mußte auch von diesem Verf. abgesehen werden. Günstige Resultate werden dagegen erhalten, wenn zur NH<sub>4</sub>OH-Lsg. Weinsäure hinzugesetzt wird. Die Absorption des O<sub>2</sub> erfolgt mit dieser Lsg. vollständig, jedoch langsamer als mit der Pyrogallollsg. Eine Beschleunigung läßt sich erreichen, wenn die Konz. der Lsg. erhöht wird u. die Capillarröhrchen des Absorptionsgefäßes durch Cu-Drahtstückchen ersetzt werden. Die Absorptionslgg. wird am besten wie folgt hergestellt: 35,4 g FeSO<sub>4</sub> werden k. in 120 ccm W. gel. u. filtriert, zu der Lsg. werden darauf 10 g

Weinsäure in 45 ccm 25<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. NH<sub>3</sub> zugesetzt. Bei der Luftanalyse mit dieser Lsg. wurde der O<sub>2</sub> in 7—8 Minuten absorbiert. Auch die Verss. zur Analyse von Generatorgas ergaben befriedigende Resultate. Die Verss. werden fortgesetzt. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chomitschni Shurnal] 7. Wiss. Teil. 94—97. 1932.) KLEVER.

**M. Hegedüs**, *Über die Schwefelbestimmung in Sphalerit und in anderen Mineralien*. Vf. stellte fest, daß beim Aufschluß von Sphalerit u. anderen S-haltigen Mineralien mit Königswasser nach WINKLER Verluste durch Bldg. von SCl<sub>2</sub> entstehen. Er empfiehlt die Verwendung von HNO<sub>3</sub> u. reinem Br. Verluste durch Bldg. von SBr<sub>2</sub> konnten nicht beobachtet werden. Das WINKLERSche Halbmikroverf. ist für die Best. kleinster Substanzmengen S-haltiger Mineralien vorteilhaft. (Z. analyt. Chem. **94**. 101—11. 18/8. 1933. Budapest, Kgl. Ung. Petrus-Pázmány-Univ.) ECKSTEIN.

**Hilde Thurnwald und A. A. Benedetti-Pichler**, *Mikroanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode*. Es wird über Verss. zur Best. kleiner Mengen Phosphorsäure nach der Methode von SONNENSCHNEIN (vgl. J. prakt. Chem. **53** [1851]. 339) berichtet. Die PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> werden als Ammoniumphosphormolybdat zur Ausfällung gebracht. Der Nd. wird in NH<sub>3</sub> gel. u. aus dieser Lsg. werden die PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> als MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O ausgefällt. Dieser Nd. wird zur Wägung gebracht. Die angegebenen Beleganalysen zeigen eine größte Abweichung von 0,07<sup>0</sup>/<sub>100</sub> (bezogen auf den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh.) von der Theorie. Im Filtrat von Ammoniumphosphormolybdatnd. können weitere Bestandteile bestimmt werden, da die Entfernung des nur in geringen Überschusse zur Anwendung gelangenden Molybdatreagens keine Schwierigkeit bereitet. (Z. analyt. Chem. **86**. 41—45. New York Univ., Washington Square College, Chemistry Department.) DÜSING.

**Joseph Lindner**, *Über die Störung der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Barytlaugen*. Entgegen der von DITTLER u. HUEBER (C. 1931. II. 2037) vorgeschlagenen Verwendung von 0,01-n. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. u. Methylrot als Indicator zeigt Vf., daß verdünnte Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsgg. um so mehr SiO<sub>2</sub> aus den Glasgefäßen aufnehmen können, je verdünnter sie sind, wodurch die CO<sub>2</sub>-Werte zu hoch ausfallen (vgl. C. 1927. II. 2556). Die Ggw. von BaCl<sub>2</sub> vermindert die Löslichkeit des Ba-Silicats u. dadurch die Aufnahmefähigkeit für SiO<sub>2</sub>. Als Titrierfl. dient 0,1 oder höchstens 0,05-n. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg., die etwas BaCl<sub>2</sub> enthält, als Indicator Phenolphthalein. (Z. analyt. Chem. **94**. 1—7. 1933. Innsbruck.) ECKSTEIN.

**F. S. Pertschk**, *Schnellanalyse von Wasserglas*. Das Verf. von TANANAJEW (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1932. Nr. 8/9. 24) ist auch zur Wasser-glasanalyse verwendbar. Statt HNO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> benutzt Vf. HCl u. NH<sub>4</sub>Cl. Zur SiO<sub>2</sub>-Best. werden 2 g Wasserglas nach Zusatz von 1,5—2 g NH<sub>4</sub>Cl u. 15 ccm HCl 10 Min. auf dem sd. W.-Bad erhitzt, mit 50 ccm h. W. verdünnt u. schnell filtriert. Der Nd. wird erst vorsichtig verascht u. dann 1/2 Stde. auf dem Gebläse geglüht. Zur Alkalibest. werden 2 g in h. W. gel. u. mit HCl u. Methylorange als Indicator titriert. Analysendauer für beide Bestst. 3 Stdn. (Z. analyt. Chem. **94**. 23—24. 1933. Kiew, Ukrain. wissensch. Forsch.-Inst. f. Baumaterialien.) ECKSTEIN.

**Carl G. Schwalbe und Gertraud Just**, *Zur Kenntnis der Fluornatriumbestimmung nach Penfield*. Zur Best. des NaF in damit konservierten Holzarten wird das Holz mit Ca-Acetatlg. getränkt, vorsichtig verascht, das NaF in CaF<sub>2</sub> übergeführt u. nach PENFIELD mit Quarzpulver u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weiter behandelt. Vf. empfehlen zur quantitativen Erfassung des SiF<sub>4</sub> einen besonderen App., der eine eingeschmolzene Glasfilterplatte enthält, die äußerst kleine Luftbläschen durch das breiige Gemisch von SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchdringen läßt, wodurch das SiF<sub>4</sub> vollständig in die Vorlage übergetrieben wird. (Z. analyt. Chem. **94**. 86—89. 18/8. 1933. Eberswalde.) ECK.

**J. H. Boulard**, *Konduktometrisches Verfahren zur Titration von Kalium*. An Stelle der von RAUCH (C. 1927. I. 2224) vorgeschlagenen potentiometr. Titration von K<sup>+</sup> mit Ca<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in alkoh. Lsg., die eine Rücktitration des Überschusses mit ZnSO<sub>4</sub> erfordert, empfiehlt Vf., dieselbe Rk. konduktometr. zu verfolgen. Die Titration wird in neutraler oder gegen Phenolphthalein schwach alkal. Lsg. vorgenommen. Bei einer K<sup>+</sup>-Konz. von ca. 0,015—0,06-n. soll die Lsg. ca. 36 Vol.-% A., bei Konz. unter 0,01-n. bis herab zu ca. 0,004-n. ca. 50 Vol.-% A. enthalten. Durch Zugabe von Ca<sup>++</sup> zweckmäßig als Ca-Acetat kann die Fällung beschleunigt werden. Das Reagens soll mindestens 20—30-mal so konz. wie die K<sup>+</sup> enthaltende Lsg. sein, die Einstellung erfolgt mit KMnO<sub>4</sub> oder konduktometr. mit einer Lsg. von bekanntem K<sup>+</sup>-Geh. Zweckmäßig werden bei der Titration auf je 50 ccm 0,5—1 g K<sub>2</sub>CaFe(CN)<sub>6</sub>-Kristalle zugefügt.

Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> u. Mg<sup>++</sup> stören nicht, Ba<sup>++</sup> u. Schwermetalle müssen abwesend sein. SO<sub>4</sub><sup>''</sup> oder PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> werden mit Ca-Acetat entfernt, wenn sie nicht schon bei Zugabe von A. u. Neutralisation von dem vorhandenen Ca<sup>++</sup> gefällt werden. Die Genauigkeit des Verf. wird mit 1—2% angegeben. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 270—72. 25/8. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**O. Brunck**, *Die gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums und seine Trennung von Magnesium*. VI. empfiehlt die Best. des Ca aus h., schwach ammoniakal. Lsg. mit Ammonoxalat u. Wägung des Nd. nach Trocknen bei 105—110° als CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Die Trennung vom Mg gelingt unter Vermeidung einer zweiten Fällung, wenn die Konz. des Mg 0,07—0,08 g/100 ccm nicht übersteigt. Das Verhältnis Ca: Mg ist dabei von untergeordneter Bedeutung. (Z. analyt. Chem. 94. 81—86. 18/8. 1933. Freiberg [Sachsen], Bergakademie.)

ECKSTEIN.

**W. Kemula und J. Rygielski**, *Qualitative und quantitative spektrographische Bestimmung des Berylliums in Mineralien und Gesteinen*. Für die spektrograph. Best. des Be werden 2 Methoden angegeben. Bei der ersten Methode wird die Substanz zur charakterist. Strahlung durch den hochgespannten, schnell schwingenden elektr. Bogen erregt. Die Erregbarkeit des Be übertrifft um das 500-fache diejenige des Na; auf Grund der Linie 3131 Å läßt sich Be in reinen Be-Lsgg. bis zur Konz. 0,000 009 gatom/l nachweisen; von anderen Be-Lösungen eignen sich für spektrograph. Unters. noch 2348,6, 2494,4, 2650,9, 3130,4, 3321,4 u. 4572,7 Å. Am empfindlichsten ist aber die Linie 3131 Å. Durch unmittelbare Analyse der festen, mit HCl befeuchteten Gesteinsprobe kann man höchstens die qualitative Zus. feststellen; die einzige rationelle Methode der Analyse im hochgespannten, schwach schwingenden Bogen ist die Unters. der Lsgg. In Ggw. von Na, K, Li, Cs, B, Ca, Ba, Mg u. Al läßt sich Be bis zur Konz. von 0,001% bestimmen (auf Grund der Linie 3131 Å). In Ggw. von Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Ti, Zr, W, V u. Mo ist man gezwungen, sich der Linie 2348,6 Å zu bedienen, die Grenze der Be-Best. beträgt dann nur 0,001%, bzw. 0,01% Be, wenn man sich der Linie 2494 Å bedienen muß. Beispiel: Ein Gemisch (0,1 g) von Beryll der Zus. 3 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6 SiO<sub>2</sub> u. Granit (1:100) wird in HF gel., abgeraucht, mit HCl in die Chloride übergeführt u. in 10 ccm gel. Die Lsg. enthält 0,0005% Be. Nach der Linie 3131 Å wurde festgestellt, daß der Be-Gehälter größer als 0,0001% u. kleiner als 0,001% ist. — In der zweiten Methode dient der Gleichstrombogen als Erregungsquelle. Die Unters. betrafen insbesondere die Reproduzierbarkeit der Aufnahmen u. die Gewinnung von wenig komplizierten, nicht allzu linienreichen Spektren. Die Reproduzierbarkeit der Spektren wird stark verbessert (vgl. FESEFELDT, C. 1929. I. 1843) durch Anwendung eines hochgespannten Stromes (10—20 Amp.), wenn die Elektrodenenden eine kleine Oberfläche haben, wenn die untersuchte Substanz absol. trocken ist. Es wurde hierbei ein neues Verf. der aufeinanderfolgenden Aufnahme der Spektren der zu analysierenden Substanz ausgearbeitet, das die Entdeckung von Elementen gestattet, deren charakterist. Spektrallinien durch die Ggw. anderer Elemente maskiert werden. Experimentell wird das durch Photographieren der nacheinander verlaufenden Stadien der Verbrennung u. der damit verbundenen fraktionierten Dest. der Elemente erreicht. Mittels dieser Methode kann 0,01% Be im Gemisch mit Na, K, Ba, Mg, Al, Si u. mit Granit auf Grund der Linien 3131 Å u. 2348,6 Å bestimmt werden. Bestimmt wurde der „dämpfende“ Einfluß verschiedener Elemente auf die Emission der Be-Linien. Er entspricht der Reihenfolge: K, Na, Ba, Ca, Mg, Al, Si. Diese Reihenfolge stimmt gut überein mit dem Ionisationspotential dieser Elemente. (Przemysl Chem. 17. 89—97. Mai 1933. Lemberg, Univ.) SCHÖNFELD.

**Paul Klinger und Otto Schliessmann**, *Bestimmung von Zirkon in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen mit Hilfe von Phenylarsinsäure*. Die bisherigen Verff. zur Best. von Zr in Eisenlegierungen werden kurz besprochen, das Kupferonverf. wird kritisiert. Für die Verwendung der Phenylarsinsäure zur Zr-Best. wird die Arbeitsweise beschrieben u. die Genauigkeit des Verf. durch Vergleich mit dem Kupferonverf. bei Roheisen, C-Stählen, legierten Stählen u. Ferrozirkon nachgeprüft. Das Verf. arbeitet rascher u. ist bei legierten Materialien zuverlässiger. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 113—15. Aug. 1933. Essen, Chem. Hauptlabor. Fried. Krupp A.-G.)

WENTRUP.

**J. G. Thompson und J. S. Acken**, *Bestimmung der Tonerde und Kieselsäure im Stahl nach dem Salzsäurerückstandsverfahren*. Das Analysenverf. wird beschrieben. Der Stahl wird mit Salzsäure (1:2) behandelt, der Rückstand wird aufgeschlossen, SiO<sub>2</sub> abgeschieden u. mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bestimmt. Im Filtrat des Aufschlusses wird Al, nach Abtrennung von Fe, Cr, Mn durch NaOH-Fällung, als Phosphat bestimmt. Mn kann in der NaOH-Fällung bestimmt werden. Durch anwesendes Al-Nitrid wird das Verf.

nicht gestört, wenn der  $N_2$ -Geh. gering ist. Bei nitriertem Material erscheint Al fast nur als Nitrid im Rückstand. Vergleichsverss. zeigen gute Übereinstimmung des beschriebenen Verf. mit dem Brom- u.  $HNO_3$ -Verf. Bzgl. der Erfassbarkeit des  $MnO$  aus Mn-Silicaten wurde gefunden, daß das Verf. nur bei Silicaten mit mehr als 50%  $SiO_2$  angenähert richtige Werte liefert. Ebenso kann  $SiO_2$  aus Silicaten nur unter diesen Bedingungen genügend genau bestimmt werden. (Bur. Standards J. Res. 9. 615—23. 1932.)

WENTRUP.

**J. Gølse**, *Über die Reaktion von Spacu. Zusammensetzung des komplexen Kupfer-Pyridin-Sulfocyanidniederschlags*. Die Zus. des bei der Rk. zwischen  $Cu^{++}$ ,  $SCN^-$  u. Pyridin nach SPACU (C. 1930. I. 264) entstehenden Nd. kann wegen seiner Zersetzlichkeit nicht direkt ermittelt werden. Eine Unters. zu ihrer indirekten Ermittlung wird beschrieben. Best. des  $SCN^-$  (als  $BaSO_4$ ) u. des Pyridins (> Chloroplatinat) in der überstehenden Lsg. u. des  $Cu^{++}$  (< 1 mg colorimetr. in der Lsg., > 1 mg im Nd.). 2 Verbh. sind zu unterscheiden:  $(SCN)_2Cu(C_5H_5N)_2$ , unl. in W. u. Chlf., u. eine andere, nur bei Ggw. eines Pyridinüberschusses existenzfähige, in Chlf. l. Verb., vermutlich  $(SCN)_2 \cdot Cu(C_5H_5N)_4$ . Unterss. bzgl. des Einflusses der Cu-, der  $SCN^-$ - u. der Pyridinkonz., der Temp. u. der Verdünnung ergaben folgendes: die Fällung des Cu nach SPACU ist nie vollständig, sondern es bildet sich ein Gleichgewicht. Dieses wird zugunsten der Nd.-Bldg. verschoben durch  $SCN^-$ -Überschuß, zu ihren Ungunsten durch Pyridinüberschuß, Verdünnung u. Temp.-Erhöhung. (Vgl. auch C. 1933. II. 2427. 2428.) (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux 71. 126—51. 1933.)

DEGNER.

**Naoto Kameyama und Shoji Makishima**, *Bestimmung kleiner Wismutmengen neben viel Kupfer und Chlorid*. Verf. beruht auf der Adsorption des Bi als bas. Salz durch frisch gefälltes  $MnO_2$ . Vff. versetzen die ganz schwach ammoniakal. Lsg. mit 50%ig.  $MnSO_4$ -Lsg. u. dann tropfenweise mit n.  $KMnO_4$ -Lsg. Die Fällung ist je nach den Bi-Mengen mehrfach zu wiederholen. Die Ndd. werden in  $H_2SO_4$  u. etwas  $H_2O_2$  gel. u. das Bi entweder mit o-Oxychinolin oder colorimetr. mit Tetracetylammoniumjodid bestimmt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 364 B—65 B. Juni 1933. Tokyo, Imperial Univ. [Orig.: engl.]

ECKSTEIN.

### Organische Substanzen.

**S. Z. Roginski und F. H. Rathmann**, *Die Bestimmung von Propylen und Cyclopropan nebeneinander*. Das Gasmisch kann leicht, schnell u. quantitativ mittels wss. J-Br-Lsg. analysiert werden. Die gleiche Lsg. gestattet eine vollständige Entfernung von Propylen aus Cyclopropan. Messungen der Isomerisationstemp. ergaben die Richtigkeit der von TRAUTZ u. WINKLER (C. 1923. I. 1213 u. 1216) gefundenen Werte. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2800—05. Juli 1933. Leningrad, U. S. S. R., Inst. of Chemical Physics.)

ECKSTEIN.

**L. Palfray, S. Sabetay und Denise Sontag**, *Nachweis des primären Phenyläthylalkohols als Oxalat*. Zum Nachweis des in zahlreichen äth. Ölen vorkommenden primären Phenyläthylalkohols werden 5 Tropfen des Öls wenige Minuten mit 0,1 g wasserfreier Oxalsäure aufgekocht, nach Zusatz von 1 ccm W. u. 2 ccm A. erneut erhitzt u. abgekühlt, wobei das Oxalat auskristallisiert. F. 50—50,5°, nach Umkristallisieren aus 80%ig. A. bei 51—51,5°. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 15. 338—39. 15/8. 1933.)

ECKSTEIN.

**L. Marks und R. S. Morrell**, *Die Bestimmung des Carbonyl- und Aldehydgehaltes von organischen Verbindungen. Wertbestimmung von Phenylhydrazin*. Vff. unterziehen bekannte Methoden zur Best. der CO-Gruppe in organ. Verbh. einer krit. Betrachtung. Sie kommen für drei Methoden, die Phenylhydrazin u. FEHLINGSche Lsg. benutzen, zu folgendem Resultat: die Methode von MAC LEAN arbeitet nicht sicher, wenn eine Substanz (vgl. J. biol. Chemistry 7 [1913]. 611) unbekannter Zus. vorliegt. Die Methode von WATSON SMITH (Chem. News 93 [1906]. 83) ist unzuverlässig. ELLIS' (vgl. C. 1927. II. 143) Abänderung der Methode von WATSON SMITH gibt zufriedenstellende Resultate; sie kann gleichzeitig zur Wertbest. des Phenylhydrazins benutzt werden. (Analyst 56. 508—14. 1931. Birmingham, Central Technical College, Chemistry Department.)

DÜSING.

**Richard Kuhn und Hubert Roth**, *Mikrobestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen*. Beschreibung eines App. zur Mikrobest. von Acetyl- u. Benzoylgruppen, mit dem es möglich ist, die gebildete Essigsäure bzw. Benzoesäure unter gewöhnlichem Druck zu dest. Die Verseifung kann mit  $H_2SO_4$  oder Toluolsulfosäure ebenso wie mit wss. u. alkoh. Alkali durchgeführt werden. Der App. kann auch zur

Best. C-ständiger  $\text{CH}_3$ -Gruppen nach KUHN u. L'ORSA (C. 1931. II. 3127) verwandt werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1274—78. 13/9. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chemie.)

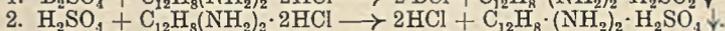
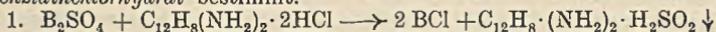
SCHÖN.

O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman, *Die Bestimmung der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nebeneinander*. Die Best. der Ameisensäure erfolgt zweckmäßig statt mit  $\text{HgCl}_2$  nach AUERBACH u. ZEGLIN (C. 1923. II. 1138) mit  $\text{HgO}$ , da offenbar ein Teil des  $\text{HgCl}_2$  durch anwesende Red.-Mittel, wie Acetyl-methylcarbinol, reduziert wird. Wie in den früheren Arbeiten von WERKMAN (C. 1932. I. 1274 u. 1275) werden die Teilungskonstanten festgestellt. Sie betragen bei Verteilung zwischen Ä. u. W. für die  $\text{HCOOH}$ : 84,5; für Eg. 82,1 u. für Propionsäure 58,8. Zur Best. der Eg. u. der Propionsäure wird eine indirekte Titrationsmethode beschrieben. Zur bequemen Feststellung der Ergebnisse wird die Aufstellung eines Nomogramms empfohlen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 247—50. 15/7. 1933. Ames, Iowa Agricultural Experiment Station.)

ECKSTEIN.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Sydney L. Wright und Crispin L. Allison, *Die Bestimmung der Gesamtbasen*. Die Methode von W. C. STADIE u. E. C. ROSS (C. 1926. I. 1467) wird für Bestst. an Materialien, die reich an Ca u. P sind (*Faeces*), modifiziert (vgl. KIRJAU, C. 1929. II. 2997, 1931. II. 2763). Die Basen (B) werden an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebunden u. diese hernach mit *Benzidinchlorhydrat* bestimmt.



Wenn das Filtrat titriert wird, so ist eine Best. der überschüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht nötig, da nur die vorher gebundene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfaßt wird. Bei der Veraschung muß bei Ggw. von Phosphaten darauf geachtet werden, daß event. gebildete Metaphosphate in Orthophosphate umgewandelt werden. Bis 0,015-mmol. P wird die Probe in ein Zentrifugenglas gebracht, 2 Tropfen 0,04%ig. *Bromkresolgrün* zugefügt, mit HCl oder  $\text{NH}_3$  auf Farbumschlag eingestellt, auf 20 ccm verd., 1 ccm  $\frac{1}{30}$ -mol. Ferriammonalaun (I, 1,6%) u. tropfenweise 0,5%  $\text{NH}_3$  zugesetzt, bis die Farbe nach grün sehr blau umschlägt. Für größere oder unbekannte Phosphatmengen wird 0,5—1,0 ccm  $\frac{1}{3}$ -mol. I angewendet. Der Nd. wird abzentrifugiert u. die Lsg. filtriert. Es empfiehlt sich, vor vollendeter Fällung schon einmal zu zentrifugieren, um Sicherheit für Ggw. eines Fe-Überschusses zu haben. Kontrollen zeigten, daß nicht durch Adsorption von Basen an den Nd. Verluste entstehen. Wichtig ist jetzt, daß für das Glühen der Sulfate die Bedingungen richtig eingehalten werden, da wohl  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  beständig sind,  $\text{MgSO}_4$  aber  $\text{SO}_3$  abspaltet u.  $\text{CaSO}_4$  swl. werden kann. Ein aliquoter Teil (0,08 bis 0,25 Milliäquivalente Base) wird unter Zugabe von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einen Pyrexkolben gebracht u. das W. auf dem Dampfbad entfernt. Ein Überschuß an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist erwünscht. Es wird jetzt auf der Heizplatte erhitzt, bis die  $\text{SO}_3$ -Entw. nachläßt u. dann in einem Ofen von 500—600° erhitzt (5—10 Min.), bis die  $\text{SO}_3$ -Entw. beendet ist. Nun werden 15 ccm W. zugefügt, alles in Lsg. gebracht (unter diesen Bedingungen bleiben derartige Ca-Mengen l. in W.), 3 ccm Benzidinlsg. (4 g in 45 ccm n. HCl + 375 ccm W.) zugesetzt u. 15 ccm des Filtrats mit carbonatfreier 0,02-n. NaOH gegen Phenolrot in der Hitze titriert. Bei hohem Ca-Geh. (> 0,03 Milliäquivalente) erwärmt man erst mit 5 ccm 0,05-n. HCl, ehe man nach dem Abkühlen das Reagens zugebt, füllt dann auf 25 ccm auf u. titriert 20 ccm. (J. biol. Chemistry 100. 1—11. März 1933. Philadelphia, Univ. von Pennsylvania, John Herr Musser Dep. of Research Med.) REUTER.

Donald E. H. Frear und O. J. Kahlenberg, *Eine Studie über die Genauigkeit der Mc Crudenmethode für Calcium und Magnesium in biologischen Materialien*. MC CRUDEN (J. biol. Chemistry 7 [1909/10]. 201; 10 [1911/12]. 187); Modifikation von J. O. HALVERSON u. J. A. SCHULZ (J. Ind. and Eng. Chem. 12 [1920]. 77). MORRIS, NELSON u. PALMER (C. 1931. II. 2234) hatten vorgeschlagen, die Asche mit wasserfreier Soda zu schmelzen u. erheblich höhere Werte gefunden als die ersten Autoren. Vff. können die großen Vorteile des Schmelzens bestätigen u. können z. B. von zugesetztem Ca u. Mg 100% wieder finden. *Ca-Best.* 2—6 g Substanz werden bei 600° in 6 Stdn. in Pt-Schale verascht, 2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugesetzt u. auf höchstens 900° erhitzt. Es wird in verd. HCl gel. u.  $\text{SiO}_2$  auf dem W.-Bad abgeschieden. Dies ist unentbehrlich. Weitere Best. nach HALVERSON u. SCHULZ (l. c.). — *Mg-Best.* Filtrat vom Ca-Oxalat mit  $\text{HNO}_3$  auf dem W.-Bad abgedampft, dann nochmals mit HCl. Nach dem Verd. u. Neutralisieren wird Mg als *Mg-Citrat* gefällt (2-mal) u. als MgO bestimmt. (J. biol.

Chemistry 100. 85—95. März 1933. Inst. of Animal Nutrition, Pennsylvania State Coll., State Coll.)

REUTER.

**F. Holtz und Chr. Roggenbau**, *Zur Kenntnis des Bromspiegels. Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von H. Zondek, A. Bier und Mitarbeitern*. Um die Zuverlässigkeit der von H. ZONDEK, A. BIER u. Mitarbeitern angegebenen *Br-Mikroanalyse* im Blut (vgl. C. 1932. I. 2197. 2861. 3192), die als Grundlage für die Theorie von ZONDEK über den Schlaf u. über das man.-depressive Irresein dient, zu prüfen, lieferten Vf. den genannten Autoren Blutproben von psych. Kranken, bald mit, bald ohne Zusatz von KBr zur Unters. ein. Die Unters.-Ergebnisse bewiesen die Unzulänglichkeit der verwandten Analysenmethodik. In den gleichen Blutproben wurden verschiedene Werte gefunden, die ganz erheblich von den von H. ZONDEK für die Psychosen angeblich charakterist. erklärten Zahlen abwichen. (Klin. Wschr. 12. 1410—11. 9/9. 1933. Berlin, Charitee.)

FRANK.

**Hermann Zondek**, *Entgegnung zu der Arbeit von F. Holtz und Chr. Roggenbau*. Vf. erklärt, daß die *Br-Mikrobest.*-Methode nach ROMAN klin. einwandfreie Werte ergibt u. daß die von ihm erzielten Ergebnisse, die sich auf mehr als 100 Einzelanalysen stützen, richtig sind. In 5 von ROGGENBAU zur Kontrolle unter verschiedenen Namen eingesandten Blutproben, die aber dem gleichen Kranken mit man.-depressivem Irresein entstammten, wurden gut übereinstimmende Br-Werte gefunden. Der Methode von ROMAN haftet eine gewisse Schwierigkeit der Ausführbarkeit an. (Klin. Wschr. 12. 1411—12. 9/9. 1933.)

FRANK.

**L. Pincussen**, *Bemerkungen zu der Arbeit von F. Holtz und Chr. Roggenbau*. Die Angabe von HOLTZ u. ROGGENBAU, daß in einem großen Teil der von ihnen übersandten Mischungen nicht die berechneten Br-Werte wiedergefunden wurden, wird von Vf. bestätigt. Das gleiche gilt von den Analysen der eingesandten Blutproben, die in keiner Weise die Theorie von H. ZONDEK über den Br-Spiegel bei gewissen Geisteskrankheiten stützen. Es wurden dagegen früher von Vf. in Kontrollen mit zugesetztem Br stets richtige Werte gefunden, u. auch sonst entsprachen die Br-Werte im Blut, Harn u. Faeces regelmäßig den erwarteten Ergebnissen. Die jetzigen Fehlschläge dürften durch gewisse unbekannte Verhältnisse bei der Schmelze zu erklären sein. (Klin. Wschr. 12. 1412. 9/9. 1933.)

FRANK.

**R. Douris und M. Plessis**, *Nachweis der Chlorate und Bromate im Blut und Urin*. Nach parenteraler Zufuhr des Chlorats glückt der Nachweis (DENIGÈSsche Rk.) im Blut u. Urin. Die Bromate dagegen werden einer vollkommenen Red. im Organismus unterworfen, so daß ihr Nachweis im Blut u. Urin ein gelingt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 107. 576—78. Paris, Hôpital Leopold Bellan.)

OPPENHEIMER.

**James B. Ayer, Mary Elizabeth Dailey und Frank Fremont-Smith**, *Die quantitative Eiweißbestimmung in der Cerebrospinalflüssigkeit nach Denis-Ayer*. Modifikation der bekannten Methode durch Schaffung einer neuen Eiweiß-Standardlg. u. von veränderten Bedingungen bei der Verd. des Liquor zwecks Verminderung der zur Unters. nötigen Menge u. Verbesserung der Genauigkeit. (Arch. Neurol. Psychiatry 26. 1038—42. Boston, City Hosp.)

OPPENHEIMER.

**Paul Schugt**, *Vereinfachte Aufnahme- und Beluchtungsapparaturen zur Herstellung von Mikroaufnahmen*. (Mit Abbildungen.) (Pharmaz. Ztg. 78. 733—36. 15/7. 1933. Beuel/Bonn.)

DEGNER.

**B. Melichar**, *Bereitung von Titrierflüssigkeiten für die pharmazeutische Analyse*. An Stelle von in der Acidimetrie, Oxydimetrie, Jodometrie u. Argentometrie verwendeter HCl (eingestellt nach NaHCO<sub>3</sub>), MOHR'schem Salz, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. NaCl wird vorgeschlagen, als Standard Lsgg. von Salicylsäure, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. NaCl anzuwenden. (Časopis českoslov. Lékárnictva 18. 141—56. 1933 [nach französ. Auszug ref.])

SCHÖNFELD.

**David Epstein**, *Paraldehyd bei der Digitalisprüfung nach dem Katzenverfahren*. Paraldehyd bietet gegenüber Ä. als Anästheticum folgende Vorteile: geringere %ig. Abweichung der Ergebnisse vom Durchschnitt (3,7% statt 9,2% mit Ä.), größere Einfachheit in der Ausführung u. Überwachung des Verf. u. Auskommen mit 10 cem Fl. je Vers. statt 300 cem bei Ä. Durchtrennung der Halsvagi u. Anwendung von Atropin bieten neben Paraldehyd keine Vorteile. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 6. 169—73. Apr./Juni 1933. Cape Town [Südafrika].)

DEGNER.

**James H. Defandorf**, *Untersuchungen über die biologische Wertbestimmung der Digitalis: Froschverfahren*. Literaturübersicht. Eigene Verss. ergaben folgendes: Die Absorption einer Tinktur vom Bauchlymphsack aus in 1 Stde. im Herbst bei 22,5 bis 25,5° (Optimum 23°) ist bei den Weibchen im Verhältnis > 2,5 : 1 besser als bei den

Männchen, A.-Gehb. von 0—20% beeinflussen sie prakt. nicht, sie ist vom Lymphsack der Männchen aus beim 1-Stde.-Verf. in 17,1%, im 4-Stdn.-Verf. in 93,4% der Tiere vollständig; die kleinste systol. Herzstillstand bewirkende Gabe ist im Frühjahr beim 1- u. beim 4-Stdn.-Verf. 0,7—0,8 mg je g, sie liegt beim intramuskulären Verf. von DOOLEY u. HIGLEY (C. 1922. IV. 979) wenig höher u. beim intravenösen Verf. von SMITH u. MC CLOSKEY (Publ. Health Rep. Supp. 52 [1925]) bei 0,4 mg je g. Das U.-S.-P.-Verf. sollte durch Beschränkung auf die Verwendung der Männchen u. Ausdehnung auf 4 Stdn. Beobachtungszeit verbessert werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 599—608. Juli 1933. Washington, D. C., U. S. A., George Washington-Univ.) DEG.

**Ernst Johan Ottosson**, Ystad, Schweden, *Erhitzen von Flüssigkeiten für medizinische und chemische Zwecke*. Das Heizelement ist in einer isolierenden durchsichtigen M. aus Glas oder Quarz in einem Winkel von etwa 45° angebracht, um die Fl. am Überkochen zu verhindern. Durch ein Rohr kann man die Fl. im App. beobachten. (E. P. 394 191 vom 30/9. 1932, ausg. 13/7. 1933.) SCHÜTZ.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Zehnlé**, *Die Druckwasserheizung in der chemischen Industrie*. Vortrag. (Rev. Chim. ind. 42. 150—53. Juni 1933. Mülhausen, Caliqua S. A.) R. K. MÜLLER.

—, *Die Eindampfung von Dickstoffen*. Es wird über die mit einem kontinuierlich arbeitenden zweistufigen Vakuumverdampfer der Firma EDUARD SEYFFERT, Düsseldorf, erhaltenen Ergebnisse beim Eindampfen von Schlempe berichtet, die eine erhebliche Dampfersparnis gegenüber Trogverdampfung erkennen lassen. Die Arbeitsweise des App. wird beschrieben. (Chemiker-Ztg. 57. 663—64. 23/8. 1933.) R. K. MÜLLER.

**British Dyestuffs Co. Ltd.**, übert. von: **Anthony James Hailwood** und **Arnold Shepherdson**, Manchester, *Verfahren zur Herstellung fein verteilter fester Stoffe*. Die zu zerteilenden Stoffe werden in einer Fl. mit unl., festen Stoffen, die härter sind als die zu zerteilenden, in drehbaren oder in mit Rührwerken versehenen Behältern behandelt. Als Zerkleinerungsmaterial dient z. B. Fe, Cu, Sand, welches nach dem Mahlprozeß aus der Mischung wieder entfernt wird. Nach dem Verf. wird z. B. Indigo mittels Eisenpulver in kolloidale Lsg. gebracht. (A. P. 1 837 772 vom 9/4. 1928, ausg. 22/12. 1931. E. Prior. 11/4. 1927.) HORN.

**Hall & Kay Ltd.**, **Herbert Kay**, **James Harry Hall** und **Alfred Myers**, England, *Trocknen von Luft und anderen Gasen*. Die zu trocknenden Gase werden über ein endloses Band geleitet, das vorteilhaft mit hygroskop. Stoffen, z. B. mit CaCl<sub>2</sub>, imprägniert ist. Das Band wird über Leit- u. Führungsrollen in Zickzacklinien durch die Kammer bewegt u. wird nach seinem Austritt aus der Kammer in einem Trog mit CaCl<sub>2</sub> getränkt u. in einer Wiederbelebungs-kammer über einer dampfbeheizten Walze getrocknet. (E. P. 372 740 vom 6/11. 1930, ausg. 9/6. 1932.) HORN.

**Cecil Gordon Vokes** und **Herbert Dingle Fry**, London, *Filtrieren von Luft und anderen Gasen*. Um die Lebensdauer der Filtertücher zu erhöhen, sind die Zuleitungsöffnungen zu den einzelnen Filterelementen mit Metallgaze oder Leitblechen versehen, so daß in dem Gas vorhandenes Öl oder W. sich absetzen muß. (E. P. 390 243 vom 10/11. 1931, ausg. 27/4. 1933.) HORN.

**Joseph Fernand Alfred Antoine Marie Dorion**, Paris, *Verfahren zum Abtrennen von Rauch und Staub aus Gasen*. Abgase, die noch unverbrannte Kohleteilchen, Flugasche u. dgl. enthalten, werden in Waschtürmen mit z. B. vernebelter Waschfl. behandelt. Der sich bildende Schlamm wird durch Dekantieren geklärt u. z. B. im Vakuumfilter vorgetrocknet. Der dann noch 25—50% W. enthaltende Schlamm wird sodann briquetiert u. in dieser Form verbrannt oder weiter aufgearbeitet. Die vom Schlamm abgetrennte Fl. wird wieder in die Waschtürme zurückgeführt. (E. P. 390 144 vom 26/6. 1931, ausg. 27/4. 1933. F. Prior. 19/9. 1930.) HORN.

**Research Corp.**, New York, *Verfahren zum elektrostatischen Reinigen von Gasen*. Um größere Ablagerungen von Flugasche u. Staub aus Abgasen auf den Sammellektroden zu verhindern, werden diese mit kolloidalen Lsgg. berieselt. Als solche Netzfl. können z. B. Mischungen von W. mit Natriumsilicat oder organ. Stoffe dienen. Die Waschfl. nimmt die anfallenden Staubteilchen auf u. führt sie zu dem am Boden

der Vorr. vorgesehenen Sammelbehälter. (E. P. 393 906 vom 10/2. 1933, ausg. 6/7. 1933.) HORN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Arthur Maurice Clark**, England, *Verfahren zum Abscheiden von Schwefel aus Gasen und Dämpfen*. Der in den Gasen enthaltene S soll in elementarer Form abgeschieden werden. Es werden die SO<sub>2</sub> enthaltenden Gase z. B. durch Überleiten über Koks bei 1100° reduziert u. die erhitzten Gase durch Vorbeileiten an stark gekühlten Flächen um mindestens 5—10° in der Sekunde bis auf ca. 100° abgekühlt. Das Absetzen der Schwefelteilchen an den Kühlflächen wird vermieden u. die kolloidal im Gas schwebenden Teilchen können durch Filtration oder elektr. abgeschieden werden. (A. P. 1 905 901 vom 14/5. 1931, ausg. 25/4. 1933. E. Prior. 31/5. 1930.) HORN.

**Heinrich Koppers Akt.-Ges.**, Essen, *Ofen für die Durchführung von Gasreaktionen auf hoher Temperaturstufe*. Die für die Durchführung der Rk. erforderliche Wärme wird den in dem Ofen angeordneten feuerfesten Füllstoffen durch Gasverbrennung zugeführt u. abwechselnd in einem zweiten Zeitabschnitt die gewünschte Rk. durch Durchleiten des Gasgemisches durch die aufgeheizte Rk.-Kammer durchgeführt. Nach der Erfindung soll den Rk.-Räumen eine feuerfeste Filterschicht vorgelagert sein, bei der das Verhältnis von Oberfläche zur Steinmasse besonders groß ist. Die Gase sollen möglichst wenig Widerstand an diesen Steinen finden. Es soll z. B. Koksofengas mit W.-Dampf umgesetzt oder Methan in Ruß u. H<sub>2</sub> therm. zers. werden. (D. R. P. 581 434 Kl. 12g vom 19/8. 1930, ausg. 27/7. 1933.) HORN.

**Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Verfahren zur Erzeugung einer Oberflächenverbrennung für chemische, metallurgische und andere Schmelzprozesse*, dad. gek., daß man die die Verbrennung u. Schmelzung unterhaltenden Gase durch mehrere Düsen unter Überdruck u. in tangentialer Richtung in schaumartiger Verteilung in die Schmelze einpreßt, wodurch Teile der Schmelze in einem durch die Strömungsrichtung der Gase bestimmten Sinne umgewälzt werden. In den Beispielen ist die Behandlung von Naturphosphat, schwefelarmem Kupferstein u. einer bas., tonerereichen Hochofenschlacke beschrieben. (D. R. P. 580 214 Kl. 12g vom 26/6. 1930, ausg. 7/7. 1933.) HORN.

Emil Raymond Riegel, *Industrial chemistry*; 2nd ed. New York: Chemical Catalog Co. 1933. (800 S.) 8°. 1 ea. cl., 6.—

## II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

**K. Niederer**, *Gasschutzgeräte in der chemischen Industrie*. Vf. teilt einige Erfahrungen mit, die bei der Verwendung von Gasschutzgeräten verschiedener Firmen in chem. Betrieben gemacht wurden. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 229. Juli 1933.) F. BECKER.

**George F. Jaubert**, *Über die Atmungsapparate mit Alkaliperoxyden (Oxylithen)*. Gegenüber den App. mit Flaschen komprimierten Sauerstoffs u. Patronen von Soda oder kaust. Alkalien sind App. mit Schichten (Patronen) von granulierten oder gepreßten wasserfreien Alkaliperoxyden besonders geeignet, um für die Atmung vergiftete Luft zu regenerieren. Zur Verwendung geeignet sind Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> „Oxylithe S“, KNaO<sub>2</sub> „Oxylithe PS“, K<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub> „Oxylithe PPS“. Prakt. gelangt vor allem letzteres, K<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub> „Oxylithe PPS“, zur Anwendung. 181 g liefern 216 l Sauerstoff. Es zeichnet sich aus durch die relativ große Menge verfügbaren Sauerstoffs bei geringem Gewicht u. durch seine physikal. Eigg., die erlauben, in regelmäßiger Strom vergiftete Luft zu regenerieren u. selbst durch dichte Schichten relativ leicht Luft durchzulassen. Patronen von wasserfreiem Peroxyd sind unbegrenzt haltbar. Gefahrlos sind sie in größerer Menge anzuhäufen, ohne sich selbst zu zerstören. Sie sind unverbrennlich, jedoch starke Oxydationsmittel, u. deshalb sind leicht brennbare Stoffe sorgfältigst vor ihnen zu schützen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 484—86. 16/8. 1933.) E. HOFFMANN.

**Jason T. W. Mann**, *Vakuumtrockner*. Im Anschluß an den Bericht von GIBSON (C. 1933. II. 1732) schildert Vf. eine ähnliche Explosion eines Vakuumtrockners, die mit solcher Heftigkeit erfolgte, daß von den im Trockner befindlichen Bechergläsern keine Spur mehr in den Trümmern entdeckt werden konnte. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 13. 1933. Bexley Heath, Kent.) R. K. MÜLLER.

**S. F. Dudley, F. G. Edmed und R. C. Frederick**, *Weitere Untersuchung über die Bildung von Kohlenoxyd aus Anstrichfarbe in geschlossenen Räumen*. (Vgl. C. 1932. I. 352.) Gezeigt wird, daß Leinölfarbe in geschlossenen Räumen (Schiffen) nicht nur

gefährliche Mengen CO bildet, sondern auch durch O<sub>2</sub>-Absorption bei der Trocknung eine bedenkliche, in einigen Fällen fast O<sub>2</sub>-freie Atmosphäre entstehen läßt. (J. of ind. Hyg. 15. 1—7. Jan. 1933. Greenwich, Royal Naval Med. School.) GROSZELD.

**Julius Wüstenhöfer**, Dortmund, *Verfahren zur Herabminderung der Explosionswirkungen von Gasgemischen* in Bergwerken unter Verwendung von Wasserriegelotoren, dad. gek., daß dem W. CO<sub>2</sub> absorbierende Substanzen, z. B. Kalkmilch, zugesetzt werden. — Die im Nachschaden enthaltene CO<sub>2</sub> soll absorbiert werden, um ihn reicher an O<sub>2</sub> u. frei von CO<sub>2</sub> u. damit ohne schädliche Einw. auf den menschlichen Organismus zu machen. (D. R. P. 580 276 Kl. 5d vom 22/6. 1932, ausg. 8/7. 1933.) GEISZLER.

### III. Elektrotechnik.

**Maurice Billy** und **Félix Trombe**, *Elektrische Öfen mit abnehmbaren und auswechselbaren Teilen*. Vff. schlagen vor, in elektr. Öfen einzelne, für sich an die Stromquelle angeschlossene Heizelemente u. entsprechende Wärmeisoliationsstücke anzuwenden, so daß eine Auswechslung ausfallender Teile unter Betrieb möglich wird. Einzelne Ausführungsformen werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 536—41. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

**H. Warren**, *Isolationen*. XII. *Emails, Anstriche usw. Allgemeine Besprechung der technischen Aussichten*. (XI. vgl. C. 1933. II. 918.) Isolierwrkg. u. Anwendung verschiedener Emails u. Schutzanstriche. Isolierstoffe für Sonderfälle. (Electrician 111. 281—82. 8/9. 1933.) R. K. MÜLLER.

**Ruben Condenser Co.**, New Rochelle, New York, übert. von: **Samuel Ruben**, New Rochelle, *Elektrolytischer Kondensator*, bei dem die Anode aus einem filmbildenden Metall, z. B. Al, Ta, Mg oder ihren Legierungen, vor dem Zusammenbau auf elektrolyt. Wege mit einem den Stromdurchgang hindernden Film versehen ist, u. bei dem ein pastenförmiger Elektrolyt, z. B. aus einer Mischung von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. Äthylenglykol angewendet wird. Um den Wirkungsgrad des Kondensators zu erhöhen, taucht man die Anode vor dem Aufbringen des Elektrolyten in eine Fl. von geringerer Viscosität, als die des Elektrolyten, z. B. in Glycerin, Äthylenglykol, Glucose oder einen anderen mehrwertigen Alkohol mit mehr als 2 OH-Gruppen. (A. P. 1 909 506 vom 12/4. 1932, ausg. 16/5. 1933.) GEISZLER.

**Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.**, Berlin, *Telefonseckabel mit mehreren Sprechkreisen* u. einem diese umschließenden starken Pb-Mantel, dad. gek., daß zur Verminderung der Verzerrung des Sprechstromes, hervorgerufen durch Wirbelströme im Pb-Mantel, hauptsächlich bei höheren Frequenzen, unter dem Pb-Mantel eine zusammenhängende, geschlossene metall. Schicht aus magnet. Material angeordnet ist, die die Stromsprechkreise gemeinschaftlich umschließt. — Die magnetisierbare Schicht kann in Rohrform ausgeführt sein. (N. P. 50 152 vom 18/3. 1926, ausg. 1/2. 1932.) DR.

**Siemens-Schuckertwerke A.-G.**, Berlin, *Bleikabel mit nahtlosem Mantel*, in dessen Innerem der Ausdehnung u. Zusammenziehung folgende zusammendrückbare Stoffe, insbesondere Isolationsmassen, angebracht sind, dad. gek., daß diese Stoffe aus Schwammgummi bestehen. (N. P. 50 522 vom 10/10. 1929, ausg. 4/4. 1932. D. Prior. 13/10. 1928.) DREWS.

**Alfred Oberle**, Kansas City, Missouri, V. St. A., **Stephan Mittler**, Wien, und **Johann Bacsá**, Pressbaum, Niederösterreich, *Elektroden für alkalische Akkumulatoren*. Elektroden aus Ni, Co, Fe oder Cd werden zunächst mehrmals oberflächlich in alkal. Lsg. anod. oxydiert u. darauf in der Lsg. eines Neutralsalzes desselben Metalls, aus dem die Elektrodenoberfläche besteht, kathod. reduziert. (Can. P. 302 386 vom 1/8. 1928, ausg. 22/7. 1930.) EBEN.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, und **Evelyn William Madge**, Birmingham, *Bleisammler*. Um bei stärkeren Erschütterungen ein Herausfallen der akt. M. aus den Sammlerplatten zu verhüten, bettet man sie in mikroporösem Gummi ein, der in der Zelle selbst gebildet wird, u. mit Kanälen versehen ist, um die freiwerdenden Gase entgegen zu lassen. Der Gummi wird aus einer wss. Emulsion erhalten, der Stoffe zugesetzt sind, die die M. nach einer bestimmten Zeit zum Koagulieren bringen. Die Vulkanisierung des Gummis wird unter solchen Bedingungen vorgenommen, daß ein Verdampfen der in den Poren vorhandenen Fl. verhindert wird. (E. P. 394 803 vom 27/5. 1932, ausg. 27/7. 1933.) GEISZLER.

**Georg Lüdecke**, München, *Poröse und durchlässige Überzüge für positive Kathoden von galvanischen Zellen*. Das Überzugsmittel besteht aus einer rasch trocknenden Lsg. von *Acetylcellulose* in  $\text{CHCl}_3$ , dem event. A. zugesetzt ist. Die *Acetylcellulose* soll frei von suspendierter *Cellulose* sein. In die Lsg. werden z. B. Mn-Graphitelektroden eingetaucht. (Aust. P. 6558/1932 vom 16/3. 1932, ausg. 30/3. 1933. Schwz. Prior. 23/3. 1931. Zus. zu Aust. P. 1256/1931; C. 1932. I. 1406.) M. F. MÜLLER.

**Canadian Westinghouse Co., Ltd.**, Hamilton, Ontario, übert. von: **Harry D. Madden**, Montclair, New Jersey, *Masse zum Verbinden des Glühlampensockels mit der Glashülle*, bestehend aus einer Mischung eines zementartigen Stoffes u. eines Metallpulvers, besonders Eisenpulver. Nach Aufbringen auf die Glashülle wird die M. mittels Hochfrequenzstrom erhitzt. (Can. P. 299 111 vom 30/4. 1927, ausg. 8/4. 1930.) GEISLER.

**Electrical Signs & Displays, Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Paul François Joseph Lebrun**, Montreal, *Binschmelzdraht für elektrische Glühlampen*. Zur Herst. einer dichten Verb. zwischen dem aus W bestehenden Einschmelzdraht u. der Glashülle, die einen von dem des W verschiedenen Ausdehnungskoeff. besitzt, oxydiert man den Draht an der Oberfläche u. verschweißt ihn dann mit dem vorzugsweise aus einem Borosilicat bestehenden Glas. (Can. P. 299 737 vom 12/4. 1929, ausg. 29/4. 1930.) GEISLER.

**Samuel Ruben**, New Rochelle, New York, *Fangstoff für Gasreste in Vakuumröhren*. Es werden  $\text{Mg}_2\text{Si}$  oder  $\text{Ca}_2\text{Si}$  in Vorschlag gebracht, die in einem Röhrchen aus Ni oder Mo untergebracht sind. Das  $\text{Mg}_2\text{Si}$  hat den Vorzug, daß es bei  $800^\circ$  in Mg u. MgSi zerfällt. Das Mg verdampft u. beseitigt die bei dieser Temp. vorhandenen Gase, während die Röhre noch mit der Pumpe verbunden ist. Nach dem Zuschmelzen der Röhre wird auf  $1150^\circ$  erhitzt, bei welcher Temp. das MgSi verdampft u. die letzten Gasreste absorbiert. (A. P. 1 895 490 vom 10/2. 1932, ausg. 31/1. 1933.) GEISLER.

**Allan B. Colby**, Providence, Rhode Island, *Unterbringung des Fangstoffes in Vakuumröhren*. Um ein Anlöten des Fangstoffes, vorzugsweise Mg, an den Träger zu vermeiden, legt man ihn in einen offenen Behälter mit umgebördeltem Rand, unter den eine Haltefeder greift, die das Mg fest auf den Boden des Behälters drückt, der vorzugsweise an einem Einführungsdraht in der Röhre befestigt ist. (A. P. 1 916 204 vom 19/6. 1929, ausg. 4/7. 1933.) GEISLER.

**Gleichrichter-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Vakuumdichte und quecksilberbeständige Elektrodeneinführung in Quecksilberdampf-Glasgleichrichter*, bei welcher die Elektrode von einem aus zwei Metallen zusammengesetzten Hüthen getragen wird, einem kupfernen u. einem darüber befindlichen, dem Gleichrichterinnern zugekehrten Teil aus quecksilberbeständigem Material, deren Rand mit dem Glas der Röhrenwandung verschmolzen ist, dad. gek., daß die Ränder der beiden getrennt voneinander angefertigten Hüthen eine Rinne bilden, in die das Glas der Einschmelzung hineingezogen u. eingeschmolzen ist. Die eigentliche Abdichtung bewirkt hierbei das Kupferhüthen, während das aus quecksilberbeständigem Material, z. B. Eisen, bestehende Hüthen zusammen mit dem Glas der Einschmelzung vorzugsweise den Schutz gegen die Einw. des Quecksilbers bewirkt. Die patentierte Art der Einschmelzung soll eine betriebssichere u. beständige Vakuumdichtung gewährleisten. (D. R. P. 582 750 Kl. 21g vom 9/1. 1931, ausg. 23/8. 1933.) HEINRICHS.

**Hanns Stammreich**, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zum Betriebe von Metall-dampflampen mit bei höherer Temperatur als Quecksilber siedenden Metallen*, bei denen die Elektroden aus Legierungen von Bestandteilen mit verschiedenem Siedepunkt bzw. Dampfdruck bestehen, welche in der Lampe einer fraktionierten Dest. derart unterworfen werden, daß die zur Bldg. des Lichtbogens nicht gewünschten Metaldämpfe in einer Vorlage außerhalb des Leuchtrohres kondensiert werden u. von dort erst nach Löschen der Lampe in den Flammbogenraum zurückgelangen, dad. gek., daß das aus dem höher sd. Anteil gebildete Kondensat unmittelbar nach seiner Verdichtung dadurch ununterbrochen zu dem Metallvorrat an den Elektroden zurückgeführt wird, daß eine vom Flammbogen zur Vorlage führende Verbindungsrohre, bestehend aus zwei durch einen Knick verbundenen Rohrstücken, die vom Knick aus einerseits zum Flammbogenraum, andererseits zur Vorlage geneigt sind, Verwendung findet, u. daß die Temp. des zum Flammbogenraum geneigten Rohrstückes über dem Kp. des leichter siedenden u. zwischen dem F. u. dem Kp. des höher siedenden Bestandteiles der Legierung gehalten wird. — Durch das Verf. soll erreicht werden, daß unmittelbar von Betriebsbeginn ab das Spektrum des höher siedenden Anteiles in besonders hohem

Maße ausgestrahlt wird. (D. R. P. 583 035 Kl. 21f vom 12/2. 1929, ausg. 26/8. 1933.) HEINRICHS.

**C. H. F. Müller Akt.-Ges.**, Hamburg-Fuhlsbüttel, *Verfahren zur Herstellung von Röntgenröhrenanoden, deren Antikathodenmaterial in ein Metall guter Wärmeleitfähigkeit eingebettet ist*, dad. gek., daß zur Erzielung eines guten Wärmekontaktes zwischen dem Anodenkörper u. dem eingebetteten Metall nach dem Guß der Anodenkörper durch ein Vergütungsverf. ein feines Krystallgefüge erhält. Die Vergütung erfolgt z. B. in der Weise, daß zunächst die frisch gegossene Anode in der Gegend ihrer Vorderfläche abgeschreckt wird, daß dann die Anode in einer Presse unter gleichzeitiger Erhitzung einem Stauchverf. unterzogen wird u. daß schließlich die gestauchte Anode in ihrer ganzen Länge auf kurze Zeit nachgeglüht u. nach langsamer Abkühlung an der Luft fertig verarbeitet wird. (D. R. P. 582 751 Kl. 21g vom 7/9. 1930, ausg. 22/8. 1933.) HEINRICHS.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Glühkathode*. Man bringt auf das Metall Alkalicarbonat auf u. erhitzt auf über 1050°, zwecks Erzeugung eines festhaftenden Überzuges; als Metallträger verwendet man Ni oder Ni-Legierungen. (Tschechosl. P. 43 601 vom 28/12. 1928, ausg. 10/5. 1933. A. Prior. 31/12. 1927.) SCHÖNFELD.

**Vereinigte Telephon- und Telegraphenfabriks-Akt.-Ges. Czeija, Nissl & Co.**, Wien, *Bei niedriger Temperatur emittierende Kathode*, dad. gek., daß man einen Kern verwendet, der aus einer Legierung besteht, die nur W u. Mo in gleichen Teilen enthält, u. der an seiner Oberfläche mit einer akt. Schicht bedeckt ist. — Da der Kern vollständig aus Metall besteht u. kein fremdes Aktivierungsmittel enthält, sind die Kathoden sehr fest u. außerdem billig, weil zu ihrer Herst. keine schwierigen Arbeitsgänge notwendig sind. (Oe. P. 133 280 vom 18/12. 1930, ausg. 10/5. 1933. E. Prior. 26/6. 1930.) GEISZL.

**Steatit-Magnesia A.-G.**, Berlin, *Dielektrikum für elektrische Kondensatoren*. Als Dielektrikum wird eine von Weichmachungsmitteln, sauren oder alkoh. Begleitstoffen freie, sowie keine saure oder alkoh. Gruppe enthaltende reine Cellulose verwendet. Die Gewinnung dieser Cellulose erfolgt durch Auslaugen, Dampf- u. Vakuumbehandlung. Vgl. F. P. 710 983; C. 1931. II. 3520. (Ung. P. 105 295 vom 31/1. 1931, ausg. 1/3. 1933. D. Prior. 10/2. 1930.) G. KÖNIG.

**Meirowsky & Co. Akt.-Ges.**, Porz a. Rh., *Getränktes Dielektrikum für elektrische Kondensatoren*, dad. gek., daß den Metallbelegungen unmittelbar benachbart Cellulosefasern, insbesondere Cellulosepapiere oder Cellulosegewebe u. mit zunehmendem Abstand von den Belegungen Hadernfaserstoffe, insbesondere Hadernpapiere oder Haderngewebe, angeordnet sind. — Durch die Erfindung soll ein besonders hoher Grad von Beständigkeit gegenüber dem Einsetzen von Glimmentladungen erreicht werden. Dies beruht darauf, daß die Cellulosefaser gegenüber der Einw. elektr. Glimm- u. Strahlungsvorgänge in hohem Grade chem. inaktiv ist u. daß die Hadernfaser, insbesondere bei den infolge der dielekt. Erwärmung auftretenden hohen Temp. besonders geringe dielekt. Verluste erleidet. Als Cellulosefaser kommt z. B. Natroncellulose u. Sulfitcellulose, als Hadernfaser kommt Hanf u. Flachs in Betracht. (D. R. P. 582 974 Kl. 21g vom 13/9. 1931, ausg. 25/8. 1933.) HEINRICHS.

**Erwin Falkenthal**, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung der Halbleiterschicht aus Selen o. dgl. für Photo- oder Gleichrichterzellen*, dad. gek., daß die Halbleiterschicht nach dem Aufstreichen, Aufgießen oder Aufspritzen auf die erwärmt gehaltene Elektrode im noch fl. oder halbf. Zustand einem zweckmäßig erwärmten Preßluftstrom derart ausgesetzt wird, daß eine gleichmäßig dicke, glatte, blasenfreie Schicht erzielt wird, worauf, gegebenenfalls nach einer kurzen Abkühlung, die Formierung der M. in einem Durchlaufofen erfolgt. — Das Verf. gestattet eine Fließarbeit ohne Unterbrechung, es macht eine Preßvorr. entbehrlich. Die Fließarbeit geht beispielsweise derart vor sich, daß zunächst die Elektroden durch eine selbsttätige Beschickungsvorr. auf ein endloses, laufendes Band gezählt, dann über Heizflammen hinweg unter eine selbsttätige Aufspritzzvorr. geführt, dort mit der passenden Selenmenge versehen u. von hier weiter erst durch einen Heißluftstrahl, der die Selenmenge verteilt, dann durch einen Kaltluftstrom hindurch dem Ofen zugeführt werden. Diesen durchlaufen sie, gehen dann durch einen zweiten Kaltluftstrom hindurch u. gelangen schließlich zum Sammelabwurf. (D. R. P. 582 348 Kl. 21g vom 11/10. 1931, ausg. 12/8. 1933.) HEINRICHS.

**Union Switch & Signal Co.**, Swisvale, Pen., übert. von: **Philip H. Dowling**, Swisvale, *Herstellung von Kupferoxydulgleichrichtern*. Die Kupferoxydulschicht einer beiderseitig mit Cu<sub>2</sub>O überzogenen Kupferplatte wird durch Anlegen einer genügend

hohen Spannung vom Strom durchschlagen, dann wird diese Seite mit einer Bleiplatte belegt, die mit der einen Stromzuführung verbunden wird. Es wird ein guter elektr. Kontakt zwischen Blei- u. Kupferplatte erreicht. (A. P. 1915 984 vom 28/1. 1933, ausg. 27/6. 1933.) GEISZLER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Robert T. Sheen**, *Nomogramm zur schnellen Berechnung von Sulfat-Carbonat-verhältnissen*. Das abgebildete Nomogramm besteht aus folgenden parallelen Leitern in gleichem Abstand: 1. Gesamtalkalität, ausgedrückt in  $10^{-6}$  Teilen  $\text{CaCO}_3$ . 2. Sulfate, ausgedrückt in  $10^{-6}$  Teilen  $\text{SO}_4$ . 3. Verhältnis  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Anwendung wird an 2 Beispielen erläutert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 276—77. 15/7. 1933. Philadelphia, Pa., W. H. & L. D. BETZ.) R. K. MÜLLER.

**H. Bach**, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes im Klärschlamm*. Bei der indirekten Best. des W.-Geh. aus der Trockensubstanz wird ein um den Betrag der mit W.-Dampf flüchtigen Stoffe zu hoher Wert ermittelt. Es wird ein für die Best. des W. im Klärschlamm geeigneter App. beschrieben, in dem in Anlehnung an die W.-Best. in Brennstoffen aus einer gewogenen Schlammprobe das W. mit Xylol abdest. u. in einem Meßrohr aufgefangen wird, wobei mindestens 99% des vorhandenen W. ermittelt werden. (Gesundheitsg. 56. 417—18. 2/9. 1933. Essen, Emschergenossenschaft.) MANZ.

**Bamag Meguin Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zum Reinigen von Abwässern mit Hilfe des elektr. Stromes in Form von Gleichstrom unter Verwendung von Elektroden, deren Oberflächen stark durchbrochen sind, z. B. von Metallsieben, gelochten Blechen o. dgl.* Durch die elektr. Einw. werden die Verunreinigungen teilweise gefällt u. teilweise direkt zerstört, z. B. wird  $\text{H}_2\text{S}$  dabei zerlegt. Event. wird die elektr. Reinigung mit einer chem. Behandlung, z. B. Red., Oxydation, Säure- oder Alkalieinw. oder katalyt. Beeinflussung, verbunden. In einem Beispiel werden Kohlewasch- u. -filterwasser gereinigt. Ebenso können auch Haushaltabwässer u. a. gereinigt werden. (F. P. 743 621 vom 6/10. 1932, ausg. 4/4. 1933. D. Prior. 1/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Heinrich Blunk und Max Prüß**, Essen, *Verfahren zur Reinigung von Abwasser durch stufenweise biologische Behandlung*, bei welcher das Abwasser in der ersten Stufe in einem biolog. Körper, in der zweiten Stufe nach dem Belebtschlammverf. behandelt wird, dad. gek., daß als biolog. Körper in der ersten Stufe ein Tropfkörper zur Verwendung kommt, aus dem das Abwasser zusammen mit dem ausgeschiedenen Humusschlamm unmittelbar der nachgeschalteten Belebtschlammanlage zugeleitet wird. Vgl. D. R. P. 441 851; C. 1927. I. 2679. (D. R. P. 582 965 Kl. 85c vom 18/10. 1928, ausg. 25/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Otto Kammann**, Hamburg, *Verfahren zum Reinigen von Gerberei- und ähnlichen Abwässern*, die für Mikroorganismen giftige oder entwicklungshemmende Stoffe enthalten, durch Behandlung mit belebtem Schlamm, der aus häuslichen Abwässern stammt u. dessen Organismenwelt durch stufenweise steigenden Zusatz des zu reinigenden Abwassers diesem allmählich angepaßt wird, dad. gek., daß dem belebten Schlamm während der Einarbeitungsperiode gleichzeitig mit dem zu reinigenden Abwasser geringe Mengen von Kupfersalzen zugesetzt werden, die die Entw. der für die biolog. Reinigung schädlichen Organismen hemmen, ohne die für die biolog. Reinigung wirksamen Organismen zu schädigen. Dazu zwei weitere Ansprüche. (D. R. P. 582 662 Kl. 85c vom 26/1. 1928, ausg. 19/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Dorr Co., Inc.**, New York, *Behandlung von Abwasserschlamm nach dem Absitzen vor dem Kochen*. Nach event. Zusatz von säurebildenden oder sept. Bakterien wird der Schlamm eingedickt, indem die Fl. möglichst abgetrennt wird. Vgl. E. P. 388 250; C. 1933. I. 3226. (E. P. 890 194 vom 24/8. 1931, ausg. 27/4. 1933. A. Prior. 11/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Georg Ornstein**, Berlin, *Verfahren zur elektrometrischen, insbesondere potentiometrischen Messung und Regelung des Gehaltes von Wasser an wirksamem Chlor bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonverbindungen*, dad. gek., daß man die durch die Anwesenheit von Ammoniak oder Ammonverbb. erzeugte Meßstörung durch Zusatz von Säuren, wie Salzsäure, oder solcher Verbb., wie Kupfersulfat, die mit Ammoniak Komplexverbb. zu bilden vermögen, beseitigt. — Eine Beeinflussung der Messung durch die zugesetzten Stoffe, die das Chlor wieder frei machen, erfolgt überraschenderweise nicht. (D. R. P. 582 470 Kl. 42l vom 13/6. 1931, ausg. 15/8. 1933.) HEINR.

## V. Anorganische Industrie.

**Stanislaw Wein**, *Neue Methode zur Bestimmung der Ausbeute der Ammoniak-oxidation*. Die bisherigen Methoden der Ausbeutebest. bei der  $\text{NH}_3$ -Verbrennung (vgl. BERL-LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II [1932], S. 576—80) schließen Fehlerquellen ein, besonders infolge der Möglichkeit der W.-Dampfkondensation in der Gasprobe u. der dadurch bedingten Einsaugung größerer Mengen Verbrennungsprodd. u. der nachträglichen Lsg. von NO im kondensierten W. Es wird für die Probenahme ein Verf. beschrieben, bei dem die Gasprobe in einer Abzweigung „heiß“ aufgenommen wird, ohne Gefahr der Dampfkondensation. Als theoret. Grundlage des analyt. Verf. dient die Formel:  $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die Best. der Oxydationsausbeute erfolgt nach  $\eta\% = A'/A \cdot 100$  ( $A' = \text{analyt. ermittelte g}$ ,  $A = \text{theoret. Menge g gebundenen NH}_3$ );  $A = 0,2246 V \cdot b/T$  ( $V = 1 \text{ NO in } 101 \text{ Verbrennungsgase bei } \eta = 100\%$ ,  $b = \text{Druck der Gasprobe in mm Hg}$ ,  $T = \text{absol. Temp.}$ ). Es wird ein Nomogramm zur bequemern Best. der Ausbeute angegeben. (Przemysl Chem. 17. 75—80. 1933.) SCHÖNFELD.

**Naoto Kameyama, Shun-ichi Kurosawa und Takeo Miki**, *Darstellung von Natriumcarbammat aus Natriumnitrat in flüssigem Ammoniak*. (Vgl. C. 1929. I. 1552.) Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{NaNO}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  wird  $\text{NaCO}_2\text{NH}_2$  nach der Gleichung  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 = \text{NaCO}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  mit einer Ausbeute von ca. 96—98% erhalten u. zwar bei Temp. von 1—35° u. aus Lsgg. verschiedener Konz. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 165 B—66 B. April 1933 [Orig.: engl.]. Tokyo, Univ., Abt. f. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**H. Sinozaki und Z. Okamoto**, *Eine modifizierter Le Blanc-Sodaprozess, ausgehend von Natriumsulfat*. Vff. untersuchen die an  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$  anschließende Rk.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  in trockenem Zustande. Die Rk. verläuft bei 300—500° innerhalb 10 Min. fast vollständig, wenn  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  etwa in der doppelten theoret. Menge angewandt werden. Akt. Kohle beschleunigt die Rk. Das durch Red. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Holzkohle oder Kohle hergestellte  $\text{Na}_2\text{S}$ , das noch mit C verunreinigt ist, wird rasch u. vollständig in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  umgewandelt. S wird fast vollständig als  $\text{H}_2\text{S}$  gewonnen. Eine techn. Durchführung des Verf. erscheint möglich. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 144 B—45 B. April 1933 [Orig.: engl.]. Tokyo, Techn. Forsch.-Inst.) R. K. MÜLLER.

**Tokichi Noda und Ei-ichi Ueda**, *Untersuchungen über die Calciniierung von Kalkstein*. I. Vff. erhitzen zylindr. Körper aus  $\text{CaCO}_3$  mit mehreren eingesteckten Thermoelementen in Luft,  $\text{CO}_2$  u. Wasserdampf u. beobachten an der Temp.-Änderung den Fortschritt der Calciniierung. Die Rk.-Geschwindigkeit bei 1100° ist etwa doppelt so groß als bei 1000°, bei 1200° nicht ganz doppelt so groß als bei 1100°.  $\text{CO}_2$  u. in geringen Mengen auch Wasserdampf zeigen keinen wesentlichen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Die Zers. beginnt bei 925—950° zunächst im Innern der Probestücke. — II. Die Wirkungen des Zusatzes von Salzen auf die Calciniierung. Durch Zusatz von Salzen wird die Calciniierungsgeschwindigkeit merklich herabgesetzt. Die Zers. beginnt bei niedrigerer Temp. (905—930°), die zur Erhöhung der Oberflächentemp. erforderliche Zeit wird verlängert. Das erhaltene  $\text{CaO}$  ist weich u. porös. Die Wrkg. ist am stärksten bei  $\text{KCl}$ , schwächer bei  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{LiCl}$ , am schwächsten bei  $\text{SrCl}_2$ .  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bildet durch Zers. im Ofen  $\text{HCl}$ , die mit dem entstehenden  $\text{CaO}$  unter Bldg. von  $\text{CaCl}_2$  reagiert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 137 B—41 B. April 1933 [Orig.: engl.]. Tokyo, Univ., Techn.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**H. Soyer**, *Die Industrie der natürlichen und aktivierten Bleicherden*. Allgemeines; Montmorillonit, Bentonit, Otaylit, Beaumontit, Halloysit, Allophan; Aktivierungsverf. (Patentliteratur); Aussichten der Bleicherdenindustrie in Frankreich. (Rev. Chim. ind. 42. 174—78. Juli 1933. Lyon, Univ.) R. K. MÜLLER.

**W. C. Holmes & Co., Ltd.**, Huddersfield, Charles Cooper und Daniel Mayon Henshaw, Huddersfield, *Verarbeiten von ammoniakhaltigen Flüssigkeiten durch Behandeln mit Wasserdampf*, wobei der benötigte W.-Dampf durch die mittels indirekter Beheizung hervorgerufene Verdampfung der Fl. erzeugt wird, aus der das freie  $\text{NH}_3$  abgetrieben wurde. (E. P. 392 560 vom 17/11. 1931, ausg. 15/6. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Ammonsulfatsalpeter*, überwiegend in Form des Doppelsalzes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ , dad. gk., daß man in Ammonitratlaugen bzw. Ammonsulfatlaugen  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_3$  u.

HNO<sub>3</sub> in solchen Mengen einführt, daß durch die hierbei auftretende Wärme, insbesondere Neutralisationswärme, das W. ganz oder teilweise verdampft. (D. R. P. 581 867 Kl. 12k vom 14/4. 1927, ausg. 4/8. 1933.) DREWS.

Barrett Co., New York, übert. von: Christopher G. Atwater, Tarrytown, Gewinnung von grobkörnigem Ammonsulfat. Man läßt die NH<sub>3</sub>-haltigen Gase der Reihe nach durch eine Serie von Sättigern strömen, die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konz. beschickt sind. Im ersten Sättiger beträgt der Säureüberschuß z. B. 2,5%, so daß die Bldg. großer Krystalle begünstigt wird. Im zweiten Sättiger arbeitet man mit einem Säureüberschuß von 5—6%; unter diesen Bedingungen entstehen vorwiegend kleinere Krystalle, die man in den ersten Sättiger zurückbringt, in dem sie sich vergrößern. (A. P. 1 917 915 vom 7/7. 1930, ausg. 11/7. 1933.) DREWS.

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., und Albert Reimann sen., Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von neutralem Natrium-pyrophosphat. Nur 2 Moll. Krystallwasser enthaltendes Dinatriumphosphat wird entwässert u. bis zum Glühen erhitzt. (E. P. 395 642 vom 24/2. 1933, ausg. 10/8. 1933. D. Prior. 9/5. 1932.) DREWS.

Arthur Victor Leggo, Melbourne, Verflüchtigen von Arsenik. Das rohe Arsenik wird, gegebenenfalls zusammen mit Sand, an einer oder an mehreren Stellen oberhalb des Herdes eines Ofenraumes eingeführt. Der gasförmige Brennstoff tritt ebenfalls an verschiedenen Stellen längs der Ofenkammer, vermischt mit Luft, ein. Während der Durchführung des Verf. wird das Arsenik von Hand oder mechan. gerührt. Die As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dämpfe werden in besonderen Kondensationsräumen niedergeschlagen. Man erhält auf diese Weise ein gereinigtes Prod. — Die zur Durchführung des Verf. geeignete Apparatur wird an Hand von Zeichnungen näher erläutert. (Aust. P. 6894/1932 vom 11/4. 1932, ausg. 11/5. 1933.) DREWS.

Alfred Mentzel, Berlin, Sodaverfahren mit Nebengewinnung von Ammoniak oder Ammonsulfat nach LEBLANC aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemäß Patent 558 750. Das Verf. ist dad. gek., daß das Rk.-Gemisch fein gemahlen u. brikketiert der Cyanisierung zugeführt wird. Vgl. F. P. 739 393; C. 1933. I. 2449/50. (D. R. P. 582 896 Kl. 12l vom 16/7. 1931, ausg. 24/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 558 750; C. 1932. II. 267 [F. P. 721 875].) M. F. Mü.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Jänecke, Heidelberg, Friedrich Frohwein, Ludwigshafen, Hans Günther Grütznier, Bitterfeld), Verfahren zum Entwässern krystallwasserhaltiger Salze, die nicht in beträchtlichem Maße in fl. Ammoniak l. sind, insbesondere von Alkali- oder Erdalkalisalzen, dad. gek., daß man die Salze mit fl. NH<sub>3</sub> behandelt. Nach den Beispielen wird Glaubersalz u. Calciumchlorid mit fl. NH<sub>3</sub> gewaschen. (D. R. P. 578 285 Kl. 12g vom 29/11. 1928, ausg. 12/6. 1933.) HORN.

St. Joseph Lead Co., New York, Herstellung von krystallinischem Zinksulfid, dad. gek., daß rohe Zinksulfiderze in einer gegen Luftzutritt geschützten Kammer erhitzt werden, worauf man die aus dem Ofen entweichenden Zinksulfiddämpfe in nicht oxydierender Atmosphäre abkühlt, u. den hierbei erhaltenen Rauch, sowie das nicht oxydierende Gas durch Sammeleinrichtungen, wie Sackfilter o. dgl., leitet. — Zur Erhitzung des Erzes verwendet man zweckmäßig einen elektr. beheizten vertikalen Rohr-Ofen. Die Wegführung der Zinksulfiddämpfe vom Ofen erfolgt z. B. durch Herabsetzung des Partialdruckes des Zinksulfids, oder unter Verwendung eines Stromes eines in-differenten Gases, oder auch überhitzten W.-Dampfes, durch die die Dämpfe in die Kondensationskammer geführt werden. (N. P. 50 295 vom 19/3. 1930, ausg. 7/3. 1932.) DREWS.

Sulphide Corp., Wilmington, übert. von: Sulphur and Smelting Corp., Dover, übert. von: Longyear Process, Inc., Marquette, übert. von: Comstock & Wescott, Inc., Boston, übert. von: Ernest W. Wescott, Niagara Falls, Kreisprozeß zur Überführung von Eisensulfid in Eisenoxyd und elementaren Schwefel mit Hilfe von Sauerstoff und Chlor. Das Fe-Sulfid wird zuerst mit S-Chlorid behandelt, so daß neben elementarem S noch FeCl<sub>2</sub> erhalten wird. Mit Hilfe von Cl<sub>2</sub> wird sodann das FeCl<sub>2</sub> in FeCl<sub>3</sub> übergeführt. Letzteres wird hierauf durch Einw. von O<sub>2</sub> in Fe-Oxyd umgewandelt, während Cl<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt wird. Das Cl<sub>2</sub> dient zur Erzeugung von S-Chlorid u. FeCl<sub>3</sub>. (Hierzu vgl. A. P. 1 898 701; C. 1933. I. 3115.) (Can. P. 301 944 vom 14/5. 1928, ausg. 8/7. 1930.) DREWS.

Peter Spence & Sons Ltd., Manchester, Howard Spence und William Basil Llewellyn, Manchester, Basisches Titansulfat. Man hydrolysiert Lsgg. des vierwertigen Ti, die als Säureradikale hauptsächlich Chloride neben geringen Mengen von

Sulfat enthalten, wobei je Mol.  $TiO_2$  nicht weniger als 0,13 Mol.  $SO_3$  vorhanden sein sollen. (E. P. 393 264 vom 25/8. 1931, ausg. 29/6. 1933.) DREWS.

[russ.] Lew Maximowitsch Iolson, Leitfaden der chemischen Kontrolle in der Salz-Sulfatproduktion. Moskau-Leningrad: Goschintehisdat 1933. (56 S.) 1 Rbl.

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

Marc Larcheveque, *Über die Anwendung von Galenit, natürlichem Schwefelblei in der keramischen Industrie.* Im Zusammenhang mit der techn. Anwendung von Pb werden die Giftigkeit von Glasuren u. die Schutzgesetzgebung gegen die Bleikrankheit behandelt. (Céramique [1] 36. 221—24. Sept. 1933.) SCHUSTERIUS.

A. Schmidt, *Der Gehalt an Blei und Antimon in den einfachen Töpfergläsern der Bukowina.* Es wurden glasierte Töpferwaren der rumän. Hausindustrie auf ihre Löslichkeit durch organ. Säuren, darunter auch Milchsäure, untersucht. Es wurde die Ablösung von Pb u. Sb in gesundheitsschädlichen Mengen festgestellt. (Bul. Fac. Ştiinţe Cernaşti 6. 216—21. 1933.) SCHUSTERIUS.

M. F. Schur und W. I. Moscheiko, *Über das Schmelzen der weißen Arsenemail für Glas.* Arbeitsvorschrift. (Glashütte 63. 524—26. 542—44. 7/8. 1933.) RÖLL.

W. W. Wargin und N. B. Shuk, *Die Verwendung von Urtit in der Glasfabrikation.* Urtit besteht zu ca. 85% aus Nephelin u. hat die chem. Zus.  $SiO_2$  56—61%,  $Al_2O_3$  21—24%,  $Na_2O \cdot R_2O$  11—15%,  $Fe_2O_3$  2—4%, außerdem geringe Mengen von  $TiO_2$ , MnO, CaO, MgO. Glassätze mit Urtit lassen sich leichter schmelzen als solche mit einem Geh. an Nephelinsyenit; das Glas läßt sich gut verarbeiten. (Ceramics and Glass [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 8. 6—9. Leningrad, Glaslabor. „Rossteklofarfor“.) RÖLL.

Shizuta Moriyasu, *Löslichkeit der Gläser in Wasser in Beziehung zu ihrer Zusammensetzung. Vergleich der bestehenden Löslichkeitsdaten über  $Na_2O$ -CaO- $SiO_2$ -Gläser.* (Vgl. C. 1932. II. 2065.) Vf. gibt eine eingehende Analyse seiner Ergebnisse u. der von KEPPELER u. IPPACH (C. 1927. II. 158) u. legt an Hand anderer Literaturstellen dar, daß die Unterschiede hauptsächlich auf den verschiedenen Best.-Methoden beruhen, nämlich der Best. des Rückstandes bzw. des l. Alkalis. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 358B—361B. 1931. Tokyo, Elektrotechn. Labor. Ministerium f. Verkehr.) SALMANG.

—, *Nochmals: Was sind Schlieren?* (Vgl. C. 1933. II. 1569.) Definitionsvorschläge für die verschiedenen Glasfehler. (Glashütte 63. 589—92. 28/8. 1933.) RÖLL.

—, *Eine Entstehungsform von Rampen im Glas.* In einer FOURCAULT-Wanne traten während des Betriebes Rampen u. Schlieren auf. Diese hatten neben erhöhtem  $SiO_2$ -Geh. einen  $Al_2O_3$ -Geh. von 9%. Sie mußten also durch Einw. der  $SiO_2$  des Glassatzes auf das feuerfeste Material (Schwimmer) entstanden sein. Erhöhung des  $Al_2O_3$ -Geh. der Schwimmer beseitigte den Fehler. (Glashütte 63. 592. 28/8. 1933.) RÖLL.

George W. Morey, *Phasengleichgewichtsbeziehungen und Glaszusammensetzung.* Vf. erläutert an Hand der Zustandsdiagramme für die Systeme  $Na_2O$ - $SiO_2$  u.  $Na_2O$ -CaO- $SiO_2$  die Phasengleichgewichtsverhältnisse im Glas u. zeigt, wie sich die verschiedenen techn. Gläser mit ihren Eigg. aus diesen Grundkörpern ableiten lassen. (Ind. Engng. Chem. 25. 742—48. Juli 1933. Washington, Carnegie Institution, Geophys. Labor.) RÖLL.

J. T. Littleton, *Kritische Temperatur bei Silicatgläsern.* Vf. stellt die Kurven des Temp.-Verlaufs einiger Eigg. des Glases (therm. Ausdehnung, Viscosität, elektr. Leitfähigkeit, Wärmeabsorption, Dielektrizitätskonstante) zusammen u. zeigt, daß für Glas krit. Temp. oder Umwandlungspunkte in der gleichen Art, wie für kristallin. Substanzen, nicht vorhanden sind, sondern von der Vers.-Anordnung u. Wärmevergangenheit des Glases abhängen. (Ind. Engng. Chem. 25. 748—55. Juli 1933. Corning Glass Works, N. Y.) RÖLL.

G. Heyne, *Über die Darstellung und Eigenschaften einiger Berylliumfluoridgläser.* Die Darst. von  $BeF_2$ -Gläsern wird beschrieben, insbesondere die der alkalifluoridhaltigen. Bei zu hohem Alkalifluoridgeh. erstarren sie kristallin, bei zu niederem werden sie leicht trüb-opalisierend.  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $Al_2F_3$  geben mit Alkaliberylliumfluorid ebenfalls klare Gläser,  $CoF_2$  in geringer Menge zugesetzt gibt ein violettrotes Glas. Zn-, Zr-, Ti-Fluorid lassen sich nur in ganz geringen Mengen zusetzen, ohne das Glas zu trüben, ebenso Oxyde. Ein Zusatz von Sulfat ist möglich, Metaphosphat

wird anscheinend in unbegrenzten Mengen aufgenommen. Die Gläser sind gegen W. u. Luftfeuchtigkeit instabil. Ihr Erweichungspunkt liegt etwa bei 160°, durch Zusätze ist er bis ca. 300° zu erhöhen. Ihr Ausdehnungskoeffizient ist ca. 4 mal so hoch als der normaler Silicatgläser. Sie sind ultraviolett durchlässig bis etwa 220 m $\mu$ . Ihre Infrarotdurchlässigkeit reicht bis ca. 5,5  $\mu$ , mit einem starken Minimum bei 3  $\mu$ . (Angew. Chem. 46. 473—77. 15/7. 1933. Studienges. für elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.) RÖLL.

**Werner Ziegler und Marianne Wellmann**, *Über ultraviolett durchlässige Alkali-Beryllium-Boratgläser*. Es werden Angaben über Herst. u. Eigg. der nach D.R.P. 537633 (C. 1932. I. 274) hergestellten *Li-Be-Boratgläser* gemacht. Diese Gläser besitzen eine Ultraviolett durchlässigkeit bis 190 m $\mu$  u. können als Ersatz für Quarz dienen. (Z. techn. Physik 14. 288—89. 21/6. 1933. Greifswald.) RÖLL.

**A. R. Davies**, *Englischer Kaolin. Geschichte, Bildung und physikalische und chemische Eigenschaften*. (Sands, Clays Minerals I. 58—61. Juli 1933.) SCHUSTERIUS.

**Edward C. Henry**, *Erhöhung der Plastizität von Tonen*. Kurze Übersicht über den Einfluß von Elektrolytzusatz u. Entlüftung auf die Plastizität von Tonen. (Brit. Clayworker 42. 121—22. 15/7. 1933. Rutgers Univ., Departm. of Ceramics.) SCHIUS.

**H. Lehmann und H. Teichmann**, *Der Wildsteiner Neroton*. (Vgl. C. 1931. II. 1901.) Früher geschilderte Verss. zur Erfassung der Humussubstanz in Tonen bei der rationalen Analyse wurden bei der Analyse des stark kohle- u. humushaltigen Nerotones erweitert, für den im gemahlene Zustand 8,5% u. im geschlämmten Zustand 7,7% Humus ermittelt wurden. Die Gesamtschwindung betrug gemahlen bzw. geschlämmt 23,7% u. 21,7%. Die Brennfarbe war weiß. Es wurde festgestellt, daß der Neroton ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erzielung gut gießfähiger Massen ist, u. daß man denselben zweckmäßig in gemahlene Zustand verwendet, da auf diese Weise der Elektrolytzusatz sehr niedrig gehalten werden kann. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 505—07. 27/7. 1933. Keram. Versuchsanstalt des Villeroy u. Boch-Konzerns.) SCHUSTERIUS.

**L. Stuckert**, *Haberafeldspat als neues keramisches Rohmaterial*. Im Vergleich mit norweg. Kalifeldspat wurde die Brauchbarkeit des Haberafeldspats untersucht. Als rationelle Zus. wird 70% Feldspat, 20% Quarz u. 10% Tonsubstanz angegeben. Die Verss. bezogen sich auf die Herst. von mittlerem Hartporzellan, einem Weichporzellan, Porzellan glasuren u. Steingutglasuren. Einzelne Massenversätze enthielten ebenfalls zum Vergleich statt Dörentruher Sand ein Haberaquarzmehl (80,6% Quarz, 14,7% Feldspat u. 4,7% Tonsubstanz). Die Unters. zeigte, daß der Haberaspat dieselbe Eignung für feinkeram. Massen u. Glasuren aller Art besitzt wie der skandinav. Feldspat. Ausführliche Vers.-Tabellen sind angegeben. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 448—50. Tonind.-Ztg. 57. 847—48. 1933.) SCHIUS.

**F. Fromm**, *Feuerfeste Baustoffe für Kesselfeuerungen*. In Zusammenhang mit einer Besprechung des Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> als Grundlage der feuerfesten Baustoffe werden Zerstörungserscheinungen u. Prüfung solcher Materialien diskutiert. Weiterhin werden Mörtel u. Anstrichmassen für Kesselfeuerungen behandelt. Deckenkonstruktionen von Feuerungsgewölben, insbesondere Hängedecken, werden geschildert, u. dazu eine Reihe von Betriebserfahrungen mit Kesselausmauerungen angeführt. (Glückauf 69. 722—28. 12/8. 1933. Essen, Verein zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen.) SCHUSTERIUS.

**Oscar O. Fritsche, H. B. Wahlm und Joseph F. Oesterle**, *Thoriumoxyd als hochfeuerfestes Material*. ThO<sub>2</sub>-Tiegel wurden zur Unters. der positiven Ionenemission von fl. Metallen gebraucht. Zu diesem Zweck wurde ThO<sub>2</sub> in einem einfachen Lichtbogenofen geschmolzen, wobei es gelang, die Bldg. von Carbid zu vermeiden. Das Schmelzgut aus dem inneren Kern der Ofenbeschickung wurde gemahlen u. durch ein 100-Sieb gesichtet. Die Sinterung erfolgte in einer Graphitform bei 1600° in einem Hochfrequenzofen. Um die geringe Menge des entstehenden Carbides zu entfernen, wurde das Formstück nochmals abwechselnd bei 1000° im elektr. Muffelofen u. bei 1600° im Hochfrequenzofen gebrannt. Die Festigkeit ist gut. Tiegel aus MgO wurden auf eine ähnliche Weise hergestellt. (Trans. electrochem. Soc. 64. 11 Seiten. 1933., Madison, Wisconsin, Univ. Sep.) SCHUSTERIUS.

**C. R. Platzmann**, *Fortschritte der Zementforschung 1932*. (Zement 22. 495—98. 509—14. Sept. 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**Serban Solacolu**, *Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen über die Konstitution der Zemente*. Schluß der C. 1933. I. 3765 ref. Arbeit. (Zement 22. 311—16. 8/6. 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

**Kurt Würzner**, *Zementprobleme. Das „Umschlagen“ von Portlandzement*. Durch Einwirken von CO<sub>2</sub> u. Luftfeuchtigkeit wird die Bindezeit fein gemahlener Zements stark vergrößert. Durch Vergrößerung der Oberfläche der Zementkörner bei Feinmahlung wird die Reaktionsfähigkeit größer, ändert sich aber nicht sprunghaft. Es wird ein Verf. zur Messung des Wasserverbrauchs abbindernder Zemente beschrieben. Der Beginn des Abbindens nach VICAT entspricht einer Hg-Säule von 5—10 cm, das Ende einer Säule von 30—40 cm. (Tonind.-Ztg. 57. 707—09. 31/7. 1933.) E. V. GRON.

**Séailles**, *Einfluß alkalischer Mittel auf die Krystallisation der Kalkaluminat- und das Abbinden der Zemente*. Freier u. l. Kalk in Aluminatzementen ist schädlich u. rührt von Fehlern beim Brennen des Klinkers her. Die Krystallisation der Kalkaluminat- ist nicht allein abhängig vom p<sub>H</sub>-Wert des Kalks in der Lsg., sondern vom p<sub>H</sub>-Wert überhaupt, unabhängig von der Natur der Base, die ihn bestimmt. Je nachdem, ob ein p<sub>H</sub>-Wert  $\geq 12$  in der Lsg. vorliegt, wird 4 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 12 H<sub>2</sub>O oder 3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O ausgeschieden. — Ausgehend von alten Vorstellungen LE CHATELIERs u. LAFUMAs wird der Mechanismus der Erhärtung der Aluminatzemente klargestellt u. der maßgebliche Einfluß geringer Mengen freien Kalks auf die Erhärtung der Ausscheidung von 4 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 12 H<sub>2</sub>O bei p<sub>H</sub> > 12 zugeschrieben. (Ciment 38. 9—10. Jan. 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

**Friedrich Huth**, *Sorgfältige Zubereitung des Betons*. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 73. 177. 23/8. 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

**S. Levi**, *Puzzolanhaltiger Beton bei Meerwasserbauten*. Ein Beton, bestehend aus 1 Vol. Fettkalk von Sesti Ponente mit 2 Voll. Puzzolanen, erhärtet erst innerhalb 3—5 Monaten. Dieser Fettkalk enthält merklige Mengen MgO, die die Widerstandsfähigkeit ungünstig beeinflussen. Ein Kalk enthielt: 2,7% SiO<sub>2</sub>, 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 56,8% CaO, 35,3% MgO. Glühverlust 2,2%. Druckfestigkeit 48—56 kg/qcm. Der schwankende W.-Geh. der Puzzolane kann beim Einbau stören. — Zusatz von Portlandzement erhöht die Festigkeit, setzt aber die Widerstandsfähigkeit herab. Bei Zusatz von Zement muß der Kalkzusatz vermindert werden. (Ciment 38. 53—54. Febr. 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

**Henri Lafuma**, *Die Hydratation von Anhydrit in Gegenwart von Kalkhydrat*. Anhydrit hydratisiert sich langsam u. die Erhärtung tritt häufig nicht ein, da das Anmachewasser verdampft oder abgesaugt wird, bevor eine merklige Hydratation stattfand. Ein Zusatz von 2—3% Kalk beschleunigt die Erhärtung, weil er die Löslichkeit u. Übersättigung wss. Lsgg. an CaSO<sub>4</sub> herabsetzt. In reinem W. sind die Löslichkeiten von 50 g Anhydrit um 10—20% für Zeiten zwischen 5 Stdn. u. 20 Tagen größer gewesen, als in ebenfalls 500 g W. mit 1 g CaO pro Liter. Die Annahme der Bldg. eines bas. Sulfats ist nicht zulässig, da sich aus der übersätt. kalkhaltigen Lsg. nur Krystalle CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O abschieden. Der Kalkzusatz bewirkt ferner eine gewisse Plastizität des Anhydritbreies, so daß dieser nicht soviel W. durch Abfließen verliert. Aber auch ein feucht gehaltener Anhydrit erhärtet langsamer als bei Kalkzusatz, wiewohl dieser die Hydratation herabsetzt, weil Kalkzusatz das Keimbildungsvermögen vergrößert u. sich infolgedessen viele kleine CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Krystalle bilden, die eine größere Festigkeit bewirken als wenige große Krystalle. (Ciment 38. 106—07. April 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

**Hans Balcke**, *Neuzeitliche Isolierstoffe und Isolierverfahren in der Wärmetechnik*. Überblick über die Bedeutung des Wärmeschutzes u. die für verschiedene Temp.-Gebiete geeigneten Wärmeschutzstoffe. Meßtechn. Erfassung der Wärmeverluste. (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. 15. 105—09. 124—27. Aug. 1933. Berlin-Westend.) R. K. MÜLLER.

**Carl Rancke**, *Die rationelle Analyse bei der Kapselherstellung*. Prakt. Beispiele für die Anwendung der Analyse bei grobkeram. Material. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 319—21. 22/6. 1933.)

SCHUSTERIUS.

**E. Heikel Vinther und M. L. Lasson**, *Über Korngrößenmessungen von Kaolin- und Tonarten*. Der Sedimentationsapp. nach ANDREASEN hat sich infolge seiner festen u. einfachen Pipette als sehr gut brauchbar erwiesen. Sein Meßbereich liegt zwischen 0,5 u. 20  $\mu$ . Für genaue Unters. muß er in einem Thermostaten untergebracht werden. Die Annahme von KÖHN, daß man beim Ansaugen einen Kubikinhalte Fl. entfernt, der kugelförmig ist u. sein Zentrum in der Pipettenöffnung hat, wurde bei langsamem Ansaugen (ca. 10 cm in 1—2 Minuten) als nicht mehr zutreffend erkannt. Mit Hilfe

einer geschichteten Farbfl. wurde festgestellt, daß die weggesaugte Fl.-Schicht vermutlich die Form eines sehr flachen Umdrehungsellipsoids besitzt. An ein u. derselben Probe von Bornholmer Ton wurde an einer Reihe gemessener Korncharakteristiken die große Bedeutung der Peptisierungsarten gezeigt u. die Wichtigkeit der Vorbehandlung angedeutet. Die beste Peptisation wurde mit Natriumpyrophosphat erreicht, dann folgen Kaliumsilicowolframat, NH<sub>3</sub>-Lsg., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wobei Kaliumcitrat im Gegensatz zu früheren Arbeiten sich nicht so gut bewährt hat. Für Korngrößen oberhalb 2  $\mu$  unterscheiden sich die Wrkkg. nicht mehr wesentlich.

4 Analysen mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Peptisierung konnten mit großer Genauigkeit reproduziert werden. Es zeigte sich, daß das Peptisationskriterium nach TUORILA nicht genügend ist, da man danach der Meinung sein konnte, mit Kaliumcitrat schon eine vollständige Dispersion erreicht zu haben, die aber mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> noch erhöht werden konnte. Es wurde ferner eine prakt. Zeitskala für den App. von ANDREASEN angegeben u. eine bewährte Vorbereitungsmethode genannt. Ein abgeänderter Sedimentationsapp. mit kurzem Pipettenstiel, genauer Einstellungsmöglichkeit für den Fl.-Meniskus u. besonderer Saugvorr. wurde angegeben, der das Durchmessen des Kornbereichs von 0,13—0,5  $\mu$  in 4 Tagen gestattet. Eine Reihe von Sedimentationsanalysen verschiedener Kaoline u. feuerfester Tone wurden bis zu 0,13  $\mu$  ausgeführt. (Ber. dtsch. keram. Ges. 14. 259—79. Juli 1933. Kopenhagen, Lab. der Porzellanfabrik Norden A.-G.) SCHIUS.

Walter Marschner, *Die Bestimmung der Alkalien und der Analysengang für Normzemente*. Den von PRÜSSING (C. 1931. I. 3714) gemachten Vorschlag, bei der Alkalibest. nach LAWRENCE SMITH nur bis 400° zu erhitzen, hält Vf. für bedenklich, weil die Umsetzung der Alkalien dann unvollständig sein kann. Vf. hält folgende Abänderung der 1911 veröffentlichten Methode von FINKENER-MICHAELIS für vorteilhafter: 2 g Zement werden in verd. HCl gel., SiO<sub>2</sub> abgeschieden, getrocknet, mit HCl aufgenommen u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> gefällt. Es wird abgedampft u. mit alkalischem Barytwasser bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt. Man verdampft wiederum zur Trockne, nimmt mit h. W. auf, filtriert u. wäscht aus. Dieses Filtrat wird auf Alkalichlorid aufgearbeitet. Vf. gibt noch eine Vereinfachung der K-Fällung als Perchlorat an. (Zement 20. 466. 1931.) SALMANG.

P. Grigorjeff, *Bestimmung der Zuschläge im Portlandzement*. Die vom Vf. angegebene Methode ist nicht auf Zuschläge anwendbar, die leicht in verd. HCl l. sind. Der Traß aus Kardag (Krim) mit 70% SiO<sub>2</sub> unterscheidet sich wesentlich von den deutschen Trassen; er ist gegen chem. Agentien wenig empfindlich. (Tonind.-Ztg. 57. 689. 24/7. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

Arthur Sprenger, Berlin, *Verfahren zur Herstellung hochfeuerfester Massen* nach Pat. 577932, dad. gek., daß Chromerz ohne Zuschlag anderer schlackenbildender Stoffe in einem heißgehenden Ofen, vorzugsweise reduzierend, derart eingeschmolzen wird, daß eine M. resultiert, die prakt. die Oxyde des Chroms, Magnesiums, Aluminiums u. Siliciums in einem Verhältnis entsprechend den Oxydverbb., wie MgOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> enthält u. gegebenenfalls nur Chromoxyd im Überschuß aufweist. — Zum Unterschied von dem Verf. nach dem Hauptpat. wird also bei alleiniger Verwendung von Chromerz auf die Benutzung anderer schlackenbildender Stoffe ganz verzichtet; denn es kann durch Red. das im Chromoxyd enthaltene Eisen völlig oder nahezu völlig entfernt werden, ohne daß nennenswerte Mengen Chrom gleichzeitig reduziert werden. Bedingung ist nur, daß der Chromoxydgeh. verhältnismäßig hoch gehalten wird u. daß die Schmelzung in einem heißgehenden Ofen erfolgt. (D. R. P. 582 235 Kl. 80b vom 30/11. 1927, ausg. 11/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 577 932; C. 1933. II. 926. Vgl. auch D. R. P. 565 889; C. 1933. I. 1189.) HEINRICHS.

Friedrich Siemens Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von hochfeuerfesten Massen*. Um beim Vergießen von geschmolzenen hochfeuerfesten Massen aus den Oxyden des Chroms, Magnesiums, Aluminiums, Siliciums u. dgl. das Ausgairen von Silicaten zu verhindern, wird die Schmelzmasse in so dünner Schicht vergossen, daß sie schnell erstarrt. — Es finden also die für die Benetzung der zunächst erstarrenden Oxyde bzw. Spinelle nicht benötigten, d. h. überschüssigen Silicate, die zuletzt erstarren, keine Zeit auszusaugern u. leicht schmelzbare Massen zu bilden. (D. R. P. 582 534 Kl. 80b vom 22/10. 1932, ausg. 16/8. 1933.) HEINRICHS.

Borgestad Fabrikker, Borgestad, und Victor Moritz Goldschmidt, Göttingen (Erfinder: V. M. Goldschmidt), *Gewinnung von feuerfesten Produkten aus eisenhaltigen Magnesiumsilicaten*. Fe-haltige Mg-Silicate, insbesondere Mg-Orthosilicate-reiche Natur-

prodd., die große Fe-Mengen enthalten, z. B. gewisse Olivine, gegebenenfalls Mischungen davon mit anderen Mg-Silicaten, z. B. mit Serpentin, werden zwecks Überführung des Fe in Mg-Ferrit, sowie der freien bzw. der frei gemachten SiO<sub>2</sub> in Mg-Orthosilicat, mit passenden Mengen von Mg-reichen Stoffen, wie MgO, Magnesit o. dgl., vermischt u. durch Erhitzen auf hohe Temp., jedoch unter Vermeidung des Schmelzens, gehärtet. Man erhitzt z. B. auf Temp. von 1300—1400°. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (Hierzu vgl. A. P. 1 782 295; C. 1931. I. 838.) (N. P. 50 149 vom 21/10. 1929, ausg. 1/2. 1932. D. Prior. 23/10. u. 9/11. 1928. D. R. P. 582 893 Kl. 801 vom 24/10. 1928, ausg. 24/8. 1933. Can. P. P. 304 122 u. 304 123 vom 11. bzw. 31/10. 1929, ausg. 23/9. 1930.) DREWS.

**Didier-Werke Akt.-Ges.**, Berlin-Wilmersdorf, *Die Anwendung des Verfahrens nach Patent 487 110 zur Herstellung feuerfester Ofenauskleidungen u. dgl. unter Verwendung auch anderer Magerungsmittel als Schamotte, dad. gek., daß eine nicht gießbare u. nicht krümelige, sondern Zusammenhang zeigende, steife u. nur unter Druck verformbare M. mit einem Bindemittelzusatz von gewöhnlich 5—15% hergestellt u. auf die auszukleidende Fläche aufgestampft wird.* — Wesentlich ist die Verwendung des Bindestoffes in kolloidalem Zustande, wie er durch Zusatz von W. u. die bekannten Elektrolyte zum Bindestoff erreicht wird. Geeignete Elektrolyte sind z. B. Alkali, Alkalicarbonate, Alkalisilicate mit oder ohne Zugabe von Schutzkoll., die die Verflüssigung des Bindestoffes befördern können, z. B. hochmolekulare Substanzen, Humusstoffe, Dextrin, Zellstoffablaugen. Als Bindestoff kommen in Frage Ton, Kaolin, andere tonerdereiche Bindestoffe, z. B. Bauxit u. verwandte Tonerdeminerale, Tonerde-Kieselsäureminerale, Schiefer-ton, Tonerde. Als Magerungsmittel sind außer Schamotte verwendbar gebrannte körnige Tonerde, Korund, Sillimanit, künstlich hergestellte Tonerde-Kieselsäurekörper, Carbide, Zirkone, besondere Oxyde, wie Chromoxyd, Magnesiumoxyd, gebrannter Dolomit, Kieselsäure. (D. R. P. 582 328 Kl. 80b vom 1/3. 1928, ausg. 12/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 487 110; C. 1930. I. 1027.) HEINR.

**Adolph A. Halter**, Cleveland, Ohio, *Ofenbrenner*. Der Brenner, der für Öl- oder Benzinöfen Verwendung finden soll, wird hergestellt, indem 4 Teile Bimsstein (an dessen Stelle auch Schlemmkreide treten kann), 1 Teil Holzkohle, 1 Teil Koks, 1 Teil Sand, 1 Teil Kies,  $\frac{1}{11}$  Teil Harz, Calciumcarbonat oder Cellulose u. gegebenenfalls auch noch  $\frac{1}{20}$  Teil Mennige gründlich gemischt werden u. dann einer Lsg. von 2 Teilen Natronwasserglas mit 1 Teil W. hinzugesetzt werden, wobei die Menge dieser Lsg. so bemessen wird, daß eine formbare Paste entsteht. Aus dieser werden die Dochtkörper geformt u. dann bis zum Schmelzen gebrannt. Sie vereinigen die erforderliche Härte mit Porosität. (A. P. 1 920 384 vom 2/6. 1932, ausg. 1/8. 1933.) HEINRICHS.

**Friedrich Carl Krüger**, Staßfurt-Leopoldshall, und **Karl Retter**, Staßfurt-Land, *Verfahren zur Entfernung von verunreinigenden Metallverbindungen, wie Eisenoxyde usw., aus Mineralien aller Art, wie Ton, Porzellanerde, Bauxit, Lehm, Quarz, Phosphaterde, Mineralerze usw., unter Behandlung derselben mit solchen sauren Substanzen (Säuren, Salzen, Gasen, z. B. Chlor-, Chlorwasserstoff-, SO<sub>2</sub>-Gas, oder Gemischen dieser Stoffe), die die Metallverunreinigungen in l. oder flüchtige Metallverb. überführen, u. Erhitzen des Gemenges, dad. gek., daß die Mineralien in Ggw. der sauren Substanzen mit Hoch- oder Niederfrequenzinduktionsströmen behandelt werden u. hierauf in an sich bekannter Art weiterverarbeitet werden.* — Wahrscheinlich werden bei dem Verf. nach dem Patent die Metallverb. durch die Frequenzströme im Zusammenwirken mit den zugegebenen Salzen, Säuren u. dgl. als Leiter erhitzt u. dadurch aus den sie umgebenden Stoffen herauslösbar gemacht. Das Verf. kann auch zur Gewinnung bzw. Aufarbeitung der in den behandelten Stoffen enthaltenen Metallverb. angewandt werden. (D. R. P. 582 369 Kl. 80b vom 3/12. 1930, ausg. 14/8. 1933.) HEINRICHS.

**Nicholas Marra**, Woodside, N. Y., *Herstellung einer glasurähnlichen Oberfläche auf Wänden, Decken, Fußböden aus Zement, Stuck oder ähnlichem Baumaterial durch Auftragen einer Lsg. von 8 Unzen Seife u. 4 Unzen Kalk in 1 Gallone W. u. durch Erhitzen des Überzuges mit einem h. Eisen. Evtl. werden der Lsg. noch Farbstoffe zugesetzt.* (A. P. 1 920 093 vom 24/8. 1931, ausg. 25/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Arthur M. Schofield**, Amherst, und **Edward J. Schroeter**, Cleveland Heights, Ohio, V. St. A., *Plastische Schallsoliermasse, bestehend aus einem Gemisch von W. u. organ. Faserstoffmaterial, dem Ca-, Mg- u. Si-Zumischungen beigegeben sind. Das W. entwickelt mit den Zusätzen Gasblasen, die die M. in ein poröses, schwammähnliches Fasermaterial verwandeln.* (Can. P. 304 463 vom 1/10. 1928, ausg. 7/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Gregor Berstein**, Wien, *Verfahren zur Erzeugung poröser Massen und Gegenstände*, dad. gek., daß die Poren durch Verdampfen von fester Kohlensäure erzeugt werden, wobei die feste Kohlensäure direkt mit der porös zu machenden M. vermenget wird. — Es wird z. B. der Zement vor oder nach dem Anmachen mit W. mit fester Kohlensäure vermenget u. nun sich selbst überlassen, wobei ein Blähen der M. eintritt. Um ein Entweichen der Kohlensäure zu verhindern, läßt man z. B. die dampfförmige Kohlensäure in der M. unter Druck entstehen u. läßt erst allmählich durch Druckentlastung ein Ausdehnen des Gases unter Porenvergrößerung erfolgen. Dadurch ist auch gleichzeitig ein Regulieren der Porengröße u. des Gewichts der M. möglich. (Oe. P. 134 294 vom 22/9. 1932, ausg. 25/7. 1933.) HEINRICH.

**Ludwig Trommer**, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung von porigen Kunststeinoberflächen* durch Einbringen von II. Substanzen in körniger Form in die Kunststeinoberfläche u. durch Herauslösen der körnigen Stoffe nach dem Abbinden des Kunststeins, dad. gek., daß zur Erzeugung von travertinähnlichen Oberflächen die auslösbaren Stoffe, z. B. Harzkörner, auf Unterlagen gestreut u. die Steinmasse darüber geformt, z. B. gepreßt oder gegossen wird. Nach Auslösung des körnigen Materials werden die Steinplatten zweckmäßig mit einem wasserabweisenden Härtmittel, vorzugsweise Leinöl, imprägniert. Die künstliche Travertinmischung wird beispielsweise zusammengesetzt aus 100 Teilen weißem Zement, 200 Teilen Streckmitteln, z. B. Carraramehl, 1—2 Teilen Farbstoffen, z. B. Eisenoxyd, 2—3 Teilen Magnesia, 2 bis 3 Teilen Borax, 3—4 Teilen calcinierter Soda als Härte- u. Wasserabweisungsmittel. Diese Bestandteile werden mit h. W. vermenget u. zu einer teigigen M. geknetet. Zur Erzielung der Streifung werden farbige geknetete Massestreifen gemäß der gewünschten Musterung längs aneinandergelegt u. durch Knetung miteinander verbunden. (D. R. P. 582 370 Kl. 80b vom 20/12. 1931, ausg. 14/8. 1933.) HEINRICH.

**Cellular Clay Corp.**, V. St. A., *Poröser Baustein aus Ton*. Ton wird mit W. zu einer cremigen M. vermischt, u. in dieser werden Gasblasen entwickelt, indem z. B. eine verd. Säure u. ein Carbonat (etwa Dolomit) zugegeben werden. Ein ebenfalls beigemishtes wasseraufsaugendes Mittel, z. B. Gips, regelt je nach seiner Menge die Schnelligkeit des Erhärtens u. die Größe u. Zahl der Zellen. (F. P. 748 315 vom 17/12. 1932, ausg. 1/7. 1933.) HEINRICH.

**Victor Chemical Werke**, Chicago, übert. von: **Rothe Weigel**, Wilmette, und **Paul W. Bachman**, Nashville, V. St. A., *Herstellung poriger Schlackenkörper*. Die geschmolzene, insbesondere phosphathaltige Schlacke wird aus dem Hochofen, dem Kupolofen, dem elektr. Ofen o. dgl. in einen Behälter geleitet. Dort wird sie durch Druckgas, Luft, Dampf, Kohlensäure o. dgl. abgekühlt bis auf eine Temp., die wenig über dem Erstarrungspunkt der Schlacke liegt, d. h. auf etwa 1050—1200°. Dann wird W. von unten her gleichmäßig in den Schlackenkörper eingeführt, der dadurch aufquillt u. porig wird. Das fertige Prod. ist leicht, schall- u. wärmeisolierend u. läßt sich sägen u. nageln. (A. P. 1 920 728 vom 27/1. 1933, ausg. 1/8. 1933.) HEINRICH.

**August Strittmatter**, Deutschland, *Marmorierverfahren* zwecks Herst. von Platten mit Marmormustern. Auf eine Glasplatte werden die Farben in Aderform aufgetragen u. mittels eines transparenten Blattes aus wetterfestem Cellophan o. dgl. u. einer zweiten Glasplatte plattgedrückt. Event. kann noch durch Ziehgeräte das Muster verbessert werden. Nach Abheben der durchsichtigen Schicht wird der eigentliche Zement über die Adern in einem Holzrahmen ausgebreitet. (F. P. 746 180 vom 22/11. 1932, ausg. 23/5. 1933.) BRAUNS.

J. T. Littleton and G. W. Morey, *Electrical properties of glass*. New York: Wiley 1933. (184 S.) 8°. 3.—

Ralph Mollet, *Leaded glass work*. London: Pitman 1933. (98 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**M. Zagajewska**, *Über das Lagern von Phosphoritmehl-Superphosphat-Gemischen*. Es wurde untersucht, inwieweit durch Einw. des CaCO<sub>3</sub> des Phosphorits eine Abnahme der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Löslichkeit in Phosphorit-Superphosphat-Gemischen stattfindet. Der Verlust an l. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist um so größer, je höher die Temp., die relative Luftfeuchtigkeit u. der Carbonatgehalt des Phosphorits ist. (Przemysl Chem. 17. 98—99. Mai 1933.) SCHÖNFELD.

**K. Scharrer** und **W. Schropp**, *Düngungsversuche mit Obolensandstein*. Obolensandsteine aus Estland mit 17 bzw. 22% Gesamt- u. 3,6 bzw. 7% citronensäurelöslicher

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden 1927 in Gefäßverss. mit Thomasmehl, Reform- u. Zewaphosphat (vgl. C. 1933. I. 660) verglichen. Auf Miozänsand erreichten die Erträge von Obolensandstein im allgemeinen nur die Hälfte der von Thomasmehl, auf Niedermoorboden waren sie nur etwas höher als die der Grunddüngung. Bei Gefäßverss. im Jahre 1932 mit sandigem Lehm erzielte Thomasmehl große Ertragssteigerungen, während Obolensandstein die Erträge der Grunddüngung nur wenig übertraf oder sogar nicht einmal erreichte. Da einigermaßen befriedigende Ergebnisse mit diesem nur auf nicht zu kalkreichen Böden bei physiol. saurer Beidüngung erreicht werden, kommt ihm für unsere Verhältnisse keine Bedeutung zu. (Landwirtsch. Versuchsstat. 116. 227—44. 1933. Weihenstephan, Agrikulturchem. Inst. d. Techn. Hochsch. München.) LUTHER.

**H. Schudt und W. Kleberger**, *Der Einfluß der Grunddüngung auf die Ertrags-höhe beim Winterweizen*. Ergänzung zu der C. 1932. II. 271 ref. Arbeit. (Superphosphat [Berlin] 9. 74—78. Juli 1933. Gießen, Agrikulturchem. Inst. d. Landesuniv.) LUTHER.

**Th. Remy**, *Über das Wesen der Kalidüngerwirkung*. (Vgl. DHEIN u. REMY, C. 1933. I. 2738.) Zusammenfassung der Ergebnisse von Unterr. über die unmitteldbare Wrkg. der Kalisalze, das Verhältnis, in dem die Aufnahme der Kalisalzbestandteile erfolgt, sowie deren Verbleib, u. schließlich über die zwischen Kaliversorgung u. W.-Haushalt der Pflanzen bestehenden Beziehungen. (Ernährg. d. Pflanze 29. 313—15. 1/9. 1933. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre d. Landw. Hochsch.) LUTHER.

**Hans Sandhoff**, *Die Stickstoffbilanz bei den bekannten statischen Feldversuchen*. An Hand von 11 stat. Feldverss. wird festgestellt, daß eine N-Düngung, vor allem eine starke u. einseitige, die N-Verluste vergrößert bzw. die N-Gewinne verkleinert. K zeigt nur teilweise, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jedoch ganz allgemein eine günstige Einw. auf die N-Bilanz. Trotz verschiedener Versuchsfehler lassen sich die vorhandenen Gewinne nur mit einer N-Bindung durch die Bodenorganismen erklären, wobei die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung eine große Rolle spielt, indem sie den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bedarf der Mikroorganismen deckt u. die Bodenrk. günstig beeinflußt. (Wiss. Arch. Landwirtsch. Abt. A. Arch. Pflanzenbau 10. 297—323. 23/8. 1933. Halle (Saale), Inst. f. Pflanzenbau u. -züchtung d. Univ.) LUTH.

**Friedrich Tobler**, *Auswertung eines landwirtschaftlichen Düngerversuchs an Flachs nach mikroskopischer Methode*. (Vgl. C. 1929. II. 55.) Bei landwirtschaftlichen Verss. kommt es nicht nur auf die Höhe des Gesamtertrages, sondern bei verschiedenen Pflanzen auf die eines besonderen Erzeugnisses an, z. B. der Bastfasergruppen bei Faserpflanzen. Hier kann der Einfluß einer Düngung am besten durch eine Unterr. der Faserbündel u. Mk. festgestellt werden. Die Wrkg. von K, P u. N auf die Form, Größe u. Lage der Bündel, die von K auf die Lagerfestigkeit (wobei ein Vergleich zwischen Flachs- u. Getreidestengel nicht ohne weiteres möglich ist), sowie schließlich die Zeit u. Dauer der Wrkg. einer Kaligabe werden auf Grund dreijähriger Verss. besprochen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. 31. 208—15. 1933. Dresden, Staatl. Bot. Garten.) LUTHER.

**J. Charlton**, *Einzelne wertvolle Bodeneigenschaften tropischer Böden*. Aufzählung der typ. physikal. u. chem. Eigg. von 39 verschiedenen ind. Böden. (Indian J. agric. Sci. 2. 62—85. 1932. Burma.) GRIMME.

**M. Vincent**, *Lösungsphänomene in Granitböden aus der Bretagne*. Das an u. für sich neutrale Granitgestein verliert bei Behandlung mit Salzlsgg. vor allem Na<sub>2</sub>O, MgO u. CaO, welche dadurch pflanzenaufnahmefähig werden. Näheres im Original. (Ann. agronom. 3. 323—32. Mai/Juni 1933. Quimper.) GRIMME.

**Gabriel Bertrand und Yonosuke Okada**, *Über das Vorkommen von Blei im Ackerboden*. (Ann. agronom. 3. 307—09. Mai/Juni 1933. — C. 1933. I. 4019.) GRIMME.

**J. F. Reith**, *Jodgehalte von niederländischen Böden im Zusammenhang mit einigen geologischen und landwirtschaftlichen Fragen*. Der Jodgeh. eines Bodens hängt ab von seiner Entstehungsweise, seiner Geschichte u. seinem adsorbierenden Vermögen, also seiner mechan. Zus. Frisch eingedeichte niederländ. Böden erwiesen sich als erheblich jodreicher als ältere. Zwischen dem „jodausatmenden Vermögen“ u. dem Fe-, Mn- oder J-Geh. der Böden konnte kein Zusammenhang festgestellt werden. Jodreichere Kulturböden liefern auch jodreichere Prodd. Nach Ansicht des Vfs. führt der Gebrauch synthet. Düngemittel an Stelle von Naturdüngern nicht zu einer Jodverarmung der Böden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 31. 215—24. 1933. Utrecht, Centraal-Labor. voor de Volksgezondheid.) LUTHER.

**G. T. Shaw und R. R. Mc Kibbin**, *Lösliche Sesquioxyde und organische Substanz durch Alkalibehandlung von Böden*. Behandlung von Podsolböden mit 1 t CaO

je acre ergab nur geringen Anstieg des Geh. an l. Fe u. organ. Substanz, wohingegen Ersatz des CaO durch NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> starken Anstieg der l. Verb. bewirkte. (Science, New York 77. 411—12. 28/4. 1933.) GRIMME.

**Bernh. Heimath**, *Untersuchungen über Schwefelsäurevorkommen in saurem Waldhumus*. In 10 sauren Waldhumusproben wurden mittels Elektroultrafiltration in der Bodenslg. u. im Komplex SO<sub>4</sub>-Anionen nachgewiesen, die einen erheblichen %/o-Satz der titrierten Säure ausmachten u. wahrscheinlich vorwiegend an NH<sub>4</sub> gebunden waren. Der relative Lösungsdruck der SO<sub>4</sub>-Anionen des Komplexes schwankte stark. Die aktuelle Acidität, die einem starken jahreszeitlichen Wechsel unterworfen ist, rührt nicht von organ. Säuren, sondern von der Schwefelsäure oder hydrolyt. aufgespaltenen Salzen her. Ihr kommt keine große Bedeutung zu, so daß ihre Best. durch Säure- u. Basenkurven ergänzt werden muß, die den Aufbau des Humuskomplexes erkennen lassen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. 31. 229—51. 1933. Gießen, Bodenkundl. Abt. des Forstinst. d. Univ.) LUTHER.

**Bernhard V. Travis und G. C. Decker**, *Untersuchung über die Verwendung von arsenhaltigen Stäuben zur Bekämpfung des Junikäfers*. Ca-Arsenat erwies sich als sehr wirksam. (Iowa State Coll. J. Sci. 7. 493—98. Juli 1933. Ames [Iowa].) GRIMME.

**A. E. Michelbacher**, *Chemische Bekämpfung des Gartentausendfußes, Scutigera immaculata*. Von den verschiedenen ausprobierten chem. Mitteln erwiesen sich nur p-Dichlorbenzol, CS<sub>2</sub> u. CS<sub>2</sub>-Emulsion als wirksam. (Univ. California Coll. Agric. Bull. 548. 17 Seiten. 1932. Berkeley [Cal.].) GRIMME.

**Deaux**, *Brühen aus Kupferoxychlorid*. Nach Verss. an Pfirsich-, Pflaumen-, Aprikosen- u. Kirschbäumen wurden nach Spritzungen mit 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>lg. Brühen (600 g des Salzes in 100 l) zu verschiedenen Vegetationszeiten keinerlei Schäden u. völliger Schutz gegen zahlreiche Pflanzenschädlinge beobachtet. (Progrès agric. viticole 100 (50). 68—69. 16/7. 1933. Ecully, École d'Agriculture.) GROSZELD.

**C. Krügel und A. Retter**, *Die analytische Bestimmung des Pflanzennährstoffes Kali in Düngemitteln*. Beschreibung eines Verf. zur analyt. Best. des Kalis (Kobaltnitritmethode in Verb. mit dem Perchloratverf.), bei dem im Gegensatz zu den bisherigen Methoden auch bei schwefelsauren u. gemischten Salzen kein Substanzverlust eintritt, u. das zuverlässige Ergebnisse liefert. (Superphosphat [Berlin] 9. 85—86. Juli 1933.) LUTHER.

**F. Alten und E. Knippenberg**, *Ein Beitrag zur Vorbehandlung der Böden für die Schlammanalyse nach der Pipettmethode*. Verss. ergaben, daß in einzelnen Fällen sowohl das Verf. von VAGELER u. ALTEN, als auch das von UNGERER zur Vorbehandlung der Böden für die Schlammanalyse (vgl. C. 1933. I. 485), das von den Vff. etwas abgeändert wurde, nicht zum Ziele führten. Es wird ein von den Vff. ausgearbeitetes Verf. beschrieben, mit dem eine vollständige Peptisation, auch stark austauschsaure Böden, in relativ kurzer Zeit u. auf möglichst einfache Art erreicht wird, u. das mit dem Verf. von UNGERER sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferte. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. 31. 193—208. 1933. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

**B. W. Doak**, *Eine chemische Methode zur Bestimmung der Art von Weißklee*. Orientierende Verss. ergaben, daß der HCN-Geh. in Weißkleepflanzen zwischen 0,001 u. 0,013% schwankt. Der Geh. scheint für die einzelnen Gattungslinien relativ konstant zu sein, so daß dessen Best. in Verb. mit Kulturverss. zur Unterscheidung mit Vorteil herangezogen werden könnte. (New. Zealand J. Sci. Technol. 14. 359—65. Juni 1933. Palmersto North.) GRIMME.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**B. Kamiński und K. Karczewski**, *Über Flotation*. Die von Vff. (vgl. C. 1932. I. 2560) entwickelte Auffassung, die sich auf die Theorie der Polarisation elektr. Dipole an Phasengrenzflächen stützt, wird durch Verss. bestätigt. In W. bzw. Elektrolyte eingetauchte Leiter haben eine positive Ladung; Nichtleiter unter denselben Bedingungen eine negative. Hieraus folgt, daß Leiter leicht durch Emulsionen benetzt werden u. einen Potentialabfall aufweisen. ZnS als Nichtleiter wird nicht benetzt. Chem. Verb., wie CuSO<sub>4</sub>, die auf ZnS eine leitende Schicht erzeugen, ändern dessen negative Ladung nach der positiven Seite. Eine derartige Elektrode ist demnach der Wrkg. einer Emulsion ausgesetzt. KCN mit oder ohne ZnSO<sub>4</sub> ändert das Potential von Elektroden, wie PbS u. ZnS, nach der negativen Seite, wobei sich das Potential von ZnS stärker ändert als

das von PbS. Hieraus läßt sich die Sammlerwrkg. der beim Flotationsprozeß benutzten Chemikalien erklären. Die rasche, sichere u. einfache Methode der Messung elektrostat. Oberflächenpotentiale ist somit ein Mittel zur Unters. der Sammlerwrkg. bei der Erzflotation. (Przemysl Chem. 17. 33—37. 1933. Lwow, Inst. f. physikal. Chem.) K. WOLF.

**A. W. Svetchnikoff**, *Über die polymorphen Umwandlungen des Eisens an den  $A_3$ - und  $A_1$ -Punkten*. Vf. berechnet für die Eisenmodifikationen mangels geeigneter Vers.-Unterlagen die Temp.-Abhängigkeit des spezif. Vol. aus den Gitterabständen der Kristalle. Er vergleicht die Ergebnisse mit den vorliegenden Vers.-Ergebnissen. Hierbei ergeben sich erhebliche Abweichungen, insbesondere auch, wenn man die therm. Effekte, die bei den  $A_3$ - u.  $A_1$ -Punkten von verschiedenen Forschern gefunden wurden, miteinander vergleicht. Vf. schließt daraus, daß die stets vorhandenen geringen Verunreinigungen des Eisens die Ursache dieser Unterschiede seien. (Rev. Métallurgie 29. 583—87. 1932.) WENTRUP.

**Hans Esser und Heinz Cornelius**, *Einfluß von Wasserstoff auf die  $A_2$ - und  $A_1$ -Umwandlung des Eisens*. In Nachprüfung der Verss. von HARRINGTON u. WOOD (vgl. C. 1933. I. 3350), die eine Verdoppelung des  $A_2$ - u.  $A_1$ -Punktes bei der Aufnahme von Haltepunktskurven C-legierter Stähle ergaben, fanden Vff., daß dieser Effekt eine Wrkg. aufgenommenen Wasserstoffs sei. Sie konnten nachweisen, daß nach Glühung in  $H_2$ -Atmosphäre C-legierter Stahl, der zuvor einfache Haltepunkte zeigte, Verdoppelung aufwies. Durch Glühen im Vakuum konnte diese wieder rückgängig gemacht werden. Damit dürften die Folgerungen, die zuvor für das Zustandsdiagramm Fe-C daraus gezogen wurden, hinfällig sein. (Stahl u. Eisen 53. 885—86. Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 21. 733—40. 1933. Aachen, Inst. Eisenhüttenkunde Techn. Hochsch., Ber. Nr. 226. Werkstoffaussch. Ver. dtsch. Eisenhüttenleute.) WENTRUP.

**John Chipman**, *Gleichgewicht bei der Oxydation von flüssigem Eisen durch Wasserdampf und die freie Energie von Eisen-II-Oxyd in flüssigem Stahl*. Ob das Massenwirkungsgesetz auf FeO in fl. Fe anwendbar ist, steht dahin; in welcher Form das Oxyd in fl. Fe vorhanden ist, weiß man nicht. — Vf. läßt ein  $H_2$ - $H_2O$ -Gemisch bis zur Erreichung des Gleichgewichts in einem Hochfrequenzofen über fl. Fe streichen u. bestimmt den O-Geh. im festen Fe durch Schmelzen im Vakuum. Das Gasgemisch strömt durch ein Porzellanrohr, das an ein Pyrexglasrohr angeschmolzen ist. Das benutzte Elektrolyteisen enthielt 0,01—0,03% O (neben anderen Verunreinigungen, deren Summe 0,06% betrug). Als Tiegelmaterial bewährt sich bei niedrigem O-Geh. des Fe Alundum, bei höherem Magnesit aus reinem Periklas oder BeO. Die Temp. wird opt. auf  $\pm 10^\circ$  gemessen. Der F. des Fe in  $H_2$  war  $1528 \pm 8^\circ$ . Nach 15—30 Min. ist der O-Geh. des Fe konstant, da der Induktionsstrom das fl. Metall stark durchrührt. Berechnet wird die Konstante  $K' = p_{H_2O}/(p_{H_2} + \% \text{ Sauerstoff})$  u. zunächst auf die mittlere Temp.  $1620^\circ$  umgerechnet, wobei sich befriedigende Konstanz ergibt.  $K'$  sinkt mit steigendem O-Geh. schwach ab. Die O-Konz. ist etwa dem Verhältnis  $p_{H_2O} : p_{H_2}$  proportional, so daß als gel. Oxyd FeO angenommen wird. Die Abweichungen von der strengen Proportionalität sind nicht größer, als sich nach der nicht strengen Gültigkeit der Gesetze für verd. Lsgg. erwarten läßt. Vf. setzt die Aktivität von FeO gleich dem % Geh. in sehr verd. Lsgg. u. berechnet danach den Aktivitätskoeff.  $\gamma$  in konzentrierteren Lsgg. (bei 0,20% O 0,86 statt 1).  $\log K = \log p_{H_2O}/(p_{H_2} \cdot a_{FeO})$  gibt, gegen  $1/T$  aufgetragen, eine Gerade von der Formel  $\log K = 6200/T - 3,28$ ; die bei der Rk. absorbierte Wärmemenge ist  $-28,4 \text{ kcal}$ ;  $\Delta F^\circ = -28,4 + 15,0 \cdot T$ . Die „standard free energy“ der Bldg. von FeO in fl. Fe  $\Delta F^\circ$  ist  $= -31,2 - 1,0 \cdot T \text{ kcal}$ , was nicht mit der früher (durch Extrapolation) abgeleiteten Gleichung (CHIPMAN u. MURPHY, C. 1933. I. 3060) übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3131—39. Aug. 1933. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dptmt. of Engin. Res.) W. A. ROTH.

**T. L. Joseph, E. P. Barrett und C. E. Wood**, *Zusammensetzung und Sauerstoffabbau von Eisenoxydsinter*. IV. (III. vgl. C. 1933. II. 598.) In Fortsetzung der in Teil III beschriebenen Verss. wird der Sauerstoffabbau verschiedener Sinter bei Temp. von 600 bis  $950^\circ$  beschrieben u. hierbei auf die Einw. der Gangart auf die Reduzierbarkeit näher eingegangen. Ferner wird der Sauerstoffabbau gleichstückiger Erze u. Sinter verglichen. (Blast Furnace Steel Plant 21. 321—23. 36. Juni 1933.) WENTRUP.

**Adolf Sieverts und Harro Hagen**, *Bemerkung über die Dichten der Eisen-Stickstofflegierungen*. Die von HIEVERTS u. KRÜLL bestimmten D.D. der Fe-N-Legierungen (C. 1930. I. 3658) liegen etwas tiefer als die aus den Röntgendiagrammen von EISENHUT u. KAUPP (C. 1931. I. 207) berechneten. Vff. messen bei  $20^\circ$  die D. einer Legierung, die fast der Zus.  $Fe_2N$  entspricht (89,21% Fe, 10,85% N), unter Xylol u. finden 6,88

(6%, über dem Wert von SIEVERTS u. KRÜLL, 3% unter der aus den Gitterkonstanten berechneten D.). Die früheren Werte werden infolge von Gasadsorption zu klein gefunden sein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 735—36. Sept. 1933. Jena, Univ., Chem. Inst.) W. A. ROTH.

J. E. Hurst, *Die Eigenschaften von Roheisen*. Vf. bespricht die in der Praxis übliche Prüfung des Roheisens nach der Analyse u. der Bruchprobe. Er weist auf die Unsicherheiten dieses Verf. hin u. zeigt, daß auch eine genaue Prüfung der mechan. Eigg. eines Roheisens in Verb. mit der Analyse keine Möglichkeit zum Vergleich zweier Roheisen bietet. Er weist dabei auf die Ansichten über den Einfluß des Ofenganges auf die Roheisenqualität hin. Vf. bespricht ferner die Wrkg., welche die Zus. des Stahlschrottszusatzes haben kann. Zum Schluß wird an Hand der beim Walzenguß vorliegenden Verhältnisse die Rolle der Roheisenqualität u. ihre Beeinflussung erörtert. (Foundry Trade J. 49. 53—55. 27/7. 1933.) WENTRUP.

E. A. Wise, *Kupolofen- gegen elektrische Gußeisenschmelze in einer Spezialgießerei*. Vf. setzt die Gründe auseinander, welche eine Gießerei, die Spezialguß herstellt, veranlaßt haben, zum reinen Elektrofenbetrieb überzugehen. Er geht auf die Schmelzkosten, die Qualitätsanforderungen, die Verwertung von Abfallmaterialien, die Chargenführung näher ein. (Metals and Alloys 4. 75—78. Juni 1933.) WENTRUP.

Rudolf Stotz, *Die synthetische Herstellung von Kupolofentemperguß aus schrottreichen Gattierungen ohne Temperroheisen*. Nach Hinweis auf die wirtschaftlichen Vorteile bei Verwendung hoher Stahlschrottanteile in der Gattierung von Kupolofentemperguß werden die Betriebsschwierigkeiten, die bei dem Arbeiten mit hohen Stahlschrottsätzen auftreten können, besprochen. Bei geeigneter Schmelzföhrung ist jedoch eine sehr gute Treffsicherheit bzgl. der Gußanalyse zu erreichen. Die Qualität des Gusses ist dabei gut, ohne daß das Ausbringen verschlechtert würde. Der C-Geh. des geschilderten Eisens liegt bei etwa 2,8—2,9% C. (Gießerei 20 [N. F.] 6). 321—24. 4/8. 1933. Düsseldorf-Lohausen.) WENTRUP.

R. Knittel, *Untersuchungen über den Verschleiß von hochwertigem Grauguß und legiertem Grauguß unter Berücksichtigung der an Kolben und Zylinder von Verbrennungsmotoren gestellten Anforderungen*. Der Verschleiß wurde in einer neuartigen Vers.-Einrichtung untersucht, bei welcher ein Stift des Prüfmaterials unter bekanntem Druck auf einer Gegenprobe rotiert. Zur Unters. gelangten hochwertiger Grauguß, bei dem die Begleitelemente Si, Mn, P in ihrem Geh. verändert u. dem auch Zusätze von Ni, Cr, Ni—Cr gemacht wurden. Bei den Verss. wurde festgestellt, daß weniger die absol. Härte des Probestückes als der Härteunterschied zwischen arbeitendem u. festem Werkstück für den Verschleiß maßgeblich ist. Beim geringsten Härteunterschied ist der Verschleiß am geringsten. Als günstigstes Gefüge erwies sich perlit. Grundmasse u. lange, dünne Graphitadern. Mn wirkt härtesteigernd u. begünstigt Perlitbildg. nach dem Glühen, es wirkt daher verschleißmindernd; ebenso P, jedoch geht diese Wrkg. nach dem Glühen wieder verloren. Ein Einfluß des Ni konnte nicht festgestellt werden. Cr wirkt stark verschleißmindernd, diese Wrkg. hält sich auch bei höheren Temp. bzw. nach Glühung. In Ni—Cr-legiertem Eisen ist nur Cr gegen den Verschleiß wirksam. Bei Temp.-Steigerung bis 250° war kein Temp.-Einfluß auf den Verschleiß festzustellen. Endlich wurde noch die Wrkg. der Oberflächenbeschaffenheit auf den Verschleiß untersucht u. die Wichtigkeit sorgfältiger Bearbeitung festgestellt. (Gießerei 20 [N. F.] 6). 301—10. 324—29. 352—55. 18/8. 1933. Schmiden b. Stuttgart.) WENTRUP.

P. A. Heller, *Die Verschleißigenschaften des Gußeisens*. Auf Grund des bisher zur Frage des Verschleißes von Gußeisen bekannt gewordenen Schrifttums bespricht Vf. den derzeitigen Stand der Erkenntnisse zu diesem Problem. Er behandelt dabei die Formen der Verschleißprüfung, die den Verschleiß beeinflussenden mechan. Vorgänge (Flächendruck, Gleitgeschwindigkeit, Schmierung), ferner Oberflächenhärte, Temp., Analyse, Gefüge (Perlitgeh., Geh. an gebundenem C, Graphitform u. a.) u. die Wrkg. des Härteunterschiedes der aufeinander arbeitenden Werkstoffe. (Gießerei 20 [N. F.] 6). 392—400. 8/9. 1933. Essen.) WENTRUP.

Rebecca Hall, *Verschleißfestigkeit von Tempergußeisen*. (Vgl. C. 1933. II. 1746.) Es wurden die Festigkeitseigg. von Temperguß untersucht, dem Cr in Gehh. von 0,25 bis 1,15% u. Si in Gehh. von 1,02—2,02% zugesetzt worden war. Die Zugfestigkeit zeigte ein Maximum bei 0,84% Cr u. 1,57% Si. Die Dehnung fiel, die Härte stieg mit steigendem Cr-Geh. (Foundry 61. Nr. 7. 28—29. 62. 64. Juli 1933.) WENTRUP.

E. Morgan, *Hitzebeständige Gußeisen*. Eine der wesentlichsten Eigg. hitzebeständigen Gußeisens ist seine Beständigkeit gegen Wachsen, das auf dem Zerfall

des Zementits beruht, der in der Hauptsache auch für die stärkere Oxydation bei höheren Temp. verantwortlich gemacht werden muß. Die Entw. hitzebeständigen Gußeisens hat in dem Bestreben nach Vermeidung dieser Nachteile zu weißen, niedrigsilicierten, zu niedriggekokhten u. hochsilicierten u. zu austenit. Eisensorten geführt, deren Eigg. besprochen werden. Weiter wird die Verzunderung bei hohen Temp. u. der Einfluß der verschiedenen Eisenbegleiter hierauf sowie die Wichtigkeit der Wärmeausdehnung u. Warmfestigkeit für die Aufnahme der Warmespannungen erörtert. Zum Schluß bespricht Vf. die Anwendung der einzelnen Eisensorten für verschiedene Verwendungszwecke, wie Ofenarmaturen, Roste, Glühkisten, Metall- u. Salzschmelzgefäße u. Gießformen. (Foundry Trade J. 49. 31—34. 47. 27/7. 1933.) WENTRUP.

**Carl W. Pfannschmidt**, *Legiertes Gußeisen*. Vf. erörtert den Einfluß von Cr auf das Gefüge, die Hitzebeständigkeit u. Bearbeitbarkeit von Gußeisen, den Einfluß von Ni-Cr-Zusatz auf das Grundgefüge u. geht näher auf die Eigg. Ni-legierten, korrosionsbeständigen Gußeisens ein. Hierbei wird auch die Wrkg. weiterer Zusätze behandelt. Der Zusatz von Mo wird im Hinblick auf die verminderte Schrumpfung des so legierten Materials u. auf die Verbesserung der Verschleißfestigkeit besprochen. Es folgen Angaben über V- u. Cu-Zusatz, Wachsen u. Zunderbeständigkeit. (Foundry Trade J. 49. 61—64. 81—83. 10/8. 1933.) WENTRUP.

**F. B. Coyle**, *Amerikanischer Fortschritt im Gebrauch von legiertem Gußeisen*. Nach einer Darst. der wachsenden Verwendung legierten Gußeisens in den U. S. A. u. Canada wird der Sinn der Legierung erörtert. (Gefügeverfeinerung, Beeinflussung der Schwindung, Gleichmäßigkeit des Gefüges über den Querschnitt, Bearbeitbarkeit, Verschleißfestigkeit, verbesserte mechan. Eigg.) Die gebräuchlichen Wärmebehandlungen, wie Glühen, Härten, Anlassen u. ihre Wrkg. auf die Festigkeitseigg. des Gußeisens, die korrosions- u. hitzebeständigen Eisensorten, die Hartgußsorten, ihre mögliche Wärmebehandlung u. ihre mechan. Eigg., Verschleißfestigkeit u. Bearbeitbarkeit werden im einzelnen erörtert. (Foundry Trade J. 49. 7—11. 19—22. 35—37. 20/7. 1933.) WEN.

**Franz Roll**, *Grundsätzliches zur Legierung des Graugusses mit Metallen*. An Hand des period. Systems wird der Einfluß der einzelnen Elemente auf die Verschiebung des eutekt. u. des eutektoiden Punktes im System Fe-C besprochen. Alsdann wird die Beeinflussung des Grundgefüges u. der Graphitbildg., sowie die Änderung der Festigkeitseigg., der Korrosionsfestigkeit, der Volumenbeständigkeit, der Schwindung durch Zusatz von Legierungselementen erörtert. Endlich werden noch die Lösungsgeschwindigkeiten der Metalle bei Zusatz zum fl. Eisen u. die Abbrandhöhe miteinander verglichen. (Gießerei 20. ([N. F.] 6). 401—06. 8/9. 1933. Leipzig.) WENTRUP.

**Theodor Meierling**, *Wachstumsversuche mit legiertem Gußeisen*. In Vorvers. mit mit Cr, Ni, Mo u. verschiedenen Si-Gehh. legiertem Gußeisen wurde durch Unters. der Brinellhärte nach 100-std. Glühen bei 625° im Vergleich zur Ausgangshärte, sowie durch Best. der Zugfestigkeit vor u. nach der Glühung festgestellt, daß eine Legierung mit Cr, Ni, Mo die geringsten Veränderungen aufwies. Sie zeigte auch die geringsten Längenänderungen bei einmaligem Erhitzen über den  $A_{c1}$ -Punkt. Die Hauptvers. wurden deshalb an drei Legierungen mit ~0,6—0,7% Cr, ~0,55% Ni, ~1,0% Mo zusammen oder einzeln zugesetzt durchgeführt. Von ihnen zeigte das Gußeisen mit 0,6% Cr, 0,6% Ni, 1,0% Mo (3,1% C, 1,4% Si, 1,1% Mn) die geringsten Veränderungen in der Härte, im Geh. an gebundenem C, sowie in der Länge vor u. nach der Glühung (625°, 0—100 Stdn.), so daß es als wachstumsbeständig angesprochen werden kann. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 141—43. Aug. 1933.) WENTRUP.

**L. Schmid**, *Das Gußeisen für chemisch beanspruchte Teile*. Nach einer Besprechung des Verh. der einzelnen Gefügebestandteile des Gußeisens gegenüber chem. Angriff werden die gegenüber verd., starken u. h. Säuren sowie die gegenüber geschmolzenen u. gel. Alkalien beständigen Gußeisensorten bzgl. ihrer Analyse, Herst.-Art u. ihres Gefüges beschrieben. (Z. ges. Gießereipraxis 54. 298—300. 23/7. 1933.) WENTRUP.

**O. Nürnberger**, *Baustoffe für Speisewasser- und Luftvorwärmer*. Vf. spricht über die Verwendung hochwertiger Gußeisens für Speisewasser- u. Luftvorwärmer. (Wärme 56. 501—03. 5/8. 1933.) WENTRUP.

**Georges Delbart**, *Stahlguß. Gefüge, Wärmebehandlung, Eigenschaften*. Die Faktoren, welche die Eigg. von Stahlguß beeinflussen, wie C-Geh., Herst.-Verf. (Oxydation, Einschlüsse), Art der Erstarrung (Primärkristallisation), werden erörtert. Hierbei wird insbesondere auf die Ausbildg. der einzelnen Gefügearten eingegangen (Dendriten, WIDMANNSTÄTTENSches Gefüge). Ferner werden die Gesichtspunkte, welche für die Wärmebehandlung von Stahlguß maßgeblich sind, sowie die Wrkgg. dieser Behandlung

auf die Festigkeitseigg. besprochen. Der Einfluß eines V-Zusatzes zum Stahlguß findet dabei besondere Behandlung. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 87—110. März 1933.)

WENTREP.

**C. M. Carmichael** und **G. S. Shaw**, *Korrosionsbeständige Stähle, ihre Struktur und ihre Eigenschaften*. (Vgl. C. 1933. II. 1921.) Cr, das sehr schnell oxydiert u. dabei seine Oberfläche mit einem dichten Film überzieht, überträgt diese Eig. auch seiner festen Lsg. mit Fe, sofern der Mischkristall mindestens 12% Cr enthält. Derartige Legierungen sind daher gegen freien u. naszierenden O vollkommen immun. In starken, nicht oxydierenden Säuren nehmen sie jedoch ein negatives Potential an. Die üblichen rostfreien Stähle enthalten neben Cr (meist 18% noch 8% Ni, der den Werkstoff austenit. u. unmagnet. machen soll. — Ni bildet den kub., flächenzentrierten  $\gamma$ -Kristall, Cr besteht nur in Form des  $\alpha$ -Eisens (kub., raumzentriert). Oberhalb der krit. Temp. entsteht der  $\gamma$ -Mischkristall, der das C zu Austenit auflöst. Unterhalb des Umwandlungsbereichs entsteht der  $\alpha$ -Kristall, der C als Carbide ausscheidet, Ferrit bleibt übrig. Der austenit. Kristall ist gegenüber dem ferrit. sehr dehnbar. Cr sucht die austenit. Form zu vernichten, Ni sie zu bewahren. Bei der eutekt. Temp. nimmt Ni ungefähr 46% Cr in feste Lsg., Cr dagegen nur etwa 36% Ni. Die intermediäre Zus. ist daher eine Mischung beider Arten von Mischkristallen. Die Stabilität des austenit. Zustandes hängt also nur teilweise vom Ni-Geh. ab. Ferrit ist bei niedrigen u. sehr hohen Temp. beständig, Austenit bei mittleren. Die Legierung mit 18% Cr u. 8% Ni ist deshalb gegen Diffusionswrrkgg. u. Phasenänderungen sehr träge. Sie kann nahe am F. ungefähr 0,5% C in feste Lsg. nehmen, der gewöhnliche C-Stahl dagegen 1,7%. Bei Abkühlung u. Bldg. der  $\alpha$ -Form wird C aus dem Mischkristall ausgeschieden. Dieses C bildet mit dem Cr die Verb. Cr<sub>3</sub>C, die im Material in Form kleiner Partikel verteilt ist. Beim Anwachsen dieser Partikel wird dem Mischkristall immer mehr Cr entzogen, der Korrosionswiderstand läßt daher stark nach. Die konz. Carbide lagern sich entlang den Korngrenzen ab u. rufen den interkristallinen Angriff hervor. BAIN (vgl. C. 1932. II. 3776) hat die C-Löslichkeitskurve der 18-8-Stähle aufgestellt, aus der hervorgeht, daß bei 1100° 0,25% C in feste Lsg. genommen werden. Bei schneller Abkühlung bis auf 300° kommt es zu keiner C-Ausscheidung, die aber beim Wiedererhitzen auf 600 bis 800° schnell eintritt. Die entsprechenden Löslichkeitswerte für 875, 975 u. 1200° sind 0,05, 0,13 u. 0,35% C. Die Gefahr interkristalliner Korrosion, die durch C-Ausscheidung bei Erhitzung dieser Legierungen eintritt, läßt sich durch Erhitzen auf die angegebenen Temp. u. nachfolgendem Abschrecken abwenden. — Beim Kaltrecken des 18-8-Stahles wandelt sich Austenit allmählich in Ferrit um u. bringt so eine Verfestigung hervor. An der Korrosionsbeständigkeit wird dadurch noch nichts geändert. Wird der Werkstoff darauf bis zu den Ausscheidungstemp. erhitzt, so bilden sich längs der Korngrenzen die korrosionsfördernden Carbide aus. Durch Schweißen erwärmte, kaltgewalzte 18-8-Stähle müssen daher nochmals wärmebehandelt werden. — An Stelle des Cr werden Elemente, wie Mo u. Ti, bessere Ergebnisse liefern, da sie sich bei den krit. Temp. leichter mit dem C verbinden. Ti braucht nur in Mengen von 0,60 bis 0,75% zugesetzt zu werden, wird daher hinsichtlich des Walzens auch dem Mo vorzuziehen sein. — Der zweite Teil der Arbeit wendet die theoret. Betrachtungen auf die mechan. Arbeitsprozesse (Schneiden, Fräsen, Bohren usw.) u. auf das Schweißen an. (Iron Steel Engr. 16. 23—28. Febr. 1933. Canada, Shawinigan Chem. Ltd.)

GOLDBACH.

**W. H. Hatfield**, *Rost- und säurebeständige Stähle*. Da die ersten rostfreien Stähle mit 12—14% Cr nicht allen Anforderungen gerecht wurden, führte die Entw. zu den Cr-Ni-Stählen mit geringem C-Geh. u. dem besonderen Typ des austenit. Cr-Stahls mit 8% Ni, der allen Anforderungen gegen Angriff von Rost u. Säuren widersteht u. deshalb eine verbreitete Verwendung in der chem. Industrie u. im Flugzeugbau findet. (Metallurgia 7. 109—10. Febr. 1933.)

NIKLAS.

**J. W. Donaldson**, *Entwicklung und Anwendung der legierten Stähle*. Überblick über die Verwendung von legierten Stählen wie Ni-Cr, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-V u. den billigeren Mo-Mn-Stählen in den verschiedensten Zweigen des Maschinenbaus. Zus. u. Angabe des Temp.-Bereichs für die verschiedenen hitzebeständigen Stähle u. Legierungen. Nitrierte Stähle nach neuesten Forschungsergebnissen haben 0,1% C, 2,55% Si, 1,4% Mn, 2,2% Ni, 0,5% Al u. 3,9% Ti u. mit einer Härte von 1000 Brinell: 1,0 bis 1,5% Al, 1,3—1,8% Cr u. 0,2—0,3% Mo. (Metallurgia 7. 127—29. Febr. 1933.)

NIKLAS.

**C. Küttner**, *Beitrag zur Frage der Korrosionsbeständigkeit von Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen*. Nach einer Besprechung der bisherigen Anschauungen über die Ursachen der Rostsicherheit von Fe-Cr-Legierungen, die in einer Passivierung u. in dem Vorhandensein von Einwirkungsgrenzen gesehen werden, wird durch Auswertung von Verss. unter Berücksichtigung des Cr-Geh. der Grundmasse verschieden legierter Stähle das Bestehen von Einw.-Grenzen bei  $\frac{1}{8}$  u.  $\frac{2}{8}$  Mol. Cr in der Grundmasse bestätigt. Bei Verss. mit kochenden Säuren wurde ebenfalls die  $\frac{2}{8}$  Mol.-Grenze festgestellt. Bei Unterss. in 30%ig FeCl<sub>3</sub>-Lsg. u. kaltem Königswasser wurde auch eine  $\frac{3}{8}$  Mol.-Grenze gefunden. (Techn. Mitt. Krupp 1933. 17—23. März.) WENTRUP.

**E. C. Bain, R. H. Aborn und J. J. B. Rutherford**, *Stabilisierung von rostfreiem 18-8-Stahl durch Titanzusatz*. (Vgl. C. 1933. II. 1089.) Die Veranlassung der interkristallinen Korrosion in Ni—Cr-legierten Stählen u. ihre Ursache, die in der Ausscheidung von Chromcarbiden aus dem Austenit gesehen wird, werden besprochen. Die Ausscheidungen können durch Bldg. eines schwerlöslichen Titancarbides an Stelle des Chromcarbides unterbunden werden. Die zur Abbindung des C-Geh. erforderlichen Ti-Mengen werden angegeben. (Steel 92. Nr. 16. 21—23. 25. 17/4. 1933.) WENTRUP.

**G. L. Cox und F. L. La Que**, *Chrom-Nickel-Eisengüsse aus dem Sulfidbetrieb*. Die Anforderungen, die an Gußstücke zu stellen sind, die einem Angriff durch Sulfidsgg. unterliegen, werden hinsichtlich der Analyse u. des Gefüges besprochen. Weiterhin wird das Ergebnis einer Unters. mitgeteilt, bei der 6 seit längerer Zeit im Betrieb befindliche Gußstücke bzgl. ihres Verh. im Betrieb, ihrer chem. Zus., ihres Gefüges u. der Art des Korrosionsangriffs geprüft wurden. Hierbei zeigte sich, daß der Angriff stets beim Vorhandensein einer Ausscheidung auf den Korngrenzen besonders stark war. Diese Ausscheidungen können durch geeignete Wärmebehandlung in Lsg. gebracht werden, dadurch wird die Widerstandsfähigkeit des Gusses bedeutend erhöht. (Paper Trade J. 96. Nr. 18. 30—36. 4/5. 1933.) WENTRUP.

**F. Sauerwald und F. Fleischer**, *Über die Mischungswärme von flüssigen Fe-Ni-C-Legierungen*. Vff. mischen bei ca. 1550° eine Ni-C-Legierung (2,32% C) mit fl. Elektrolyt-eisen bzw. fl. Ni mit einer Fe-C-Legierung (2,24% C) u. finden gleiche positive Wärmetönungen von ca. 500 cal pro g-Atom Fe oder Ni. Ein Schluß über die Stabilitätsunterschiede von fl. Ni-C- u. Fe-C-Legierungen läßt sich nicht ziehen; die Mischungswärme beruht eher auf der Bldg. von fl. Ni-Fe-Verbb. Die Zahl wird mit früheren Angaben (KAWAKAMI, BILTZ u. Mitarbeitern) für feste u. fl. Metallverbb. verglichen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 686—87. Aug. 1933. Breslau, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

**R. Hanel**, *Schwingungsfestigkeit von Nickelstählen*. Die Arbeit bringt eine Zusammenfassung über den Einfluß des Ni auf die Schwingungsfestigkeit von Stählen. Es wird die Wirkg. der Probenform u. Oberflächenbearbeitung, des Zusatzes verschiedener Legierungselemente u. der Korrosion auf die Dauerfestigkeit geschildert. Die rost sichereren Stähle zeigen beim Korrosionsdauervers. eine bedeutende Steigerung der Festigkeit. Auf das Steigen der Dauerfestigkeit Ni-legierter Stähle mit sinkender Temp. wird hingewiesen. Aus Festigkeitsberechnungen ist die Wichtigkeit hoher Streckgrenze für die Dauerfestigkeit zu ersehen. Ni- u. Ni-Cr-Stähle wirken deshalb auch infolge ihrer höheren Streckgrenze auf die Verbesserung der Dauerfestigkeit. (Nickel-Ber. 1933. 33—38. März. Frankfurt a. M.) WENTRUP.

**F. Pölguter**, *Über einen neuen Aluminium-Nickelstahl für Dauermagnete*. Vf. beschreibt die Entw. eines Dauermagnetstahls, der 1—10% Al bei 10—30% Ni u. <1,5% C enthält. Seine magnet. Eigg. werden mit denen bisher bekannter Magnetstähle verglichen. Er zeichnet sich durch hohe Koerzitivkraft u. verhältnismäßig hohe Remanenz aus. Das Verhältnis beider zueinander kann durch die Legierung noch beeinflußt werden. Die magnet. Eigg. sind schon im Gußgefüge vorhanden, so daß eine Wärmebehandlung unnötig wird, u. erhalten sich auch bei erhöhten Temp. Gegen Erschütterungen (Alterung) ist der Stahl sehr unempfindlich. Zum Schluß wird auf Kosten u. Verwendungsmöglichkeiten eingegangen. (Nickel-Ber. 1933. 1—4. Jan. Bochum.) WENTRUP.

**Werner Köster und Winfried Schmidt**, *Das System Eisen-Kobalt-Mangan*. Nach Ergänzung des Randsystems Co-Mn hinsichtlich des Verlaufes der  $\gamma$ - $\epsilon$ - u. der magnet. Umwandlung, die eine Erniedrigung durch steigenden Mn-Geh. zeigten, werden im Dreistoffsystem Fe-Mn-Co die Schmelztemp. bis 50% Mn, sowie die Temp. der polymorphen u. magnet. Umwandlungen festgelegt. Die ternären Legierungen bestehen unterhalb 1400° aus  $\gamma$ -Mischkristallen. Von ihnen gehen die Legierungen bis 18% Mn

u. 80% Co irreversibel in die  $\alpha$ -Form über. Bei 18—30% Mn erfolgt Umwandlung in  $\epsilon$ -Mischkristalle, deren Gebiet zum  $\epsilon$ -Co führt. Ferner wurden die Gitterparameter untersucht. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 121—26. Aug. 1933. Dortmund, Forsch.-Inst. Ver. Stahlw. A.-G., Ber. Nr. 223. Werkstoffaussch. Ver. dtische. Eisenhüttenleute.) WEN.

H. W. Gillett und J. L. Gregg, *Molybdän im Stahlguß*. (Foundry 61. Nr. 7. 27. 59. Juli 1933. — C. 1933. II. 1577.) WENTRUP.

H. Delomenie, *Beitrag zur Kenntnis des Ferrosiliciums*. Einige Arten des techn. Ferrosiliciums, sowie Legierungen, die aus reinstem Fe u. Si im Zirkontiegel erschmolzen worden waren, werden chem. u. metallograph. untersucht. Dabei ergibt sich, daß die Verb. SiFe in den aus reinen Ausgangsmaterialien gewonnenen, 45—47% Si enthaltenden Prodd. in größerer Menge vorhanden ist als im techn. Ferrosilicium. Mit steigendem Si-Geh. sinkt der Geh. an SiFe. Bei 49,52% Si ist fast kein SiFe mehr vorhanden. Zwischen 50,14 u. 53,5% Si liegt die Verb. Si<sub>2</sub>Fe, sowie eine feste Lsg. von Si in letzterer vor; von 54,4% Si an tritt auch kristallines Si auf. Legierungen aus reinen Ausgangsmaterialien sind mechan. u. chem. widerstandsfähiger. Bei Zusatz von 0,03—0,04% P oder aber bis 3% Al ist die Feuchtigkeit ohne Einfluß, während bei gleichzeitigem Zusatz der genannten Mengen P u. Al unter dem Einfluß der Feuchtigkeit ein rascher, mit einer Entw. von AsH<sub>3</sub> u. PH<sub>3</sub> verbundener Zerfall einsetzt, dessen Geschwindigkeit vom Al-Geh. maßgebend beeinflusst wird. Dies zeigt, daß die durch die Feuchtigkeit der Luft bewirkte Zers. nicht durch ein besonderes, zum Si-Geh. in Beziehung stehendes Gefüge bedingt ist, sondern von der Anwesenheit von Al-Phosphid u. Al-Arsenid abhängt. Trockene Luft ist ohne Einw. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 249—52. J. Four electr. Ind. electrochim. 42. 278. 1933.) GLAUNER.

W. E. Jominy und R. S. Archer, *Korrosionsfreies Stahlfutter für Kessel in der chemischen Industrie*. Für die Verwendungsmöglichkeit von korrosionssicherem Stahl als Futter in Kesseln aus gewöhnlichem C-Stahl ist die Schweißbarkeit des ersteren von besonderer Wichtigkeit. Die anfänglichen Schwierigkeiten, die hier durch den verminderten Korrosionswiderstand der Schweißungen entstanden, sowie ihre Überwindung werden beschrieben. Die Befestigung des Futters im Kessel geschieht durch Punktschweißung, deren Haltbarkeit bei wiederholtem Erhitzen u. Abkühlen erwiesen wurde. Derart ausgekleidete Gefäße wurden durch Behandlung mit Sulfidslaugen ausprobiert. Die Kosten der metall. Ausfütterung werden mit denen der keram. verglichen. (Paper Trade J. 96. Nr. 16. 28—35. 20/4. 1933.) WENTRUP.

Am. Matagrín, *Die chemisch widerstandsfähigen Stähle und der Werkstoff für organisch-synthetische Fabriken*. Nach einer zusammenfassenden Darst. der verschiedenen Gebiete der organ.-chem. Industrie, die auf die Verwendung korrosionssicherer Metalle u. Legierungen angewiesen sind, behandelt Vf. im einzelnen die Verwendbarkeit von Ni, Ag, Pb, Cu, Al u. der aus ihnen aufgebauten Legierungen. Danach geht er auf die Geschichte der Verwendung von Eisen- u. Stahllegierungen in der chem. Industrie ein u. bespricht dann im einzelnen die niedriglegierten Ni-, Cr- u. Ni-Cr-Stähle, die höherlegierten Ni- u. Ni-Cr-Stähle u. die aus ihnen entwickelten zusätzlich mit Si, Mn, Mo, W legierten Stähle, sowie die Cu-Stähle. Die mechan. u. chem. Eigg. der Ni-Cr-Stähle werden noch besonders behandelt. Zum Schluß werden die auf dem Markt in verschiedenen Ländern erschienenen Spezialstähle besprochen. (Rev. Chim. ind. 41. 311—17. 341—49. 1932.) WENTRUP.

R. L. Duff, *Metallurgie des Raffinierbetriebes*. Nach Hinweis auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Auswahl u. Prüfung des Werkstoffes für jeden einzelnen Verwendungszweck unter Beachtung seiner Beanspruchung im Betriebe werden die im Olraffinierbetriebe benutzten Stähle u. ihre mechan. u. chem. Eigg. besprochen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 110—14. April 1933.) WENTRUP.

H. D. Newell, *Rohre aus legiertem Stahl für den Raffinationsbetrieb*. Für den Gebrauch im Raffinationsbetriebe hat sich in erster Linie ein Stahl mit 4—6% Cr bewährt, dem für die Verwendung bei höheren Temp. Mo zugesetzt ist, um die Kriechfestigkeit zu verbessern. Für stärkere Beanspruchungen eignet sich der 18—8 Cr-Ni-Stahl infolge seiner besonderen Korrosions- u. Kriechfestigkeit bei höheren Temp. Zur Verwendung bei erhöhter Temp. in Abwesenheit korrodierender Einflüsse eignet sich Mo-legierter Stahl. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 122—31. April 1933.) WENTRUP.

F. N. Speller, *Legierter Stahl bei Raffinationskonstruktionen*. Bei der Konstruktion muß auf die korrodierenden Einflüsse von Chloriden, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> u. andere Schwefelverbb. auch bei erhöhten Temp. Rücksicht genommen werden. Die Eignung

Cr-legierter Stähle für die einzelnen Fälle wird besprochen. Für höhere Beanspruchungen eignet sich der 18—8 Cr-Ni-Stahl, dessen Eigg. (Kriechfestigkeit, Carbidausscheidungen bei höherer Temp. u. ihre Beseitigung) besprochen werden. Zum Schluß wird auf die Entwicklungstendenzen der Verwendung legierten Stahles eingegangen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 132—39. April 1933.) WENTRUP.

**E. C. Smith, C. C. Snyder, E. R. Johnson und V. W. Whitmer, Legierte Stähle für die Petroleumraffination.** Nach Darst. der Verwendung u. Brauchbarkeit legierten Stahls für die Zwecke der Petroleumraffination wird der Herstellungsgang derartiger Legierungen (Schmelzen, Walzen, Schmieden, Ziehen, Schweißen, Wärmebehandlung) dargestellt. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 140—47. April 1933.) WENTRUP.

**O. W. Roskill, Die Grundlagen der Zinkerzeugung nach dem Coleyprozeß.** Es ist ohne weiteres möglich, nach dem COLEY-Prozeß metall. Zink herzustellen. Das Erz wird zuerst auf die erforderliche Temp. gebracht, u. dann erst das Öl eingeführt u. starke Rk. erzielt. Während des ganzen Prozesses wird eine stark reduzierende Atmosphäre aufrecht erhalten u. Luftzutritt stark gedrosselt. Zurzeit wird nach diesem Verf. aus wirtschaftlichen Gründen Zinkoxyd hergestellt. (Metallbörse 23. 349—50. 381—82. 18/3. 1933.) NIKLAS.

**R. L. Bateman und F. C. Mathers, Elektrolytische Abscheidung von Blei aus Dithionatbädern.** Pb kann aus Lsgg., die etwa 4,6% Bleidithionat, 1,7% Dithiosäure u. geeignete Zusatzgenzien enthalten, abgeschieden werden (Raffination!). — Als Zusätze sind am besten geeignet:  $\beta$ -Naphthol, Kresol, Klauenöl, Phenol, jeweils zusammen mit Leim. Noch je 0,005% von Leim u.  $\beta$ -Naphthol geben gute Überzüge. Die Stromausbeute ist für beide Elektroden nahezu 100%. Stromdichte: 1 Amp./qdm. Spannung: 0,3V bei 4,4 cm Abstand. — Vorläufige Verss. mit Tetrathionatbädern schlugen fehl. (Trans. electrochem. Soc. 64. 8 Seiten. 1933. East Lansing, Mich., Michigan State College. Sep.) KUTZELNIGG.

**Em. Lubojatzky, Gesetzmäßigkeiten der Abscheidung der Begleitelemente des Kupfers im Flammofen.** (Vgl. C. 1933. II. 2183.) Aus den Rk.-Geschwindigkeiten der Begleitelemente des Cu (Pb, Co, Ni, Fe, Sb u. P) mit O werden mit Hilfe der Rk.-Gleichungen die Gesetze für den Abscheidemechanismus dieser Elemente abgeleitet u. nach dem WANJUKOFFSchen Schaubild ihre Abscheidekennwerte bestimmt. Das Ansteigen des Kennwerts zeigt das Eintreten günstiger Abscheidebedingungen an; aus seinem Maximum sind die optimalen Arbeitsweisen feststellbar. Danach erscheint es angezeigt, die Cu-Raffination ähnlich dem DUPLEX-Verf. der Stahlerzeugung zu gestalten. (Metall u. Erz 30. 340—43. Sept. 1933. Brünn.) GOLDBACH.

**W. Broniewski und Lewandowski, Desoxydation der Messing.** Vergleich der Festigkeitseigg. von Messing mit 33—40% Zn nach Einschmelzen in oxydierender Atmosphäre, nach Desoxydation durch 13 verschiedene Desoxydationsmittel, wie Al, B, Be, Ca, Mg, Mn, P, Si, Ti, V, 2 Al-Si-Legierungen u. eine Al-Ca-Si-Legierung, u. nach Einschmelzen im Graphittiegel. Von jeder Probe wurden Zugfestigkeit, Härte, Elastizitätsgrenze, 3 Dehnungen u. ein Faktor proportional der Bruchlast in angelassenem u. gehärtetem Zustande gemessen. Für Messing mit 33% erhält man die besten Ergebnisse mit nichtoxydierten Schmelzen. Unter den Desoxydationsmitteln wirkt am günstigsten Alpac (87% Al, 13% Si), ungünstig dagegen Mg, Mn u. insbesondere P. Bei Messing mit 40% Zn werden die besten Ergebnisse mit reinem u. mit Si-Legierungen mit 50% Si erzielt. P ist sehr schädlich. Im allgemeinen erhält man das beste Messing nach Einschmelzen in einer reduzierenden Atmosphäre von C. (Rev. Fonderie mod. 27. 175—82. 25/6. 1933.) NIKLAS.

**James Brinn, Über die Verhütung von Seigerungen bei Bronze.** Pb-haltige Legierungen wie Pb-haltige Bronzen für Lager u. andere Zwecke zeigen häufig unangenehme Seigerungserscheinungen, wofür V. zahlreiche Beispiele anführt. Da selbst ein kräftiges Rühren der Schmelze vor allem bei hohem Pb-Geh. nicht ausreicht, können zur Verhinderung der Seigerung mitunter Zusätze wie Ni, S, Na, Ba oder P gemacht werden. Zur Vermeidung der umgekehrten Blockseigerung ist das zweckmäßigste Mittel, eine verhältnismäßig niedrige Gießtemp. zu wählen. (Foundry 61. Nr. 6. 41—42. 81. Juni 1933.) GLAUNER.

**Francis W. Rowe, Bronzene Zahnradkörper im Schleuderguß.** Für Zahnradkörper eignet sich bei gleitender Reibung besonders Phosphorbronze mit 12% Sn u. 0,2—0,4% P. Der härtende Bestandteil ist das  $\alpha, \delta$ -Eutektoid von Cu-Sn-Mischkristallen in einer festen Lsg. von  $\alpha$ -Kristallen, nach beigefügten Aufnahmen. Bestimmend für das Mikro-

gefüge ist die Art des ausgeführten Gusses, wie aus den beigefügten Aufnahmen von Sand-, Kokillen- u. Schleuderguß hervorgeht, desgleichen auch die Festigkeitseigg. nach der aufgestellten Tabelle. (Metal Progr. 23. Nr. 6. 15—19. Juni 1933.) NIKLAS.

**R. A. Wilkins, Herculoy, eine Kupfer-Silicium-Zinn-Zinklegierung.** Herculoy ist der Handelsname für eine Legierungsgruppe, die durch hohen Cu-Geh. charakterisiert ist u. deren wesentliche Legierungskomponente Si ist. Sie zeichnet sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit u. stahlähnliche physikal. Eigg. aus. Geringe Zn-Zusätze dienen der Festigkeitssteigerung u. besseren Bearbeitbarkeit. Die durch den Zn-Geh. verringerte Korrosionsbeständigkeit wird durch Sn-Zusätze wieder ausgeglichen. Diese machen den Werkstoff zudem einer Warmbehandlung zugänglich: ohne Einbuße der durch Kaltverformung erreichten guten physikal. Eigg. können so durch Anlassen innere Spannungen, die sonst zu Korrosionsrissen führen würden, beseitigt werden. — Von einer Legierung mit 94,75% Cu, 3,25% Si, 1,5% Zn u. 0,5% Sn werden folgende Daten mitgeteilt: D. 8,54; Kernschlagvers. (Izod-Probe, 45° V-Kerbe) 3,5 kgm für hartgezogenes Material, 4,2 kgm für hartgezogenes u. angelassenes Material; Ermüdungsfestigkeit (R. R. Moore-Probe): hartgezogenes u. angelassenes Material zeigte keinen Bruch nach 60 Millionen Lastwechseln bei 20 kg/qmm Belastung; F. 1023,5°; Wärmeausdehnungskoeff./° zwischen 0 u. 100° 0,000 0170; Wärmeleitfähigkeit/cal./Sek./cm/° zwischen 25 u. 125° 0,050; elektr. Widerstand 21,75 Mikrohm/cm bei 22,5°. — Das kaltgezogene Material zeigte beim Zugvers. folgende Werte: Streckgrenze 60 kg/qmm, Festigkeit 95 kg/qmm, Dehnung rund 11,5%, Einschnürung etwa 65%. Durch 30 Min. langes Anlassen bei 290° stieg die Streckgrenze auf 70 kg/qmm mit geringer Steigerung der Festigkeit u. minimalen Dehnungsverlusten. Herculoy-Sandguß hatte 38,5 kg/qmm Zugfestigkeit bei 40—50% Dehnung u. 25% Einschnürung. Für warmgewalzte Bleche u. Bänder schwanken diese Werte je nach dem Verformungsgrad zwischen 60 u. 90 kg/qmm Festigkeit u. 28,1 u. 3,1% Dehnung. — Die Agentien, gegen die der Werkstoff besonders korrosionsfest ist, werden aufgezählt. Dank der guten Schweißbarkeit bieten sich dem Material vielfache Anwendungsmöglichkeiten. (Metals and Alloys 4. 123—26. Aug. 1933. U. S. A., Revere Copper & Brass, Inc.) GOLDBACH.

**J. Dornauf, Gießereitechnische Fragen beim Gießen von Aluminium.** Aus prakt. Erfahrungen im Gießereibetrieb wird über Form-, Schmelz- u. gießtechn. Vorgänge mit genauem Eingehen auf die einzelnen Arbeitsgänge berichtet. — Ergebnisse aus Festigkeitsverss. mit Gußstücken u. Probestäben aus Cu-Mn-Silumin u. therm. vergütbarem Silumin-Gamma werden mitgeteilt. (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 941—45. 2/9. 1933. Frankfurt a. M.) GOLDBACH.

**G. v. Vargha und G. Wassermann, Über die Abhängigkeit der Krystallitanordnung in gewalzten Aluminiumblechen von der Blechdicke.** An gewalzten Al-Blechen wurde die Walztextur mittels Röntgen-Drehaufnahmen unter besonderer Berücksichtigung der Texturinhomogenitäten u. der Blechdicke untersucht. In gleicher Weise wie schon bei gezogenen Metallen zeigte sich bei einem 5 mm dicken Blech an der Oberfläche eine vom Blechinnern vollkommen abweichende Krystallgleichrichtung. Die Textur der Blechmitte läßt sich durch Angabe einer einfachen Krystallage kennzeichnen u. zwar einer Krystallorientierung mit der Dodekaederfläche (110) parallel zur Walzebene u. der [112]-Richtung parallel der Walzrichtung. Dünnere Bleche zeigen diese klare Orientierung über den ganzen Querschnitt, doch ist sie auch hier an der Oberfläche etwas schlechter ausgebildet. Die Textur dünner Folien ist im allgemeinen weniger gut als die im Innern der dicken Bleche. — Hinweise auf die technol. Bedeutung der Oberflächentexturen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 511—13. 8/9. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) GOLDBACH.

**A. Thum und W. Schick, Dauerfestigkeit von Schweißverbindungen bei verschiedener Formgebung.** (Vgl. C. 1933. I. 669.) Es wurden Stahlproben mit blanken Elektroden gleicher Zus. mit dem Lichtbogen geschweißt u. die Dauerfestigkeit des Ausgangswerkstoffs, von V- u. X-Schweißungen, von V-Schweißungen mit Laschensicherung u. von anderen Laschenverbb. gemessen. Aus den in Kurven zusammengestellten Ergebnissen lassen sich wichtige Schlüsse für Konstruktionen ziehen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 493—96. 13/5. 1933. Darmstadt u. Essen.) LÜDER.

—, **Kohlensäure als Feuerschutz beim Schweißen.** Auf Grund von Unters., welche ergaben, daß die Anwesenheit von etwa 28% CO<sub>2</sub> die Entflammung von Kohlenwasserstoffgasen verhinderte, wurde bei der Reparatur von Tanks durch Schweißung lediglich CO<sub>2</sub> eingeblasen, auf das sonst übliche Ausblasen mit Wasserdampf wurde

verzichtet. Der Betrag der eingeblasenen CO<sub>2</sub> soll etwa 40% betragen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 160. April 1933.) WENTRUP.

**Max Richter**, *Tetrachlorkohlenstoff als technisches Entfettungsmittel*. In Ergänzung der C. 1933. II. 277 ref. Arbeit wird darauf hingewiesen, daß getrockneter Tetrachlorkohlenstoff keine korrodierenden Wrkkg. zeigt. Die zweckmäßigste Trocknung wird besprochen. (Chemiker-Ztg. 57. 545. 12/7. 1933.) WENTRUP.

**E. Herzog**, *Schutz des Eisens in belüfteten Salzlösungen durch kathodische Niederschläge*. Polarisation der kathod. Gebiete einer Fe-Oberfläche durch einen H<sub>2</sub>-Film hat eine Annäherung des Kathoden- an das Anodenpotential zur Folge. Die Oxydation des H<sub>2</sub> wird nun durch gewisse Oxydndd. sehr verzögert, die somit die für die Korrosion maßgebende Potentialdifferenz vermindern. Die Schutzwirkg. der Oxyde wird in der folgende Weise bestimmt: Durch Elektrolyse mit geringer Stromdichte wird an der Kathode ein H<sub>2</sub>-Film erzeugt. Tritt O<sub>2</sub> zu, so wird das Kathodenpotential sogleich positiver, um nach 10—15 Min. einen konstanten Wert anzunehmen, der von den Vers.-Bedingungen abhängt. Für eine Fe-Kathode, bei 0,4 Milliamp. u. eine genau geregelte O<sub>2</sub>-Zufuhr ist der Unterschied zwischen dem H- u. dem O-Potential 0,45 Volt. Durch die Oxydhydrate des Cr, Ba, Ca, Al u. Fe<sup>+++</sup>, sowie durch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird dieser Wert um 30—50% herabgesetzt (eine durch Erhitzen erzeugte Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht aktiviert dagegen). Eine Verminderung des Potentials auf  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  seines Wertes u. damit eine starke Verzögerung der H-Oxydation bewirken die Oxydhydrate von Mg, Fe<sup>++</sup>, Pb, Cd, Zn, Ni, ferner MnO<sub>2</sub>, Fe-Cyanid, -Phosphat u. -Borat. Rost beeinflusst das H-O-Potential in keiner Weise. Gußeisen korrodiert in Seewasser rasch, da Mg(OH)<sub>2</sub> in Ggw. von Rost das Element Fe-C nicht polarisiert. Spuren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ändern das H-Potential von Elektroden, die mit einem polarisierenden Film bedeckt sind, nur wenig; durch größere Mengen wird die Schutzwirkg. der Oxyde aufgehoben (Ausnahme: MnO<sub>2</sub>). — In Übereinstimmung mit obigen Ergebnissen wird Fe in 0,5-n. NaCl-Lsg. + 0,5% Schwermetallsalz zu 90—98% geschützt (Best. der Gewichtsverluste). Durch Zulegieren von geringen Mengen Ni (1,9—6%) wird der Widerstand des Fe gegen Korrosion in Seewasser verdoppelt. Ein festhaftender Film von Nickeloxydhydrat läßt sich in diesem Falle nachweisen. Vf. führt daher die günstige Wrkkg. des Ni auf die polarisierende Wrkkg. dieses Überzuges zurück. Die Unters. werden fortgeführt. (Trans. electrochem. Soc. 64. 12 Seiten. 1933. Lille, Univ. Sep.) KUTZELNIGG.

**Cloyd M. Chapman**, *Schnellverfahren zur Bestimmung der Korrosion*. Vf. beschreibt eine ventilartige Vorr., die es gestattet, während des Betriebes in Gefäße mit korrodierenden Fll. Proben eines zu prüfenden Werkstoffes einzuführen u. wieder zu entfernen. Die Proben werden mit polierter Oberfläche versehen u. nach einer kurzzeitigen Korrosion u. Mk. geprüft. Das Verf. bietet den Vorteil, die Materialien unter wirklichen Betriebsbedingungen prüfen u. den Einfluß der Korrosion in sehr viel kürzerer Zeit feststellen zu können, als dies sonst möglich ist. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 153—55. April 1933.) WENTRUP.

**Adam Helmer Pehrson**, Schweden, *Durchführung metallurgischer und chemischer Umsetzungen in elektrischen Strahlungsöfen*. Gleichmäßige Stoff- u. Wärmeverteilung im Strahlrohr wird durch eine Schüttel- u. Kippbewegung erreicht. Der Ofen wird erst horizontal gestellt, so daß die Breitseite des Schmelzgutes bei geringer Tiefe erhitzt wird. Nach Kippen des Ofens um 90° wird eine kleine, tiefe Schicht angestrahlt, während weiteres Kippen um 90° die Unterseite des Gutes u. des Ofens in die Nähe des Lichtbogens bringt. (E. P. 372 964 vom 2/6. 1931, ausg. 9/6. 1932.) HORN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, V. St. A., übert. von: **Walter Beck**, Frankfurt a. M., *Salzbad zur Wärmebehandlung von nicht zementierbaren Metallen u. Legierungen*, z. B. Messing, Neusilber, Bronze, Cu oder Ag, bestehend aus einer Mischung von Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallchlorid, 1—5% Alkalimetallcyanid u. 1—3% Holzkohle. Die Temp. des Bades wird auf 630—800° gehalten (vgl. auch A. P. 1 799 945; C. 1931. II. 1752). (A. P. 1 914 843 vom 17/12. 1928, ausg. 20/6. 1933. D. Prior. 20/12. 1927.) GEISLER.

**Wellman Smith Owen Engineering Corp. Ltd.**, Westminster, und **Arthur William Ogilvy-Webb**, Westminster, *Verfahren zum Glühen von Metallgegenständen* in einem mit einem Kühlraum für das Glühgut versehenen Ofen. Die aus dem Glühraum entweichenden Verbrennungsgase werden an der Verbindungsstelle des Glühraumes mit dem Kühlraum entnommen, durch einen Kühler geschickt u. in abgekühltem Zustand

dem Kühlraum des Ofens wieder zugeleitet. Eine Oxydation der Metallgegenstände soll vermieden werden. (E. P. 390 570 vom 5/12. 1931, ausg. 4/5. 1933.) GEISZLER.

**Friedr. Krupp, Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Werkstücken mit hohem Widerstand gegen Kräfte, wie sie bei Explosionen auftreten.* Als Werkstoff für Hochdruckkessel u. -leitungen, Läufe für Feuerwaffen u. dgl. wird eine *Stahllegierung* benutzt, die 2—4,5% Cr, höchstens 3% Ni u. 0,3% C enthält. Der Nickelzusatz kann auch durch mindestens 0,15% Mo oder die doppelte Menge W ersetzt werden. (F. P. 722 872 vom 14/9. 1931, ausg. 29/3. 1932. D. Prior. 20/9. 1930.) HORN.

**Heraeus Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn**, Hanau a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Leichtmetallen.* Verf. zur Abtrennung von an einem Teil einer beweglichen Fläche nach Patent 563 652 niedergeschlagenem Leichtmetall, dad. gek., daß die Fläche bei ihrer Bewegung durch ein zweckmäßig mit einem Flußmittel überschichtetes Leichtmetallbad geführt wird. — Das bei dem Verf. nach dem Hauptpatent staubförmig sich abscheidende u. infolgedessen pyrophore Metall soll in kompakte Form übergeführt werden. (D. R. P. 581 590 Kl. 40a vom 16/1. 1932, ausg. 29/7. 1933. Zus. zu D. R. P. 563 652; C. 1933. I. 1008.) GEISZLER.

**Franz Jordan**, Deutschland, *Bimetalgegenstand*, bestehend aus einer Unterlage von Al, die mit einer Zinklegierung aus 1—2% Al, Rest Zn, plattiert ist. Man kann auch die Zinklegierung mit Al plattieren. Die mechan. u. chem. Eigg. der Bimetalle sind besser als die Eigg. von Bimetallen, welche aus reinem Zn u. Al bestehen. Ein mit Al plattiertes Blech aus der erwähnten Zinklegierung ist vollkommen wetterfest. Es wird auch von SO<sub>2</sub> enthaltenden Rauchgasen, Ruß u. CO<sub>2</sub> nicht angegriffen. Einseitig mit Al plattierte Bleche aus der Zinklegierung werden auf der nicht plattierten Seite von Alkalien nicht angegriffen. Die Vereinigung der Bleche geschieht durch Warmwalzen bei 180—450°. (F. P. 747 485 vom 13/12. 1932, ausg. 17/6. 1933.) GEISZ.

**Kemet Laboratories Co., Inc.**, New York, übert. von: **Thomas R. Cunningham und Robert C. Price**, V. St. A., *Trennung von Tantal und Niob.* Aus den die beiden Metalle enthaltenden Ausgangsstoffen stellt man zunächst, zweckmäßig durch eine Chlorierung, die Oxyde her, die frei von anderen Verunreinigungen sind, u. löst sie dann in KOH zu K<sub>8</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> u. dem entsprechenden Tantsalz. Aus dieser Lsg. wird Ta durch Einleiten von CO<sub>2</sub> bei einer Temp. von 20 bis 25° quantitativ gefällt. Aus dem Filtrat wird Nb durch Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verdünnen mit W. niedergeschlagen. (A. P. 1 908 473 vom 9/5. 1931, ausg. 9/5. 1933.) GEISZLER.

**Hermann Krüger**, Karlsruhe, *Verfahren zur örtlichen Verstärkung der Silberauflage bei galvanisch versilberten Besteckteilen* unter Verwendung von Abdeckschablonen mit Öffnungen an den zu verstärkenden Stellen nach Pat. 576099, dad. gek., daß die Verstärkungsöffnungen Halbmondform oder eine der Halbmondform nahekommende Ausbildung erhalten. (D. R. P. 582 633 Kl. 48a vom 19/2. 1929, ausg. 18/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 576 099; C. 1933. II. 278.) BRAUNS.

**Pacific Mills**, Lawrence, übert. von: **Grinnell Jones**, Cambridge, Massachusetts, V. St. A., *Verhinderung des Verfärbens von Silberwaren.* Die Silberwaren werden mit einem Gewebe, welches AgO in fein verteilter Form enthält, umwickelt. Das AgO setzt sich mit dem H<sub>2</sub>S aus der Luft um u. verhindert so die Dunkelfärbung des Silbers. (Can. P. 301 723 vom 23/7. 1929, ausg. 1/7. 1930.) EBEN.

**Cosmopolitan Chemical Co. Inc.**, Long Island, N. Y., übert. von: **Morris Schlessel**, Brooklyn, N. Y., *Verhinderung der Korrosion und Rostbildung in offenen eisernen Gefäßen, Türmen usw.*, die mit W. in Berührung kommen. Dem W. wird ein Mittel zugesetzt, das W. 4—10%, NaOH 0,5—2%, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,5—2%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1—5%, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,5—2%, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 75—90% enthält. Gemäß einem Beispiel werden benutzt 6,78% W., 1,45% NaOH, 1,16% Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2,9% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,63% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 86,08% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> u. 0,006% Tannin. (A. P. 1 921 137 vom 3/2. 1932, ausg. 8/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **John J. Grebe und Ross T. Sanford**, Midland, V. St. A., *Behandlung von Tiefbohrlöchern.* In Pumpnröhren, durch welche Öl, Gas, W. oder Salzsole aus kalkreichen Lagern gewonnen wird, wird 5—20%ig. HCl eingefüllt, um ein Verstopfen der Röhren zu verhüten u. die Ausbeute zu erhöhen. Zur Vermeidung von Korrosionen wird der HCl eine geringe Menge von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, organ. Basen oder organ. S-Verbb. zugesetzt. (A. P. 1 877 504 vom 30/6. 1932, ausg. 13/9. 1932.) NOUVEL.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Schweißens und Schneidens mittels Sauerstoff und Acetylen. Folge 8. Halle: Marhold 1933. 4<sup>o</sup>.

Hrsg. im Auftr. d. Dt. Acetylenvereins von Walter Rimarski. (119 S.) M. 4.90.

[russ.] S. G. Wedenkin, Die Metallkorrosion und ihre Bekämpfung. Moskau-Leningrad: Gossheldoridat 1933. (76 S.) Rbl. 1.80.

## IX. Organische Industrie.

**William J. Hale**, *Ein Jahrzehnt des Fortschritts in der organisch-chemischen Industrie*. Die in den letzten 10 Jahren erzielten wichtigsten Fortschritte der techn. Gewinnung aliph. u. arom. Verbb. werden kurz geschildert. (J. chem. Educat. 10. 464—63. Aug. 1933. Midland, Michigan, The Dow Chem. Comp.) SKALIKS.

**T. S. Wheeler**, *Nutzbarmachung des Methans*. Vf. berichtet im Zusammenhang über folgende, meist in Patentschriften niedergelegte Verff.: 1. Darst. von HCN aus CH<sub>4</sub>. 2. Darst. von CS<sub>2</sub> aus CH<sub>4</sub>. 3. Darst. von arom. KW-stoffen aus CH<sub>4</sub>. 4. Chlorierung des CH<sub>4</sub>. 5. Chlorierung von Propan, CH<sub>3</sub>Cl, Bzl. u. Toluol in gasförmiger Phase. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor. Vol. 53—60. 1933. Bombay, Royal Inst. of Science.) LINDENBAUM.

**Paul Letourneur**, Frankreich, *Verfahren zur Durchführung chemischer Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten*. Umsetzungen zwischen Gasen u. Fl., z. B. zwischen ungesätt. KW-stoffen u. HCl werden in der Weise durchgeführt, daß die Rk.-Komponenten mit gleicher Geschwindigkeit in eine Vorkammer eintreten, in der sie durch Einschnürungen in Wirbelbewegung versetzt u. innig gemischt werden. Sie treten an verschiedenen Stellen in die Vorkammer ein, u. zwar derart, daß für jede Komponente der Druck entsprechend dem spezif. Gewicht u. die Menge den stöchiometr. Verhältnissen entsprechend geregelt wird. Die gasförmigen Ausgangsstoffe werden fein verteilt in die Vorkammer eingeführt. Nach Mischung der Komponenten werden die Rohstoffe in die Rk.-Kammer eingeleitet. (F. P. 727 394 vom 11/2. 1931, ausg. 17/6. 1932.) HORN.

**Dow Chemical Co.**, Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath** und **Merlin O. Keller**, Midland, Michigan, V. St. A., *Reinigen von Äthylendibromid*. Das Rohprod. wird mit direktem W.-Dampf fraktioniert dest. u. dabei die bei 90,75—91,5° übergehende Fraktion als Reinprod. gesammelt. Das so erhaltene Äthylendibromid zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus. (A. P. 1 921 157 vom 5/2. 1931, ausg. 8/8. 1933.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Lappe**, **Ludwigshafen**, **Mathias Pier**, **Heidelberg**, **Wilhelm Rumpf**, **Ludwigshafen**, und **Georg Stern**, **Neckargemünd**), *Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck*, dad. gek., daß an Stelle der hochlegierten Spezialstähle mit einem erheblichen Geh. an Cr, Wo, Va oder Mo solche Stähle verwendet werden, die einen erheblichen Geh. an Mn haben. — Beispiel: Manganstahl mit 5% Mn. (D. R. P. 580 695 Kl. 12o vom 4/10. 1923, ausg. 14/7. 1933. Zus. zu D. R. P. 490 248; C. 1930. I. 3133.) BRAUNS.

**Nitrogen Engineering Corp.**, New York, übert. von: **Ralph S. Richardson**, **Teaneck**, V. St. A., *Methanolsynthese*. Der Kontaktraum ist in 2 Abschnitte geteilt, von denen der eine die Hauptmenge des Katalysators, der andere den kleineren Teil enthält. Das durch die Abgase vorerhitzte H<sub>2</sub>-CO-Gemisch wird unter einem Druck von 400 at zunächst durch den kleineren Katalysatorteil geführt, wobei die heftigste Rk. u. Wärmeentw. erfolgt, u. dann nach geregelter Zuführung kühleren Ausgangsgasgemisches durch den Hauptteil. Durch diese Maßnahmen kann im Hauptkontaktabschnitt zuverlässig die optimale Temp. für das Maximum der Methanolbildg. eingehalten werden. Die Arbeitsweise wird mit Hilfe einer Zeichnung der Apparatur näher erläutert. (A. P. 1 921 776 vom 24/4. 1925, ausg. 8/8. 1933.) R. HERBST.

**Georg Frank**, Berlin-Dahlem, *Herstellung von Polyglyciden*, dad. gek., daß monomeres Glycid oder monomere, die Glycidgruppe enthaltende Verbb. mit Hilfe von Katalysatoren vornehmlich bei niedriger Temp. polymerisiert werden. — Als geeignete Katalysatoren kommen beispielsweise SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Alkalien in Betracht. Z. B. werden 100 g monomeres Glycid bei —25° unter Rühren mit 0,6 g SnCl<sub>4</sub> versetzt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank ist ein farbloses, zähes Harz entstanden; das Sn wird durch Aufkochen der wss. Lsg. als Hydrat abgeschieden u. aus der filtrierten Lsg. das Polyglycid durch Eindampfen erhalten; l. in W., Methanol u. Essigsäure; läßt sich acetylieren u. mit Formaldehyd zu einem durchsichtigen klaren, wasserunl. Prod. kondensieren. Die Polyglycide können zur Herst. von Lacken, plast. Massen,

Formstücken, sowie als Zwischenschicht bei der Herst. von nicht splitterndem Glas Verwendung finden. (D. R. P. 575 750 Kl. 12o vom 6/8. 1931, ausg. 22/8. 1933.) R. HERBST.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Norman W. Thomson**, Parlin, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Diacetonalkohol*. Aceton wird vermittels eines alkal. Kondensationsmittel in einem fl. KW-stoff, der das Kondensationsmittel nicht, jedoch Aceton leicht löst, zu Diacetonalkohol kondensiert. (Can. P. 302 772 vom 17/9. 1929, ausg. 5/8. 1930.) EBEN.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Lindley E. Mills**, Midland, Michigan, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Säurehalogeniden*. Zur gleichzeitigen Herst. von *Benzoylhalogenid* u. einem anderen Säurehalogenid wird ein *Benzotrihalogenid* wie *Benzotrichlorid* auf etwa 80—140° erhitzt u. bei dieser Temp. allmählich die äquimolekulare Menge der anderen Säure wie *Essigsäure*, *Dichloressigsäure* oder allgemein einer niedrige-molekularen einbas. Fettsäure bei Ggw. eines Katalysators wie Co, Zn, Sb, Cu, Bi oder ihrer Oxyde, Hydroxyde, Oxyhydrate, Chloride bzw. organ. Salze zugegeben. Das Rk.-Prod. kann durch fraktionierte Dest. in die einzelnen Säurehalogenide zerlegt werden. (A. P. 1 921 767 vom 20/5. 1929, ausg. 8/8. 1933.) DONAT.

**Resinuous Products & Chemical Co. Inc.**, Philadelphia, übert. von: **Herman A. Bruson**, Germantown, Pennsylvania, V. St. A., *Alkoxyessigsäuren*. Die Säuren, deren Alkalisalze *Seifen* sind u. deren Salze mit mehrwertigen oder Schwermetallen in organ. Lösungsm. l. sind, werden aus Alkalkalkoholaten prim. oder sek. einwertiger aliph. Alkohole mit verzweigter Kette u. mehr als 5 C-Atomen oder ihren Mischungen vom Kp. 157—196° oder Kp. 190—250°, wie sie als Nebenprodd. bei der katalyt. *Methanolsynthese* aus CO u. H<sub>2</sub> anfallen, mit *Monochlor-* oder *-bromessigsäure* durch Erhitzen, auch in Ggw. inerter Lösungsm. erhalten. Vorteilhaft verwendet man 2 Moll. Alkoholat auf 1 Mol. Säure. Die Säuremischungen haben z. B. den Kp.<sub>8</sub> 142 bis 153° (gemischte *Octyloxyessigsäuren*) oder Kp.<sub>5</sub> 169—190° oder Kp.<sub>18</sub> 160° (*Capryloxyessigsäure*) oder Kp.<sub>15</sub> 132—142° (sek. *Hexyloxyessigsäure*) oder Kp.<sub>7</sub> 137° (H<sub>3</sub>C—CH—CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—COOH) aus *2,4-Dimethylpentanol-1* (Kp. 159

bis 160°). Die Säuren sind Öle oder feste Stoffe mit niedrigem F. (A. P. 1 920 137 vom 28/9. 1932, ausg. 25/7. 1933.) DONAT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Haag, Holland, *Verfahren zur Herstellung substituierter Carbonsäuren oder Carbonylverbindungen*. Nicht harzige Prodd., die zur Herst. *synthet. Harze*, als *Arzneimittel*, *Plastifizierungsmittel*, *Lacke* u. ä. verwendet werden können, erhält man durch Kondensation, z. B. Erhitzen unter Druck auf 180 bis 210°, von aliph., auch im Gemisch mit arom. *Monocolefinen* mit Verb. mit einer Kohlenstoffdoppelbindung konjugiert mit einer oder mehreren Carboxyl- oder Carbonylgruppen. Aus *Amylen* u. *Maleinsäureanhydrid* entsteht z. B. *Amylenbernsteinsäure*. *Crackbenzin* statt *Amylen* ergibt eine entsprechend substituierte *Bernsteinsäure*. Ferner kann *Diisobutylen* mit *Crotonaldehyd* kondensiert werden. (E. P. 395 193 vom 14/9. 1932, ausg. 3/8. 1933. Holl. Prior. 6/10. 1931.) DONAT.

**Emil Hene**, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Erzeugung von Thioharnstoff aus Kalkstickstoff*, dad. gek., daß derselbe mit l. *Sulphydraten* der fixen Alkalien oder Erdalkalien, vorteilhaft unter Zusatz von S, auf Temp. unterhalb 150°, vorzugsweise auf 105°, erhitzt u. das Rk.-Prod. mit W. oder organ. Lösungsm. ausgelaugt wird. — Z. B. werden 3 Teile Kalkstickstoff, 3 Teile 22°/g. NaSH-Lauge u. 0,9 Teile S zu einer teigigen M. vermischt; diese wird ca. 50 Min. auf 105° erhitzt. Das entweichende NH<sub>3</sub> wird aufgefangen u. der Rückstand mit W. ausgelaugt. Ausbeute an Thioharnstoff ca. 93% des angewandten Kalkstickstoffs. Verarbeitung der ausgelaugten Lsg. erfolgt nach bekannten Methoden. Der W.-Zusatz beträgt 30—120% des angewandten Kalkstickstoffs. (D. R. P. 582 626 Kl. 12o vom 9/8. 1930, ausg. 17/8. 1933.) EBEN.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Ray D. Holmes**, Midland, V. St. A., *Trennung von Alkylanilinen*. Das Verf. ist das gleiche wie das des A. P. 1 890 246; C. 1933. I. 1516. Jedoch wird Phthalsäureanhydrid an Stelle von Phthalsäure verwendet. (A. P. 1 908 951 vom 23/9. 1927, ausg. 16/5. 1933.) NOUVEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Henry J. Weiland**, South Milwauke, V. St. A., *Reinigung von Arylaminen*. Das durch Red. von 2,4-Dinitrotoluol erhaltliche *m-Toluylendiamin* wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Dann erhitzt man auf 180—190° u. unterwirft die geschmolzene M. bei gewöhnlichem Druck der

Dest. mit überhitztem W.-Dampf. Das Kondensat wird in eine gesätt. Lsg. von m-Toluylendiamin eingeleitet, der etwas Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaHSO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> zugefügt ist. Bei 0—5° krystallisiert aus der Lsg. reines m-Toluylendiamin aus. In gleicher Weise wird das durch Red. von m-Dinitrobenzol herstellbare *m*-Phenylendiamin gereinigt. (A. P. 1 918 997 vom 1/12. 1930, ausg. 18/7. 1933.) NOUVEL.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: Wesley Minnis, Buffalo, N. Y., Verfahren zum Reinigen von aromatischen Krystallprodukten, wie *p*-Nitrotoluol, Naphthalin, von den fl. Anteilen in einer Schleudertrommel durch Einspritzen eines kräftigen Wasserstrahls (Zeichnung). (A. P. 1 920 517 vom 7/6. 1929, ausg. 1/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Als Katalysatoren sollen Halogenverb. von Metallen, wie Cu, Ag, Zn, Cd, Th, Tb, Sn, Ti, Si, V, Bi, Mo, W, U, Mn, Rh, Ni, Fe oder Co, gegebenenfalls auf Trägern, wie akt. Kohle, Aluminium- oder Chromhydroxyd oder Kieselsäuregel, dienen, wobei man gegebenenfalls noch Halogenverb. der Metalloide u. Verb. der Metalle der 5. u. 6. Gruppe zusetzen kann. Als Ausgangsstoffe eignen sich Benzine, Naphthene, Kohlehydrierungsprod. oder Hydroaromaten. Man leitet z. B. Cyclohexan bei 430° über einen aus FeCl<sub>3</sub> auf akt. Kohle bestehenden Katalysator u. erhält Bzl. (F. P. 748 442 vom 4/1. 1933, ausg. 4/7. 1933. D. Prior. 7/1. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Max Albert Kunz, Mannheim, Karl Köberle und Erich Berthold, Ludwigshafen a. Rh., Substitutionsprodukte des Pyranthrone. Mindestens eine Aminogruppe eines Aminopyranthrone wird diazotiert, worauf die Diazogruppen durch CN-, CNS-, COOH-, SH- oder OH-Gruppen, welche letztere alkyliert werden können, ersetzt wird. Die COOH-Gruppen werden durch Verseifung der CN-Gruppen erhalten. (Can. P. 301 452 vom 17/7. 1929, ausg. 24/6. 1930.) EBEN.

Fritz Hefti, Altstetten, Schweiz, Herstellung von C,C-disubstituierten Barbitursäuren durch Alkylieren von Monoalkyl- oder -arylbarbitursäuren, dad. gek., daß man trockene Salze solcher Barbitursäuren, die einen Arylrest oder einen gesätt. Alkylrest enthalten, unter Zusatz einer geringen Menge einer organ. Base mit gesätt. Alkylhalogeniden erhitzt. — Hierzu vgl. Schwz. P. 127126; C. 1929. I. 1510. Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. gestattet z. B. Alkylbarbitursäuren, die durch Alkylieren in wss. Lsg. nicht oder nur schwer erhältlich sind, in guter Ausbeute herzustellen. Die Darst. von Phenyläthylbarbitursäure aus phenylbarbitursäurem K u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br kann auch in Ggw. von Dimethylanilin erfolgen. (D. R. P. 582 244 Kl. 12p vom 18/3. 1927, ausg. 11/8. 1933. Schwz. Prior. 14/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

George O. Curme, jr. Synthetic organic chemistry in industry. New York: Columbia Univ. Press 1933. (29 S.) 8°. pap., —.50.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

—, Neue Färbereihilfsmittel. Ein neuer Emulgator für Fettsäuren ist *Emulphor EL* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. Auch für Gemische von Fettsäuren mit Mineralölen u. fetten Ölen ist das Prod. geeignet, ferner zum Emulgieren von Ricinusöl, Wachsen u. organ. Lösungsm. *Nuva B* ist ein Hilfsmittel für das Abkochen bzw. Beuchen von Baumwolle u. anderen Pflanzenfasern, das auch die Schalteile weitgehend aufschließt. Ein Mercerisierhilfsmittel von hoher Netzwrkg., geringer Schaumbldg., Geruchlosigkeit u. Ungiftigkeit ist *Leophen B*. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 419. 17/9. 1933.) SÜVERN.

Georg Rudolph, Färben von Geweben aus Baumwolle, Viscosekupferkunstseide und Acetalkunstseide. Das Färben mit substantiven Farbstoffen, die die Acetaseide so gut wie gar nicht anfärben, ist geschildert. (Kunstseide 15. 316—17. Sept. 1933.) SÜVERN.

A. E. Sunderland, Kunstseide und ihr ungleichmäßiges Farbstoffaufnahmevermögen. Die Vorschläge, ungleichmäßiges Färben von Viscoseseide zu bekämpfen, werden besprochen, weiter wird untersucht, welche Umstände beim Spulen u. Topfspinverf. zu ungleichmäßig anfärbbaren Fäden führen können. L. u. unl. Salze in der Kunstseide können ungleichmäßiges Anfärben verursachen, eine Behandlung mit verd. HCl kann Abhilfe schaffen. (Text. Colorist 55. 458—62. 492. Juli 1933.) SÜVERN.

A. Alberts, Das Streifigfärben von Kunstseide. Im Topfspinverf. kann ungleichmäßige Zwirnung dann entstehen, wenn der Topf sehr voll gesponnen wird u. der

Anfang des Kuchens weniger Drehungen aufweist als die inneren Lagen. Es müßte dann der Kuchen beim Abhaspeln in mehrere, verschieden bezeichnete Strähne aufgeteilt werden. (Mschr. Text.-Ind. 48. 175. Aug. 1933.) SÜVERN.

**Ray Cottrell**, *Ätzbare Farbstoffe, ihre Verwendung für Baumwollkunstseidegewebe*. Geeignete Entwicklungsarbstoffe u. Naphthol-AS-Kombinationen sind genannt u. ihre Färbeweise ist erläutert. (Text. Wld. 83. 1439. Aug. 1933.) SÜVERN.

**Georg Rudolph**, *Anthralanfarbstoffe*. Die Verwendung der Farbstoffe für Wolle u. Halbwole ist beschrieben. Färbemuster. (Z. ges. Textilind. 36. 436—37. 23/8. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.: Ein neuer, substantiver Farbstoff ist *Direktschwarz AT*, er färbt etwas grünstichiger als die ältere VT-Marke. Effekte aus Acetatseide bleiben ungefärbt, Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscoseseide werden gleichmäßig gedeckt, die Färbungen sind gut ätzbar. *Rapidogenrot ITR* liefert gut haltbare Druckfarben u. lebhafte, blaustichige Rottöne von sehr guter Licht-, Wasch- u. Cl-Echtheit. Außer für direkten Druck eignet sich der Farbstoff auch für den Anilinschwarz-Reserveartikel. *Indanthrenolive GB doppelt Teig* wird ausschließlich nach dem Verf. IN gefärbt auf Baumwolle, Kunstseide u. andere pflanzliche Fasern, seine vorzüglichen Echtheitseigg. machen es für Markisen- u. Dekorationsstoffe, sowie für ausgesprochene Waschartikel geeignet. Auch für Seide-Waschartikel kann es verwendet werden. (Dtsch. Farber-Ztg. 69. 387. 27/8. 1933.) SÜV.

**P. Kraiss**, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. *Sabaphosphin O*, ein neuer bas. Farbstoff der CHEMISCHEN FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, eignet sich seiner Reduktionsbeständigkeit wegen besonders zum Buntätzdruck u. als Buntreserve unter Anilinschwarz. — *Riganrau BL* der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL, ein etwas rötliches Grau von guter Echtheit, wird besonders für streifig färbende Viscoseseide empfohlen. — Tinon- u. Tinonchlorfarbstoff zeigt die J. R. GEIGY A.-G., Basel, im direkten Küpferdruck auf Baumwolle. — *Säurebrillantblau R extra* ist ein neuer, sauerfärbender, lebhafte Töne gebender Farbstoff für Wolle u. Seide der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., auch für Druck geeignet. Mit direkten Farbstoffen hergestellte Färbungen auf Strümpfen aus Viscoseseide u. Baumwolle zeigt die Firma in einer Karte. Sie veröffentlichte ferner einen Ratgeber für das Färben von Seide, Kunstseide sowie Mischgeweben. (Mschr. Text.-Ind. 48. 175—76. August 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten und Farbstoffe*. *Cellitonätzblau 3R* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist der erste, weiß ätzbare blaue Farbstoff der Cellitonreihe u. wird in erster Linie für den Ätzdruck empfohlen, kann aber auch als Selbstfarbstoff u. für Mischungen dienen. *Cellitonbrillantgelb FF Pulver* hat einen besonders reinen, grünstichigen Gelbton von außergewöhnlicher Brillanz u. Fluorescenz. Die Lichtechtheit ist gering. *Echtrotsalz ITR neu* ist eine Neueinstellung dieses Färbesalzes, die eine Abänderung der Färbvorschriften notwendig gemacht hat. — *Cibabordeaux 2 RN P (pat.)* der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist etwas gelber als die ältere 2R P-Marke u. bedeutend lichtechter, es wird für alle Zweige der Baumwollfärberei empfohlen, ferner für Cellulosekunstseide u. Naturseide. Der Farbstoff ist rein weiß ätzbar. Eine einheitliche Bezeichnung der Teigmarken ihrer Küpferfarbstoffe hat die Firma am 15/6. 1933 durchgeführt. *Cibacetblau BRF Pulver* färbt reiner als die ältere BR-Marke u. wird besonders als Blauelender für Kombination empfohlen. Eine Karte der Firma zeigt ätzbare Modetöne mit Neolan- u. Säurefarbstoffen auf Wollmousseline. Ein neuer Farbstoff der Neolanreihe ist *Neolanbordeaux B*, etwas blauer als die ältere R-Marke, die Wasch-, Walk- u. Alkaliechtheit ist etwas gering, die übrigen Echtheitseigg. sind gleich. — Eine Schrift der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN U. CO., Krefeld, „Stockhausen-Produkte in der Schlichterei“ beschreibt *Stoko-Tabletten* zum Abbau von Stärke bis zu 1. Stärke, *Stoko-Tabletten N* zur mechan. feinen Verteilung von Stärke, *Tallosan S*, ein Talg in prakt. wasserl. Form enthaltendes Schlichtemittel, *Monopulseife als Netz- u. Durchdringungsmittel* von guter MgSO<sub>4</sub>-Beständigkeit, *Tallosan BWK*, ein wachshaltiges Präparat, das dem Material höheren Glanz verleiht u. *Stoko-Glyzerin*, das die Ware in begrenztem Maße wasseranziehend macht. (Mh. Seide Kunstseide 38. 386—88. Sept. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Ein neues Mittel zur porös-wasserabstoßenden Imprägnierung ist *Paralin E konz.* der CHEMISCHEN FABRIK THEOD. ROTTA, Zwickau. — Die Firma DURAND u. HUGUENIN A.-G., Basel, brachte unter dem Namen *Dehapan O* ein neues Lösungsm. für schwerlös. Druckfarben in

den Handel. Der *Fixierer WDHL* der Firma ermöglicht, die wichtigsten Cr-Farbstoffe im Druck durch eine einzige Mather-Plattpassage von 8 Min. zu fixieren. Für den Druck von Cr-Farbstoffen empfiehlt die Firma die *Universalbeize 9333*. (Melliands Textilber. 14. 472. Sept. 1933.) SÜVERN.

**Louis Light**, *Neuerungen in der Gewinnung von Gasruß*. Angaben aus neueren deutschen u. engl. Patenten über Gasruß (Carbon black). (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 201—04. Juli 1933.) SCHEIFELE.

**J. Stewart Remington**, *Die Ultramarinfabrikation*. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 190—94. 222—26. 230. Aug. 1933.) SCHEIFELE.

**A. B. Searle**, *Töne und ihre Verwendung in der Farbenfabrikation*. Angaben über die Verwendung der Töne als Bindemittel, Adsorptionsmittel, Pigment, Substrat, Füllstoff etc. Verschiedene Tonsorten u. ihre Auswahl. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 185—89. Juli 1933.) SCHEIFELE.

**Fritz Schmid**, *Die Prüfung von Pigmenten und feinkörnigen Stoffen auf Teilchenfeinheit nach mechanischen und optischen Verfahren*. Für die Prüfung von Pigmenten auf Teilchenfeinheit stehen folgende Verf. zur Verfügung: Verreiben des Pigmentpulvers zwischen den Fingerspitzen, Anreiben des Pigments mit Öl u. Ausstreichen auf einer Glasplatte, trockenes Sieben, Naßsieben mit Lösungsm., Sedimentationsanalyse u. opt. Methoden. Bei der mikroskop. Ermittlung der Korngröße u. Korngestalt hat sich als Einbettungsmittel für Pigmente mit Brechungsindex über 1,8 Kanadabalsam bewährt. Durch Auftragen des Präparates auf Uranglas u. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht lassen sich bei starker Vergrößerung Teilchen bis zu etwa 0,1 studieren, wobei nur die geringe Feldhelligkeit etwas stört. Pigmente mit Eigenfluorescenz ergeben keine Störung. (Chem. Fabrik 6. 349—52. 23/8. 1933.) SCHEIFELE.

**Erich K. O. Schmidt**, *Zur quantitativen Ermittlung der Haftfestigkeit von Anstrichen*. Nach dem angegebenen Verf. werden Hartholzklötzchen unter Druck mit Wärmleim auf die Anstrichfläche aufgeleimt u. nach dem Erhärten des Leimes u. Einschneiden des Filmes um die Holzklötzchen herum senkrecht nach oben unter Ermittlung der dazu notwendigen Last mittels Waage abgerissen. Aus der aufgewandten Belastung u. der abgerissenen Anstrichfläche läßt sich die Haftfestigkeit des Anstrichs in g/cm angeben. Durch Anrauchen der Anstrichfläche kann die Haftfestigkeit des Leimes erhöht u. dadurch auch bei besser haftenden Anstrichen ein Zahlenwert erhalten werden. Ergebnisse der Messung an ca. 30 verschiedenen Anstrichsystemen. (Angew. Chem. 46. 525—29. 12/8. 1933.) SCHEIFELE.

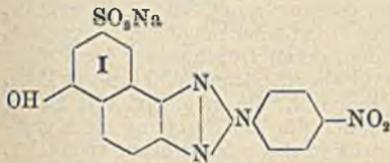
**S. M. Neale**, *Viscosefarben*. Zur Best. der Affinität von Farbstoff zu Viscosegarn wird der gereinigte Farbstoff in bestimmter Weise aufgefärbt, mit Pyridin u. W. abgezogen u. colorimetr. bestimmt. (Silk J. Rayon Wld. 10. Nr. 111. 26—27. 20/8. 1933.) SÜVERN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von flüssigen oder schmelzbaren organischen Stoffen mit Farbstoffen*, die in ihnen nicht oder ungenügend l. sind, 1. dad. gek., daß man diesen Stoffen die Farbstoffe unter Verwendung von *Phosphatiden*, insbesondere *Lecithin*, allein oder zusammen mit diesen mischbaren *Aminen* einverleibt. — 2. dad. gek., daß man beim Färben mit Beizenfarbstoffen lackbildende Metallverbb. mitverwendet. (D. R. P. 579 936 Kl. 22h vom 4/11. 1930, ausg. 3/7. 1933.) ENGEROFF.

**Comp. Française de Produits Chimiques et Matières Colorantes de Saint-Clair-Du-Rhône (Soc. An.)**, Seine, Frankreich, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man läßt auf Disazofarbstoffe aus Resorcin, die eine oder mehrere salzbildende Gruppen enthalten, eine dritte Diazoverb. einwirken. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Seide u. Leder. — Auf den Farbstoff „Echtbraun“, erhältlich aus 2 Moll. diazotierter Naphthionsäure u. 1 Mol. Resorcin, läßt man in alkal. Lsg. diazotiertes p-Nitranilin einwirken. Es entsteht ein tief brauner Trisazofarbstoff, der nur geringe Affinität für Wolle hat, aber Seide u. Leder kräftig anfärbt. Vereinigt man den Disazofarbstoff aus 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. diazotierter Pikraminsäure u. 1 Mol. diazotierter Sulfanilsäure mit 1 Mol. diazotiertem p-Nitranilin, so erhält man einen Seide u. Leder sehr echt kastanienbraun färbenden Trisazofarbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus den Disazofarbstoffen aus 1 Mol. Resorcin u. 1 Mol. diazotierter Sulfanilsäure u. 1 Mol. diazotierter 1,4-Naphthylaminsulfonsäure durch Einw. von 1 Mol. diazotierter Picraminsäure oder 1 Mol. diazotierten 1-Naphthylamins oder 1 Mol. Aminoazobenzols. (F. P. 745 563 vom 22/1. 1932, ausg. 12/5. 1933.) FRANZ.

### I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen.

Man vereinigt Diazo- oder Diazoazoverbb. in alkal. Lsg. mit Nitroaryloxynaphth-1,2-triazolsulfonsäure. Die Farbstoffe besitzen keine Affinität für Baumwolle, sie liefern auf Leder aus saurem Bade sehr gleichmäßige Färbungen. — Auf 4'-Nitrophenyl-5-oxynaphth-1,2-triazol-7-sulfonsäure (I) läßt man in alkal. Lsg. diazotierte 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure einwirken. Der Farbstoff färbt Chromleder oder vegetabil. gegerbtes Leder leuchtend blautichig rot. Mit diazotierter 2-Aminobenzol-1-carbonsäure erhält man einen etwas blautichiger färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus diazotierter 2-Amino-5-nitrobenzol-1-carbonsäure oder 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure färbt Leder rotbraun. Verwendet man an Stelle der (I) die 4'-Nitrophenyl-8-oxynaphth-1,2-triazol-6-sulfonsäure



(II), so erhält man analog zusammengesetzte Farbstoffe, die das Leder in annähernd dem gleichen Farbton färben. Der Azofarbstoff 6-Nitro-2-amino-1-oxynaphthol-4-sulfonsäure → I färbt Leder rotbraun, 2-Amino-4,6-dinitro-1-oxynaphthol → I färbt Chromleder tiefschwarz, 2-Amino-4,6-dinitro-1-oxynaphthol → II färbt Chromleder grünstichig-schwarz, 2-Amino-4,6-dinitro-1-oxynaphthol → 3'-Nitrophenyl-8-oxynaphth-1,2-triazol-4-sulfonsäure färbt Leder gleichmäßig grau, der Diazofarbstoff 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure → 1-Naphthylamin → I färbt Leder korinth, der Farbstoff 2-Amino-4,6-dinitro-1-oxynaphthol → 2'-Oxy-3',5'-dinitrophenyl-5-oxynaphth-1,2-triazol-7-sulfonsäure färbt Leder schwarz. (F. P. 745 814 vom 15/11. 1932, ausg. 17/5. 1933. D. Prior. 15/2. 1932.)

FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Norman Hulton Haddock und Frank Lodge, Blackley, Manchester, Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen. Man läßt Amino-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin u. 1-Oxyanthrachinone oder ihre Leukoderivv. aufeinander einwirken, oxydiert erforderlichenfalls u. hydrolysiert. Die so erhaltenen Anthrachinonylaminoanilin-o-thioglykolsäuren färben die tier. Faser aus neutralem oder schwach saurem Bade, durch Nachbehandeln der Färbungen mit h. verd. Mineralsäuren werden sie pottingeicht. Eine Mischung von Leukochinizarin, Borsäure u. 7-Amino-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin in Pyridin erhitzt man 3 Stdn. zum Sieden; nach Beendigung der Rk. kühlt man, filtriert, wäscht mit A. u. h. W., das erhaltene krystallin. Pulver, unl. in h. W., erhitzt man 3 Stdn. mit 32%ig. NaOH, verd. mit W., filtriert, löst den Rückstand in h. W., fällt mit Salz u. filtriert. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle aus neutralem Bade unter Zusatz von Glaubersalz, durch Nachbehandeln mit h. 7%ig. HCl erhält man pottingeichte tiefgrüne Färbungen. Aus Leukochinizarin u. 6-Amino-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin erhält man auf analoge Weise ein grünstichig blaue Färbungen lieferndes Prod. Aus Leuko-1,4,5-trioxyanthrachinon u. 7-Amino-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin entsteht ein gelbstichig grüne Färbungen lieferndes Prod. Die aus Leukochinizarin u. 8-Amino-6-methyl-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin erhaltene Verb. liefert auf Wolle wasch-, walk- u. pottingeichte dunkelgrüne Färbungen. 8-Amino-6-methyl-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin erhält man durch Behandeln von 4-Chlor-3,5-dinitrotoluol (KOERNER u. CONTARDI, C. 1915. I. 731) mit alkoh. NaHS, Kondensieren des erhaltenen Mercaptans mit Monochloressigsäure u. Red. des Prod. mit Zn-Staub u. Essigsäure. 6- oder 7-Amino-3-keto-2,3-dihydrobenz-1,4-thiazin erhält man aus den Amino-2-mercaptopbenzthiazolen (TEPPEMA, SEBRELL, C. 1927. II. 1270, 1271) durch Hydrolyse mit Alkalien, Kondensieren der erhaltenen Mercaptophenylendiamine (BERNTHSEN, Liebigs Ann. Chem. 251. 64) mit Monochloressigsäure u. Erhitzen der Diaminophenylthioglykolsäuren mit verd. Säuren. (E. P. 394 312 vom 13/11. 1931, ausg. 20/7. 1933. F. P. 745 527 vom 12/11. 1932, ausg. 12/5. 1933. E. Prior. 13/11. 1931.)

FRANZ.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Etablissements Kuhlmann), Seine, Frankreich, Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung für Farbstoffe und Farbblacke. Statt der Aldehyde beim Verf. des Hauptpatents werden Aldehydsäuren wie Glyoxylsäure verwendet. Aus Leukochinizarin entsteht auf diese Weise 1,4-Dioxyanthrachinonyl-2-essigsäure, aus Chlor- oder Nitrobenzol umkrystallisiert F. 248 bis 250° (I), u. aus Leuko- $\alpha$ -oxyanthrachinon 1-Oxyanthrachinonyl-2-essigsäure, hellgelbe Verb., glänzend gelbe Krystalle aus Tetralin F. 236—237° (II). I gibt auf Baumwolle braun-orange Färbung, die durch Chromieren in schwarz übergeht. Der Tonerdelack

ist bläulichrot. Über den F. erhitzt ergibt I *2-Methyl-1,4-dioxyanthrachinon* F. 178 bis 179° u. II *2-Methyl-1-oxyanthrachinon* F. 180° (Abspaltung von CO<sub>2</sub>). (F. P. 42372 vom 9/3. 1932, ausg. 11/7. 1933. Zus. zu F. P. 739596; G. 1933. I. 2321.) DONAT

**Gewerkschaft Gevenich**, Deutschland, und **R. Englert & Dr. F. Becker Chemische Fabrik Prag VII**, Tschechoslowakei, *Herstellung von Blanc fixe*. Eine geschmolzene, barythaltige M. wird in W. oder in eine Salzlsg. eingebracht. Im Augenblick des Eintrittes der geschmolzenen M., die als geschmolzenes Salz NaCl enthält, in das Lösungsm., z. B. in die wss. Lsg., wird ihre Oberfläche möglichst vergrößert, z. B. indem man die M. in Form von dünnen Fäden, deren Durchmesser 1 cm nicht übersteigen soll, in das wss. Medium einbringt. Soll ein möglichst feinkörniges Prod. erhalten werden, so wird die Temp. der geschmolzenen M., die möglichst viel BaSO<sub>4</sub> enthalten soll, um wenigstens 100° über den F. erhöht. Für die Erzielung eines grobkörnigen Salzes wird die Salzmasse vor ihrem Eintritt in das wss. Medium abgekühlt, wobei man bis fast an den Verfestigungspunkt herangehen kann. Die Abkühlung wird schon dadurch erreicht, daß man das geschmolzene Salz einen längeren Weg bis zum Eintritt in die Lsg. zurücklegen läßt. (F. P. 747872 vom 20/12. 1932, ausg. 24/6. 1933. D. Prior. 27/1. 1932.) DREWS.

**Walter Denzler**, Schweiz, *Druckfarben*. Die Lsg. eines Bindemittels wird in einem organ. Lösungsm. mit Stabilisatoren enthaltenden W. emulgiert u. mit fein zerriebenen Pigmenten angefarbt. — Beispiel: Man zerreibt 20 kg Lack in 80 l einer wss. Lsg. von 3 kg Casein u. 5 kg Na-Seife. In dieser Fl. emulgiert man eine Lsg. von 15 kg Harz in 20 kg Terpentinöl. (F. P. 748759 vom 9/1. 1933, ausg. 8/7. 1933. D. Prior. 18/1. 1932.) GROTE.

**Emory Winship**, San Francisco, übert. von: **George D. Knight**, Redwood City, Calif., *Herstellung von Druckerfarbe für Tiefdruck* durch Vermischen von 5 Teilen Gilsonit mit 2 Teilen eines Kohlenwasserstoffdestillats u. Verrühren mit einer wss. Leimlsg. u. einem Pigment. Vgl. A. P. 1 858 449; C. 1932. II. 928. (Can. P. 304857 vom 26/8. 1929, ausg. 14/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

**René-Émile Roussel** und **René Émile Lefebvre**, Frankreich, Seine, *Farbwalzen für den Druck*. Die Walzen haben eine Belagmasse, bestehend aus biegsamem Kautschuk, auf dem eine dünne Schicht aus plastifizierten Celluloseestern aufgebracht ist, die für Öle u. KW-stoffe undurchlässig ist. (F. P. 748726 vom 13/12. 1932, ausg. 8/7. 1933.) GROTE.

**Hans Buschmann**, Stettin, *Druckplatte aus Metall für Bilderdruck auf Hochdruckrotationsmaschinen*, dad. gek., daß das Bildklischee in der Druckplatte durch eine Guttapercha- oder Kautschukfolie von solcher Stärke befestigt ist, daß nach dem Einpressen des Klischees in die h. Druckplatte die dauernde Eig. der Folie erhalten bleibt. Vgl. D. R. P. 476 183; C. 1933. I. 3130. (D. R. P. 582956 Kl. 151 vom 7/12. 1927, ausg. 25/8. 1933.) GROTE.

**Hermann Hurwitz & Co.**, Berlin, *Herstellen von Druckformen für Vervielfältigungen auf Glas- u. Metallflächen*, auf denen durch Einw. alkal. Reagenzien auf saure Metallsalzsichten oder durch Belichtung von kolloidfreien Schichten lichtempfindlicher Salze Fettfarbe annehmende Stellen geschaffen werden, dad. gek., daß diese Rk.-Stellen mit einem gegebenenfalls gefärbten Lack versehen werden. — Die Lacke können Zusätze von Ölen u. Firnissen erhalten. (D. R. P. 582069 Kl. 15b vom 5/12. 1931, ausg. 8/8. 1933.) GROTE.

**E. Herzog**, Reaktionstabelle der Küpenfarbstoffe und Indigosole. Hrsg. unter d. Patronat d. Sektion Schweiz d. Intern. Vereins d. Chemiker-Koloristen. Basel: Wepf 1933. (32 S.) 8°. M. 2.—; Lw. M. 2.80.

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

—, *Über die synthetischen Harze auf Basis Harnstoff und Derivate*. Zusammenstellung der Patentliteratur. (Rev. gén. Matières plast. 9. 217—25. 294—96. 349—50. April 1933.) PANGRITZ.

**E. M. Hayden**, *Nitrolacke für spezielle Zwecke unter besonderer Berücksichtigung der Lacke für Gummiwaren*. Allgemein gehaltene Angaben über die zu überwindenden Schwierigkeiten. (Plast. Products 9. 191—92. Juli 1933. Stanley Chemical Co., U. S. A.) W. WOLFF.

**John Mc E. Sanderson**, *Lösungsmittel für Lacküberzüge. Gruppe V: Ester.* Teil I u. II. (IV. vgl. C. 1933. II. 1934.) Von den zahlreichen Estern finden nur wenige prakt. Verwendung als Lösungsm. für Celluloselacke. Verdunstungsfähigkeit der Lösungsm. bedingt weitgehend die Verarbeitungsfähigkeit sowie Härte, Glanz u. Glätte der Lacke. Als Standards für die einzelnen Gruppen der leicht, mittel u. schwer flüchtigen Lösungsmittel kommen Äthylacetat, Butylacetat u. Amylacetat, Äthylactat u. Butylactat in Betracht. Ferner wird Lösefähigkeit, Verschnittfähigkeit, Flüchtigkeit etc. von Methylacetat, sek. Butylacetat, Methyl- u. Äthylglykolacetat usf. behandelt. Tabellar. Aufstellung von spez. Gewicht, Siedebereich, relativer Verdunstungszeit, Brechungsindex, Flammpunkt, Verschnittfähigkeit gegen Toluol u. Naphtha, Estergeh. u. Wasserlöslichkeit von über 30 verschiedenen Estern. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 15. 10—12. Nr. 17. 8—9. 24/8. 1933.)

SCHEIFELE.

**Mikkel Frandsen**, *Verfahren zur Bestimmung der Lösefähigkeit flüchtiger Verdünnungsmittel in Öllacken.* Prüfung des Verdünners direkt gegen die Lackgrundlage, in welcher derselbe zur Verwendung kommt. Jeweils 5—10 ccm Lackgrundlage unter genauer Ablesung des Volumens in Meßgläser einfüllen, darauf 0,3—2,0 Volumina Verdüner zugeben u. nach kräftigem Umschütteln anschließend 1 Stde. bei 25° stehen lassen. Aus der letzten Probe, die noch keinen Nd. enthält, u. der ersten Probe, die eine Ausfällung aufweist, stellt man eine weitere Versuchsreihe her, aus welcher man das Minimalvolumen Verdüner herleiten kann, welches zur Erzeugung einer Ausfällung erforderlich ist. Prüfungen nach diesem Verf. deuten darauf hin, daß zwischen der Flüchtigkeit von Erdöldestillaten u. deren Lösefähigkeit keine direkte Beziehung besteht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 184—85. 15/5. 1933.)

SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Farbenbindemittels* durch Zusammenbringen einer wss. Emulsion von öligen bis plast. Harzkondensationsprodd. oder Kunstharzprodd. mit trocknenden Substanzen, die mehrere Doppelbindungen enthalten. Ausgenommen sind Alkydharze, die unter Zusatz einer mehrfach ungesätt. aliphat. Monocarbonsäure hergestellt worden sind. — 100 Teile *Leinöl* u. 100 Teile eines öllöslichen *Kunstharzes* aus Phenol, Formaldehyd u. Kolophonium werden zusammen gekocht u. mit 200 Teilen einer 10%ig. ammoniakal. Caseinlsg. emulgiert. Dazu werden etwa 150 Teile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pigment gegeben. Das Prod. liefert rasch-trocknende Farben. — 440 Teile eines Umesterungsprod. von Polyvinylacetat u. Leinöl werden nach Zusatz von 3,9 Teilen Mn-Resinat u. 2,3 Teilen Pb-Linoleat in eine wss. Lsg. aus 44 Teilen Casein, 10 Teilen NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 1,2 Teilen einer Lsg. von 30 Teilen Trichlorphenol in 70 Teilen Athanolamin, insgesamt auf 1000 ccm mit W. verd., eingetragen. Die Emulsion stellt das fertige Bindemittel dar. (F. P. 748 411 vom 3/1. 1933, ausg. 4/7. 1933. D. Prior. 28/1. 1932.)

M. F. MÜLLER.

**Bakelite Corp.**, New York, *Trocknende Ölmischung*, dad. gek., daß sie ein trocknendes Öl u. ein öllösliches *Phenolresinoid* enthält. Man erhitzt ein öllösliches Phenolresinoid in einem trocknenden Öl, bis eine Probe beim Abkühlen u. Verdünnen mit einem trocknenden Öl klar bleibt. (Schwz. P. 157 952 vom 4/5. 1931, ausg. 2/1. 1933. A. Prior. 9/5. 1930.)

ENGEROFF.

**Dr. F. Raschig G. m. b. H.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Blau- oder Schwarzfärbung der Oberfläche von gehärtetem Phenolaldehydharz*, dad. gek., daß dieselbe einer k. oder mäßig erwärmten alkal. wss. Lsg. von *Paraphenyldiamin* ausgesetzt u. zweckmäßig mit Wasserstoffperoxyd nachbehandelt wird. — Z. B. bringt man ein Phenolaldehydharzstück in eine Lsg. von 2,5 bis 3 g p-Phenyldiamin in 100 ccm W., setzt 5 ccm 10%ig. Natronlauge zu, läßt das Stück sich blaugrau färben, spült ab u. bringt es in eine 1%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. Die günstigste Badertemp. ist etwa 20—30°. Die Politur der Kunstharzstücke bleibt bei nicht zu langem Belassen in den Bädern erhalten. (D. R. P. 581 907 Kl. 39b vom 22/11. 1931, ausg. 4/8. 1933.)

SARRE.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London (Erfinder: **Rowland Hill**, England), *Herstellung eines Polymerisationsproduktes des Methacrylsäuremethylesters.* Die Polymerisation wird in der Wärme, z. B. bei 60—100° u. später bei 80—200°, in Ggw. von Benzoylsuperoxyd als Katalysator u. in An- oder Abwesenheit von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln durchgeführt. Die Polymerisate stellen harte, glasähnliche *Kunstmassen* dar, die mit Füllmitteln, wie Metallpulver, Glimmermehl, Pigmente, u. Weichmachungsmitteln, wie Campher oder Dibutylphthalat, gestreckt sein können. Die Massen lassen sich sägen, fräsen u. polieren. Andere Katalysatoren sind Na-Perborat u. Essigsäureanhydrid. — *α-Methacrylsäuremethylester* wird in Ggw. von 0,5% Benzoyl-

superoxyd 4 Stdn. bei 100° erhitzt. Beim Abkühlen wird eine bimssteinähnliche M. erhalten. 20 g davon werden in Pulverform bei 140—150° 2 Min. in einer Form h. verpreßt. Das Prod. ist hart, farblos, durchsichtig u. blasenfrei. (Aust. P. 10 161/1932 vom 15/11. 1932, ausg. 8/6. 1933. E. Prior. 17/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Ellis-Foster Co., übert. von: Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung von Formkörpern aus einer schmelzbaren plastischen Masse*. Ein schmelzbares, nicht härthbares Harz, das man durch Kondensation von Glycerin u. organ. Säuren erhält, wird gegebenenfalls nach Zusatz eines Celluloseesters, ferner von Füll-, Farbstoffen usw. erwärmt u. in einer gekühlten Presse geformt. — Z. B. besteht die M. aus einem innigen Gemisch von 12 (Gewichtsteilen) Glimmerstaub, 8 Terra alba, 8 Kolophonium-Phthalsäure-Glycerin-Harz, 2 Nitrocellulose, 1 Asbest u. 1 Lampenschwarz. Als Harze kann man auch die Kondensationsprod. aus einerseits Glycerin u. andererseits Salicyl- u. Phthalsäure oder Benzoc- u. Phthalsäure oder Kongokopal u. Phthalsäure oder Kolophonium, Kongokopal u. Phthalsäure verwenden. (A. P. 1 876 886 vom 9/1. 1925, ausg. 13/9. 1932.) SARRE.

Xenia Winter, Clamart, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse* u. von Formkörpern daraus, 1. dad. gek., daß man natürlichem oder mit sd. W. behandeltem Orientlack Zement in Mengen von 15 bis 100% einverleibt u. die so erhaltene, gegebenenfalls pulverisierte M. durch Pressen, gegebenenfalls in der Hitze, formt. — 2. dad. gek., daß die Lackmenge, der der Zement einverleibt worden ist, in zwei Teilmengen unterteilt wird, von denen die eine vor ihrer Vereinigung mit der anderen Teilmenge auf 160° erhitzt wird. — Die so erhaltenen Erzeugnisse sind mechan. u. chem. widerstandsfähig u. elektr. isolierend. (D. R. P. 582 936 Kl. 39b vom 18/10. 1931, ausg. 25/8. 1933. F. Prior. 21/3. 1931.) SARRE.

Jean Paiseau, Frankreich, *Verfahren zur Erzeugung von Irisationseffekten*. Auf beliebige polierte Unterlagen wird eine transparente Folie aus Celluloseäther, Hydratcellulose o. dgl. geklebt, die die Hauptfarben des Spektrums als Flecken oder Streifen hat. Diese Folie wird beispielsweise aus verschiedenen dünnen einfarbigen Einzelfolien hergestellt, die zusammengeklebt, dann mit Vertiefungen versehen u. schließlich zu einem Block vereinigt werden, von dem dann dünne Schichten abgeschnitten werden. (F. P. 746 311 vom 15/2. 1932, ausg. 26/5. 1933.) BRAUNS.

Dr. Vogt & Co. G. m. b. H., Köln-Lindenthal (Erfinder: Heinz Hundsdiecker, Köln-Sülz), *Verfahren zur Herstellung einer Fischesilber enthaltenden Suspension* durch unmittelbare Behandlung der Rohstoffe mit Fischesilber abtrennenden organ. Fl., dad. gek., daß den gegebenenfalls w. Fl. in ihnen l. hochmolekulare Stoffe, z. B. Ester oder Äther der Cellulose oder Stärke bzw. Kautschuk, in geringer Menge zugesetzt werden. Z. B. werden benutzt Amylaetat mit 1% Nitrocellulose oder Xylol mit 2% Paragummi. (D. R. P. 582 816 Kl. 22g vom 12/8. 1930, ausg. 23/8. 1933.) M. F. MÜ.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

B. Drews, *Die quantitative Bestimmung der schwefeligen Säure in Melasse*. Nach vergleichenden Verss. liefert die titrimetr. Best. des SO<sub>2</sub> (Auffangen in Jodlsg., Titration des Überschusses mit Thiosulfat) bei hohen SO<sub>2</sub>-Gehh. von den gravimetr. abweichende Werte, ist aber prakt. noch ausreichend. Das Verf. von ROTHENFUSSER (C. 1929. II. 2953) bewährte sich gegenüber dem gravimetr. nicht. (Brennerei-Ztg. 50. 142. 30/8. 1933. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

Culbert James Pender, Epping b. Sydney, *Extrahieren von Zuckersaft aus Zuckerrüben*, wobei 97% des Zuckers gewonnen werden. Das Verf. arbeitet mit Extraktionslsgg. verschiedenen Zuckergeh. in mehreren Stufen, wobei die Lsgg. nach verschiedenen Stellen umgepumpt u. wiederverwandt werden. (Holl. P. 30 010 vom 10/7. 1930, ausg. 15/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

Dario Teatini, Hougaerde, Belgien, *Reinigen von Zuckersaft*, welcher kolloidale Verunreinigungen enthält, durch Ausflocken derselben mittels CaO oder einer ähnlich wirkenden alkal. Substanz bei einer p<sub>H</sub> = 10,6—12, wo das isoelekt. Optimum liegt. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> wird die p<sub>H</sub>-Zahl genau eingestellt. Vgl. F. P. 693437; C. 1931. I. 697. F. P. 711314; C. 1931. II. 3054 u. F. Zus.-Pat. 40619; C. 1933. I. 145. (E. P. 394 498 vom 25/7. 1932, ausg. 20/7. 1933. Belg. Prior. 23/7. 1931.) M. F. MÜ.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: Rudolf Georg Schulz, Holt-hausen), *Verfahren zur Herstellung einer in kaltem Wasser quellbaren Stärke* durch inniges

Vermischen von Stärke, stärkehaltigen Stoffen oder l. Stärke mit festen oder gel. Ätzalkalien in Ggw. von geringen Mengen mit W. nicht mischbarer, organ. Lösungsmm. u. anschließende gelinde Trocknung der schwach feuchten, körnigen M., dad. gek., daß die organ. Lösungsmm. in Gestalt einer unter Zuhilfenahme von Emulgatoren in an sich bekannter Weise hergestellten wss. Emulsion verwendet werden. Vgl. D. R. P. 478538; C. 1929. II. 3254. Schwz. PP. 137128 u. 137129; C. 1930. II. 475. F. P. 696867; C. 1931. II. 2947. D. R. P. 508786; C. 1931. I. 538 u. D. R. P. 563272; C. 1933. II. 627/28. (D. R. P. 582 679 Kl. 89k vom 18/6. 1926, ausg. 21/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**P. Petit**, *Die vorherige Wäsche des Hopfens*. Nach eingehender Betrachtung der verschiedenen üblich gewordenen Vorbehandlungen des Hopfens wird die neuerdings mehrfach angewandte Heißwäsche besprochen. Sie ermöglicht die Verwendung von Hopfen, der anderenfalls zur Herst. feiner Biere nicht mehr oder überhaupt nicht in Betracht käme. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß derart behandelter Hopfen mehr Harze u. Lupulon enthält als unbehandelter. Dagegen nimmt der Tanningeh. beträchtlich ab. (Brasserie et Malterie 23. 177—82. 5/9. 1933.) SCHINDLER.

**H. Hampp**, *Woher kommt das Arsen und das Kupfer im Hopfen und welchen Einfluß haben sie auf den Brauprozess und auf die Qualität des Bieres?* (Vgl. C. 1933. II. 1081.) An Hand der einschlägigen Literatur u. eigener zahlreicher Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Jeder Hopfen enthält ohne Rücksicht auf seine Herkunft von Natur aus As u. Cu, die er in zu seinem Wachstum notwendigen Mengen dem Boden entnimmt. Da As-Präparate im deutschen Hopfenbau nicht verwendet werden, kann sich der As-Geh. dadurch nicht erhöhen, wohl aber der Cu-Geh. durch Spritzen mit Kupferkalkbrühe. Der As-Geh. kann nur durch Konservierung mit unreinem, As-haltigem Schwefeldampf oder durch Darren mit offener Feuerung ansteigen. Die Anwesenheit beider Metalle beeinflußt weder den Brauprozess ungünstig, noch leidet die Qualität solcher Biere, noch sind die in den Bieren vorgefundenen Mengen für die Gesundheit abträglich. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 73. 659—64. 11—12/9. 1933.) SCHINDL.

**Ch. Biernaux**, *Untersuchungen über das Glasigwerden der Malze*. Zahlreiche Verss., die durch Tabellen erläutert werden, zeigen die Abhängigkeit des Glasigwerdens von der Keimdauer, dem Grad der Keimfähigkeit, dem Feuchtigkeitsgeh. u. der Temp. auf der Malzdarre. Es werden dadurch die Vorteile einer k. Haufenführung gegenüber einer w. u. damit viel zu schnellen klargelegt. Ferner nimmt die Zahl der glasigen Körner mit steigender Temp. der Darre zu. Es zeigt sich also, daß der Grad der Auflösung eines Malzes einen Einfluß auf den %o-Geh. an glasigen Körnern hat. Das Glasigwerden beruht in der Hauptsache auf einem Fehlen der verflüssigenden Diastase, d. h. der Cytase. Die glasigen Teile des Malzes wurden ausgesondert u. nach dem Schneiden mit einem Farinatome der Einw. verschiedener Lösungsmm., wie Bzl., A., Äther, CS<sub>2</sub> u. CCl<sub>4</sub> unterworfen. Es zeigte sich, daß keins dieser Lösungsmm. irgendeine Veränderung hervorrief, sondern daß lediglich NH<sub>3</sub> eine lösende Wrkg. hatte. Worauf dies beruht, ist noch nicht festgestellt. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand 34. 60—70. 152—57. Juli 1933.) SCHINDLER.

**Walter Piratzky**, *Über die Beziehungen zwischen Zuckergehalt und Vergärung. III. Die Änderung des Zuckergehaltes im Laufe der Gärung.* (II. vgl. C. 1933. I. 3639.) Zahlreiche Verss. ergaben, daß der Zuckergeh. gärender Würze mit Ausnahme der Angärung proportional dem Extraktchwund abnimmt u. vorhandener Rohrzucker zunächst invertiert wird, wodurch ein Ansteigen des scheinbaren Zuckergeh. ausgelöst wird. Wird reine Maltose vergoren, so steigt der Zuckergeh. nicht wahrnehmbar, so daß also außerhalb der Hefezellen keine Glucose als vorhanden angenommen werden kann. (Wschr. Brauerei 50. 148—51. 13/5. 1933.) SCHINDLER.

**Eugen Schübler**, *Über das Elmocidinfektionsverfahren und die damit in Brauereien gemachten Erfahrungen*. Es gibt 2 Desinfektionsmittel Elmocid der ELEKTRO-OSMOSE A.-G.: *Elmocid - alkalisch* u. für Zwecke, wo dies infolge korrodierenden Angriffs nicht in Frage kommt, *Elmocid - sauer*. Ersteres besteht aus 59% Kochsalz u. 41% Natronlauge, so daß es bei den betriebsmäßigen 0,5—1%ig. Desinfektionslsgg. eine Wasserstoffionenkonz. von etwa 13 hat, was als wichtig für die Keimtötung erkannt wurde. Es eignet sich besonders für die Reinigung von Flaschen, Bierleitung (biersteinlösende Eigg.), Schläuchen, Filtermassen, sowie für alle Abfüllvorr. Elmocid - sauer dient dagegen besonders zur Desinfektion von Aluminium- oder Zinkgefäßen, sowie

auch zur Reinigung von Lack- oder Pechüberzügen. Aber auch Bierstein vermag Elmocid -sauer zu lösen. (Böhm. Bierbrauer 60. 319—22. Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus 60. 157—61. 1933.) SCHINDLER.

**Fritz Kutter**, *Pech und Pichen*. Absol. Indifferenz eines Peches gegenüber Bier gibt es nicht. Verschiedene Acidität u. wechselnder A.-Geh. bedingen verschiedene Pechslg. Paraffin allein kann als den Geschmack nicht beeinflussende Komponente angesprochen werden. Die offizielle Pechprüfung ist durch Geschmacksabgabe an W. u. 4<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. A. zu ergänzen. Die Kauprobe ist nicht einwandfrei. Beim Pichen mit hohen Tempp. wird das Pech durch Oxydation der ungesätt. Harzverb. bedeutend verändert. Deshalb soll mit dem Pechen schon bei 150—160° begonnen u. möglichst nicht über 180° gesteigert werden. Getrenntes Ent- u. Bepichen ist das zweckmäßigste Verf. Die Luft zum Ausblasen der Pechdämpfe soll durch 2 Wattefilter entkeimt werden. Neubepichen erfordert 1. absol. trockenes Holz u. 2. einen vorher anzubringenden Paraffinüberzug, da dieser tiefer in die Holzporen eindringt. Besprechung der Pechanalyse. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 44. 175—77. 20/8. 1933.) SCHINDLER.

**L. Idoux**, *Studien über die Zusammensetzung der Peches*. Vf. untersuchte im Laboratorium die Erweichungspunkte u. Verdunstungsverluste reiner Harze u. Mischungen derselben mit Paraffin u. a. nach verschieden langer Erhitzungsdauer auf 180°. Auch *Mammutpech* wurde so untersucht. Es zeigte sich dabei, daß Oxydation, Überhitzung u. Eisenaufnahme im App. nach THEURER infolge örtlicher Wärmerstauung ungleich größer ist als in einem Aluminiumgefäß. Die Erweichungspunkte in Aluminium erhitzter Peches bleiben weitaus niedriger, auch sind die Verdunstungsverluste bedeutend geringere. (Brasserie et Malterie 23. 182—89. 5/9. 1933.) SCHINDLER.

**F. Trauth und K. Bäbler**, *Die „Blauschönung“ (Möslingerverfahren)*. Beschreibung der Verdienste des Erfinders MÖSLINGER um die Ausarbeitung der Schönungsverf. für Wein. (Wein u. Rebe 15. 107—19. Aug. 1933. Neustadt, Haardt, Lab. Dr. MÖSLINGER.) GROSZFIELD.

**Z. H. Rikagaku Kenkyujo**, Tokyo (Erfinder: **M. Okochi**, Tokyo), *Geruchlosmachen von Kohlenensäuregas*. Unangenehm riechende, z. B. durch Gärung gewonnene CO<sub>2</sub> wird von ihrem Geruch u. gleichzeitig von ihrem Sauerstoffgehalt dadurch befreit, daß man sie über rotglühenden Kohlenstoff leitet. (Japan. P. 100 856 vom 10/12. 1931, ausg. 12/6. 1933.) BUCHERT.

**Wilhelm Vogelbusch**, Ratingen, *Verdampferanlage zur Gewinnung der verwertbaren Bestandteile aus vergorenen Würzen und Maischen*. Um Verluste an flüchtigen Stoffen in der Anlage nach dem Hauptpatent zu vermeiden, ist bei einem höheren Geh. an solchen Stoffen eine näher beschriebene Destillationsanordnung an der Verdampferanlage vorgesehen. (D. R. P. 582 609 Kl. 6b vom 24/6. 1931, ausg. 17/8. 1933. F. Prior. 2/1. 1931. Zus. zu D. R. P. 564 876; C. 1933. I. 859.) SCHINDLER.

**Hans Kock und Rudolf Quitt**, Lübeck, *Verfahren und Einrichtung zum Abkühlen, Lüften und Klären von Bierwürze* durch fortwährendes Umpumpen der Würze während des Abkühlens u. Klärens. Die von dem Trub befreite Würze wird in fein verteiltem Zustande auf den Fl.-Spiegel zurückgefördert. Die hierzu erforderliche Apparatur ist näher beschrieben u. durch Zeichnung erläutert. (D. R. P. 582 100 Kl. 6 b vom 20/3. 1927, ausg. 11/8. 1933.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**Hellmuth Simons**, *Mehl enthält lebenswichtige Stoffe*. Der die Neubldg. von Knorpelzellen u. Osteoblasten anregende, hitzebeständige Vitaminfaktor, H.G.-Faktor genannt, kommt in Hefe u. Getreide vor. (Mühle 70. 935. 14/9. 1933.) HAEVECKER.

**A. Schulerud**, *Ein Indicatorfarbstoff in der Kleie und seine Bedeutung für die Mühlenbetriebskontrolle*. Der vom Vf. (C. 1933. I. 1535) beschriebene Farbstoff in der Kleie ist für Roggen- u. Weizenschalen typ. Er verhält sich wie ein Indicator mit einem Umschlagsbereich zwischen  $p_H = 7,0$  u.  $9,0$ . In filtrierten Mehlauszügen in Essigester-W.-A. wurde mittels des PULFRICH-Photometers der Extinktionskoeff. bestimmt, der über den Kleieanteil im Mehl Schlüsse erlaubt, ohne mit dem Aschegeh. direkt proportional zu verlaufen. (Mühle 70. Nr. 33; Mühlenlaboratorium 3. 137—44. 17/8. 1933. Oslo, Kristiania Brödfabrik A/S.) HAEVECKER.

**R. H. Harris**, *Die Wirkung von diastatischem Malz auf die Gebäckvolumina von Handelsmehlen*. Malzzusatz zu Handelsmehlen wirkte bis zu 4<sup>o</sup>/<sub>10</sub> volumvergrößernd.

Zusätze über 4—6% Malz ergaben nur noch Verbesserungen bei den Mehlen mit den höchsten Proteingeh. 2—4% Rohrzucker ergaben nicht dieselbe Vol.-Vergrößerung wie die entsprechenden Mengen Malz. Zwischen Proteingeh. u. Gebäckvol. bestand ohne Zusatz von Malz u. KBrO<sub>3</sub> keine deutliche Beziehung. (Canad. J. Res. 7. 571—77. 1932.)

HAEVECKER.

**M. P. Neumann**, *Streitfragen um das Brot*. Backhilfsmittel mit hohem Nährwert haben als ständige Zusatzstoffe ihre Berechtigung. Chem. Verbesserungsmittel sollten nur zur Vervollkommenung backschwacher Mehle verwendet werden. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 20. 187—92. Aug. 1933. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEV.

**J. S. Caldwell, J. M. Lutz, H. H. Moon und A. T. Myers**, *Verschiedene Eignung von Pfirsichen zum Gefrieren in kleinen Verbraucherpackungen*. Verschiedene Varietäten zeigten große Unterschiede in Farbe, Textur u. Geschmack u. demgemäß in ihrem Verh. beim Gefrieren, wie näher gezeigt wird. In nicht luftdichten Behältern bleibt die Farbe bei Verlangsamung des Gefriervorganges am besten erhalten. In verschlossenen Behältern zeigte sich dieser Unterschied nicht, trat aber dann nach Öffnen der Behälter beim Gebrauch hervor. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 12. 366—71. Aug. 1933. U. S. Dep. of Agricult.)

GROSZFELD.

**C. R. Fellers und M. J. Mack**, *Vitamin C in gefrorenen Erdbeeren und in Erdbeereiskrem*. Die Erdbeerarten Howard Supreme u. Klondike sind frisch ausgezeichnete Vitamin-C-Quellen. 2 g täglich schützten Meerschweinchen vor Skorbut u. bedingen gutes Wachstum. Haltbarmachung durch Gefrieren mit oder ohne Zucker hat keinen schädlichen Einfluß auf den Vitamingeh. der Frucht, auch nicht Einarbeitung in Eiskrem. (Ice Cream Trade J. 29. Nr. 8. 27—38. Aug. 1933. Massachusetts State Coll.) Gd.

**H. C. Diehl, J. H. Dingle und J. A. Berry**, *Enzyme können Geschmacksfehler sogar in gefrorenen Nahrungsmitteln verursachen*. Nicht erhitzte Erbsen nehmen bei Gefriertemp. in 4—6 Wochen unangenehmen, besonders beim Kochen hervortretenden Geschmack an, der nach kurzem Abbrühen (30 Sek. bei 212° F) ausbleibt. (Food Ind. 5. 300—301. Aug. 1933. Seattle, Washington, U. S. Bureau of Plant Ind.)

GROSZFELD.

**W. Wittholz**, *Die Einwirkung von Natriumrhodanid auf Milch*. II. (Die Abtötung von Milchkulturen durch Natriumrhodanid.) (I. vgl. C. 1933. I. 4063.) Gefunden wurde, daß durch NaCNS in saurer Lsg. zuerst Edelmilkbakterien (*B. bulgaricus*), dann hitzebeständige Keime (*Str. thermophilus*), zuletzt stark säureproduzierende (*Diploc. Lactis*) abgetötet werden. Zur Unters. von Milchkulturen ist ein gut gepuffertes Nährsubstrat Vorbedingung. (Milchwirtschaftl. Forschg. 15. 315—20. 7/8. 1933. Robert-Koch-Inst.)

GROSZFELD.

**A. E. Sandelin**, *Welche Stoffe verursachen einen gegorenen Geschmack in der Butter?* Es wurde untersucht, ob der gegorene Geschmack der Butter (sauer, käsig, hefig usw.) auf eine Bldg. von Methylketonen zurückzuführen wäre. Es wurde gefunden, daß in den meisten Fällen eine gegorene Butter eine positive Rk. nach TÄUFEL u. THALER auf Methylketone ergab. Valios Laboratorium hat gefunden, daß *B. Fluorescens* Methylketone im Rahm bildet. (Karjantuote 16. 90—94. 1933. Helsinki, Valio.)

ROUT.

**H. Annen**, *Die Sojabohne, ihr Wert als deutsches Nahrungs- und Backhilfsmittel*. Backvers. an Roggenmehlen mit verschiedenen Zusätzen von Sojamehl ergaben, daß die Zumischung besser in der Bäckerei als in der Mühle geschieht. (Mühle 70. Nr. 36. Mühlenlabor. 3. 159—68. 7/9. 1933.)

HAEVECKER.

**E. S. London, N. I. Schochor, A. G. Gagina, A. I. Kolotilowa, R. M. Kutok, E. A. Markarjan und L. W. Popel**, *Verdauung und Resorption von aus Sojabohnen bereiteten Speisen im menschlichen Organismus*. Im Vergleich zu Fleisch- u. Fischgerichten ergaben Sojagerichte einen Nährwertkoeff. von 88%. (Schr. zentr. biochem. Forsch.-Inst. Nahrungs- u. Genußmittelind. [russ.: Trudy centralnogo nauchnoissledowatelskogo biohimitscheskogo Instituta pischtschewoi i wkuussowoi Promy-schlennosti] 1. 211—33. 1932 [Orig.: russ.; Ausz.: dtsh.].)

SCHÖNFELD.

**N. W. Palladin und L. A. Ssytin**, *Die Gewinnung von technischem Sojaeiweiß („Casein“) und seine Verwendung zur Leimherstellung*. Verss. zur Gewinnung des Caseins aus der „entrahmten“ Sojamilch durch Säurebehandlung u. Unters. der aus dem Casein erhaltenen Klebstoffe. Die beste Caseinausbeute erhält man, wenn man das Sojamehl bei 65° mit W. auszieht. Bei Verwendung von 0,1% ig. NaOH statt W. steigt der Caseingeh. der Milch um 13%. Die Fällung des Caseins aus der Milch wird am zweckmäßigsten mit 4% ig. HCl bei 60° vorgenommen. Der N-Geh. der mit verschiedenen Säuren gefällten Caseine ist nicht gleich. Vorausgehendes Entfetten des Sojamehles mit A. ist ohne Einfluß auf die Caseinausbeute, Entfetten mit Bzn. verändert das

Protein u. erniedrigt die Casein-Ausbeute. — Man erhält um so mehr Casein aus Sojakuchen u. Schrot, je feiner diese vermahlen werden; aus 0,25 mm Korn erhält man viermal soviel Casein wie aus auf 1 mm gemahlenem Mehl. Zur Fällung des Caseins aus den Sojaölkuchen eignet sich am besten eine Temp. von 100°. Das beste Casein liefert ein wss. Auszug von grob vermahlenem Kuchen. Der Soja-Caseinleim liefert beim Kaltleimen unter Druck gute Ergebnisse. (Schr. zentr. biochem. Forsch.-Inst. Nahrungs- u. Genußmittelind. [russ.: Trudy centralnogo nauchno-issledowatelskogo biohimitscheskogo Instituta pischschewoi i wkussowoi Promyschlennosti] 1. 235—64. 1932 [Orig.: russ.; Ausz.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

**Arthur D. Holmes und Francis Tripp**, *Der Einfluß der Zusammensetzung von gelbem Korn auf die Wirksamkeit einer rachitogenen Fütterung*. Vff. weisen auf die Wichtigkeit dauernder analyt. Kontrolle von Gelbkorn, das zu 76% in rachitogenen Futtermitteln enthalten ist, hin, da der Geh. an Ca, P, Protein u. Vitamin A in diesem starken Schwankungen unterliegt. (Cereal Chem. 10. 313—29. Juli 1933.) HAEVECKER.

**G. Frölich und H. Löwe**, *Untersuchungen über den Wert des nach dem Einsäuern gewaschenen Zuckerrübenblattes*. Das Waschen erhöht den Geh. an verdaut. Nährstoffen, so daß dadurch der Robnährstoffverlust ausgeglichen wird. Außerdem bedingt die Verminderung des Sand- u. Schmutzgeh. eine Verbesserung in diätet. Beziehung. Nach der Waschung ist das Futter bald zum Verzehr zu bringen. (Kühn-Arch. 34. 133—48. 1933. Halle/Saale.) GRIMME.

**Hugo Kühl**, *Die Rohfaserbestimmung heller Mehle*. Verss. zur Best. der Rohfaser mit HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CH<sub>3</sub>·COOH verschiedener Konz. ergaben, daß n. HCl am geeignetsten ist. Für sehr rohfaserarme Mehle eignet sich das im BUWA-App. befindliche Hartfilter, für hochgezogene Vermahlungsprodd. können gewöhnliche Filter verwendet werden. (Mühle 70. Nr. 36. Mühlenlabor. 3. 155—60. 7/9. 1933.) HAEVECKER.

**D. W. Steuart**, *Die Bestimmung des Pektins in getrockneten Apfeltrestern*. Koche 5 g Trestler mit 74 ccm W. u. 1 ccm n. HCl 30 Min. unter Konstanthaltung des Vol., sauge ab, wasche mit sd. W. unter Ausdrücken des Tresters mit einem Glasstab, fülle auf 100 ccm auf. Koche den Rückstand wieder mit 5 ccm n. HCl im gleichen Vol. wie zuerst 20 Min., filtriere u. fülle ebenfalls auf 100 ccm auf. Für die dritte Extraktion verwende 25 ccm n. HCl + 50 ccm W., koche 10 Min., filtriere u. fülle wieder auf 100 ccm auf. Nach Mischung der 3 Auszüge gib zu 10 ccm 80 ccm Brennspritus (industrial methylated spirit, 74 O.P.), 9 ccm n. HCl, mische u. rühre; nach 1 Stde. filtriere das Pektin ab, wasche mit 0,1-n. angesäuertem A. u. schließlich mit starkem (strong methylated) Spiritus u. bringe das Pektin nach Trocknen zur Wägung. Ergebnis mal 600 = % Pektin. Verschiedene Proben enthielten in der Trockenmasse 20,7—25,0% Pektin. (Analyst 58. 397—98. Juli 1933. Attleborough, Gaymer's Lab.) GROSZFELD.

**R. G. O'Brien**, *Neuere Analysenfortschritte in Anwendung auf Milcherzeugnisse*. Besprechung neuerer Untersuchungsverf., so der Gefrierpunktsbest. mit dem HORTVET-App., der Sedimentierprobe, Best. von Aschenbestandteilen, Fett, Lactose, Protein, Nachweis von Konservierungsmitteln, Unters. des Quarks, von Kondens- u. Trockenmilch, Malzmilch, Rahm, Butter u. Margarine. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. 304—09. Juni 1933.) GROSZFELD.

**Paul S. Prickett und Norman J. Miller**, *Bakteriologische Analyse von Milchpulver*. Einen genügenden Einblick in die hygien. Beschaffenheit u. Vorgeschichte des Pulvers erhält man durch Best. der allgemeinen Keimzahl, Keimzahl bei 55° (Thermophilenzahl), mkr. Auszählung nach BREED, Schimmelzahl, Sedimentprobe sowie mkr. Feststellung der Art der Trocknung des Pulvers. (Milk Plant Monthly 22. Nr. 8. 24—29 u. 33. Aug. 1933. Mead, JOHNSON & Co.) GROSZFELD.

**A. N. Lebedew und W. W. Alexandrow**, *Vergleichende Untersuchung der Methoden zur Aschen- und Phosphorbestimmung in Sojabohnen*. Für die Aschenbest. wird die übliche Veraschung bei möglichst niedriger Temp. empfohlen. Zur P-Best. ist die LORENZsche Methode am geeignetsten. (Schr. zentr. biochem. Forsch.-Inst. Nahrungs- u. Genußmittelind. [russ.: Trudy centralnogo nauchno-issledowatelskogo biohimitscheskogo Instituta pischschewoi i wkussowoi Promyschlennosti] 1. 265—84. 1932 [Orig.: russ.; Ausz.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

—, *Untersuchung und Bewertung des Sojabohnenschrotes*. Die Untersuchungsverfahren bedürfen einer Korrektur. Die für die Fettbest. im Sojaschrot vorgeschriebene Vortrocknung ist bedenklich, da hierdurch stets zu geringe Werte gefunden werden. Außerdem sollte statt der Bezeichnung Rohfett „Ätherlösliches“ gesagt werden, da mittels Ä. aus Sojaschrot außer Fett große Mengen der Sojalipide gel. werden. Ebenso

fehlt bis heute der Nachweis von Benzinspuren, die bisher summar. mit dem W.-Geh. mitbestimmt wurden. (Mühle 70. 839—40. 17/8. 1933.) HAEVECKER.

**Burk & Braun**, Cottbus, *Radioaktive, zuckerhaltige Nahrungs- und Genußmittel*, gemäß D. R. P. 490 139, gek. durch die Anwendung desselben auf alle zuckerhaltigen, insbesondere solche ohne hohe Temp. herzustellenden *Nahrungs- u. Genußmittel*. (D. R. P. 534 766 Kl. 53f vom 9/10. 1929, ausg. 23/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 490 139; C. 1933. I. 4471.) SCHÜTZ.

**Swift & Co.**, übert. von: **Donald Pomeroy Grettie**, Chicago, *Verfahren zum Stabilisieren von Backfetten*. Schweineschmalz wird mit 5—10% gehärtetem Sesamöl versetzt. (E. P. 395 971 vom 30/1. 1933, ausg. 17/8. 1933. A. Prior. 18/8. 1932.) JÜL.

**Atlantic Coast Fisheries Co.**, New York, *Verfahren zum Kalträuchern von Fischen*, dad. gek., daß die Fische in einer geschlossenen Räucherammer der Einw. von mit Feuchtigkeit gesätt. stagnierenden k. Rauchergasen ausgesetzt werden. (D. R. P. 581 388 Kl. 53c vom 2/5. 1929, ausg. 26/7. 1933. A. Prior. 27/7. 1928.) JÜLICHER.

**Ohio Sanitary Engineering Corp.**, übert. von: **John T. Travers**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Calciumlactat aus Molken*. In Molken wird durch Alkalischemachen eine Fällung erzeugt, die die *Milchsäure* als Ca-Salz enthält, die überstehende Lsg. entfernt, aus dem Nd. mit W. das Lactat herausgewaschen u. aus dieser Lsg. durch Erhöhung der pH das Lactat wieder ausgefällt. Die Fällung der organ. Bestandteile der Molken kann auch in zwei Abschnitten vorgenommen werden. 2 Zeichnungen erläutern die Apparatur. (A. P. 1 850 643 vom 24/10. 1927, ausg. 22/3. 1932.) DONAT.

**Hanseatische Mühlenwerke A.-G.**, Deutschland, *Herstellung von Trockenmilch*. Man versetzt kondensierte *Milch* mit *Lecithin*, dampft ein u. pulverisiert die M. (F. P. 750 440 vom 11/1. 1933, ausg. 10/8. 1933. D. Prior. 12/1. 1932.) SCHÜTZ.

**Cremac Marketing Co. Ltd.**, übert. von: **Laurence Sloane Richards** und **Evan Matthew Richards**, England, *Emulgieren*. Zur Herst. von Emulsionen, z. B. zwischen *Milch* u. *Butter*, werden die zu mischenden Stoffe bei genügend hoher Temp. als Fll. in die Emulgiervorr. eingebracht. Die Emulgierung geht in einem Pumpenzylinder vor sich. Beim Zurückziehen des Stiefels wird ein Teil der Mischung angesaugt u. beim Vortreiben durch eine schraubengangähnliche Öffnung zum Auslaß gedrückt. Die Auslaßöffnung ist so klein gehalten, daß sie als Rückschlagventil wirkt. (A. P. 1 898 894 vom 3/4. 1930, ausg. 21/2. 1933. E. Prior. 4/4. 1929.) HORN.

**Ture Viktor Bergman**, Hålsingborg, und **Hilding Adolf Svedberg**, Åkad, *Verfahren zur Erhöhung der Viscosität von Rahm*. Der Rahm wird zunächst auf ca. 5—6° abgekühlt, nach ca. 2—3 Std. auf ca. 25—35°, zweckmäßig unter Rühren, erwärmt, u. dann wieder tief gekühlt. (E. P. 392 127 vom 6/1. 1933, ausg. 1/6. 1933. Schwed. Prior. 14/1. 1932.) JÜLICHER.

**Rolf H. J. Gaarder**, Oslo, *Konservieren von Käse*. Als Konservierungsmittel verwendet man eine Lsg. von Na-Benzolat in A., mit der der Käse bestrichen oder in die er eingetaucht wird. (N. P. 50 578 vom 29/1. 1930, ausg. 5/12. 1932.) DREWS.

**Curt Rothe**, Deutschland, *Käseartiges Nahrungsmittel*. Man vermischt *pflanzliche Öle* mit *Eigelb*, gegebenenfalls unter Zusatz von *Aromastoffen* u. vermischt die M. innig mit entrahmter *Milch* oder *Molken*, worauf das Prod. in üblicher Weise in *Käse* übergeführt wird. Man kann das Prod. noch mit *Mayonnaise* vermischen. (F. P. 748 835 vom 11/1. 1933, ausg. 10/7. 1933.) SCHÜTZ.

T. M. Morris, Principles of fruit preservation, New York: Van Nostrand 1933. (230 S.) 8°.

5.—

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

**E. Kayser**, *Bastfaserbleichuntersuchungen*. I. Lignin- u. Pentosanbestst. sind auch an Flachsgarnen hinreichend genau durchzuführen. Nach dem I. G.-KORTE-Verf., das ein Halbweiß der Garne unter völliger Entfernung der Schäben erzielen läßt, chlorieren saure Cl-Bäder die in den Garnen enthaltenen Ligninprodd. Alkal. Nachkochen ermöglicht die Entfernung der gebildeten Ligninhalogenverb. ohne Faserschädigung. Die Acidität der sauren Bleichlaugen muß stets ausreichend hoch bemessen werden, damit Oxydationsvorgänge auf das Mindestmaß beschränkt werden. Die nach dem

neuen Verf. gebleichten Garne haben höhere Faserfestigkeit als nach den üblichen oxydativ wirkenden Verff. gebleichte. (Melliands Textilber. 14. 455—58. Sept. 1933. Frankfurt a. M.-Griesheim.) SÜVERN.

**Hubert Kluge**, *Beitrag zur Schlichterei der Leinengarne*. Abweichend von NEUMANN (C. 1933. I. 3383) wird, um der „Einbindungsfähigkeit“ des Kettfadens Rechnung zu tragen, ein Zusatz von weich- u. geschmeidigmachenden Mitteln zur Schlichte für angezeigt gehalten. (Melliands Textilber. 14. 441—42. Sept. 1933. Landshut in Schles.) SÜVERN.

**Gerald Kosche**, *Etwas über das Schrinken*. Das besonders in England ausgeübte Schrinken besteht im wesentlichen in einer Naßbehandlung der nahezu fertig ausgerüsteten Stücke, wodurch die Wollstoffe einen sehr weichen Griff u. voluminösen Charakter erhalten. Die aus den Stoffen gefertigten Kleider gehen bei späterem Naßwerden nicht ein. Verschiedene Ausführungsformen der Naßbehandlung sind geschildert. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 386—87. 27/8. 1933.) SÜVERN.

**Otto Mecheels** und **Georg Stühmer**, *Die Veränderung der Garnnummer bei der Mercerisation*. Durch das Mercerisieren findet eine Nummernerhöhung bis zu 6% statt, der Substanzverlust ist größtenteils auf die Einw. der k. Mercerisierlauge zurückzuführen. Neben der Nummerverfeinerung tritt eine Festigkeitserhöhung ein. Das Maß der Schrumpfung ist nur dann für einen höheren Glanz ausschlaggebend, wenn Garne mit gleichem Rohglanz vorliegen. (Melliands Textilber. 14. 463—64. Sept. 1933.) SÜVERN.

**S. G. Byam**, *Probleme der Imprägnierindustrie*. Nach einer allgemeinen Schilderung der Herst. u. Eigg. gummiimprägnierter Stoffe u. der Entw. der Gummiindustrie bespricht Vf. den synthet. Kautschuk „Du Prene“, seine Herst., Eigg. u. Verwendung als Imprägniermittel. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 358—61. 5/6. 1933.) FRIEDEMANN.

**J. Kliesch**, *Beitrag zur Kenntnis des Dehnungsvorganges des Wollhaares*. Nach Arbeiten von C. KRONACHER u. G. LODEMANN (Z. für Tierzüchtung u. Züchtungsbiologie 21. Heft 3) tritt bei der Dehnung zunächst nur eine Spannung ein, das Mikroskop. Bild ändert sich nicht. Dann folgt eine rasche Ausdehnung der Zellen, die freien Ränder der Cuticulazellen rücken auseinander, die Zellen verlängern sich in der Längsrichtung des Haares. Bei weiterer Dehnung merkt man im Dehnungsapp. deutlich einen verstärkten Widerstand, Mikroskop. Beobachtung u. Filmbild zeigen eine kaum merkbare Zunahme der Zelllängen. Dann erfolgt der Bruch in einer glatten Fläche ohne Ausfaserung. Es findet eine gleichzeitige Dehnung aller fest miteinander verbundenen Zellen statt. (Melliands Textilber. 14. 433—35. Sept. 1933.) SÜVERN.

—, *Bemerkungen über das Bleichen von Bourette-seide*. Die gut gewaschene u. geseifte Bourette wird entweder mit SO<sub>2</sub> gebleicht, oder — besser — mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Das Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bad besetzt man auf 100 l mit 1,5 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1 kg Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; in diesem Bad behandelt man erst 1/2 Stde. k., dann bei 50—60° u. schließlich fast kochend bis zur Erreichung der gewünschten Weiße. (Ind. textile 50. 471—72. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

**H. Franke**, *Erhöhung der Haltbarkeit und Gewichtsvermehrung beim Beschweren von Seide*. Beschwerter Seide läßt sich durch Behandeln mit alkal. reagierenden Stoffen, NH<sub>4</sub>OH, Phosphaten, Boraten oder organ. Basen vor dem Morscherwerden durch Licht- oder Temperatureinflüsse schützen. Das Erschweren mit bas. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lsg., Pb- u. Sn-Salzen ist beschrieben. (Kunstseide 15. 318—19. Sept. 1933.) SÜVERN.

**Christo Nikołow**, *Vergleichende Untersuchungen über mit Lalith, Kreosotöl und Chlorzink konservierte Eisenbahnschwellen*. Lalith ist ein ca. 70% Trichlorphenol-Na enthaltendes Prod. Aus seiner Lsg. nehmen die Holzschwellen etwa 7% Lalith auf. Die Resistenz der mit ZnCl<sub>2</sub> u. mit 0,6, 0,8 u. 1,0% Lalith enthaltenden Kreosotöllsg. imprägnierten Schwellen gegen Coniophora Cercbella verhält sich zueinander wie 1:2, 12:2, 47:2, 50:2, 49. Die Resistenz der Proben gegen Polyporus Vaporarius ergab das Verhältnis 1:3, 37:6, 16:4, 84:7, 91. (Vgl. IWANOWSKI u. Mitarbeiter, C. 1933. I. 867.) (Przemysl Chem. 17. 99—105. Mai 1933.) SCHÖNFELD.

—, *Das Bakelitholz*. Herst. u. Verh. gegen W. u. chem. Einflüsse werden beschrieben. (G. Chimici 27. 11. Jan. 1933.) HELLRIEGEL.

**W. Boyd Campbell**, *Studien der Forest Products Laboratories, die Fabrikation von Holzschliff betreffend*. Schaffung eines standardisierten Freeness-Testers für die besonderen Bedürfnisse der Holzschliffindustrie, verbesserte Methoden zur Herst. von Probenbogen, Klassierung von Zellstoff- u. Holzstofffasern nach der Länge, allgemeine Arbeiten aus dem Gebiete der Cellulosechemie u. Pläne zur besseren Energieausnutzung bei der Schleifarbeit. (Pulp Paper Mag. Canada 34. 504—06. Aug. 1933.) FRIEDEMANN.

**A. E. Parrett**, *Zeitungs-papier aus gekochtem Holz*. Verss. im halbtechn. u. techn. Maßstabe nach dem „Fish-Verfahren“ zur Herst. eines veredelten Holzschliffs, der die Herst. von Zeitungs-papier ohne oder mit geringem Zusatz von Sulfittstoff gestatten sollte. Zur Ausführung wurden 9—9 $\frac{1}{4}$  Klafter Holz von 2 Fuß Durchmesser 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. mit W. von 212° F (100°) „ausgestüßt“, mit k. W. abgeschreckt, kurz evakuiert u. bei 224—226° F mit W. weiterbehandelt, dem pro Charge 3 lbs KOH zugesetzt waren. Der erzielte Schliff war fester, aber schlechter in der Farbe als ungekochter. Der letztere Umstand bewirkte, daß die mögliche Ersparnis an Sulfittstoff nicht hinreichte, um das Verf. wirtschaftlich zu machen. (Pulp Paper Mag. Canada 34. 515—16. 530—32. Aug. 1933.)

FRIEDEMANN.

**Roy L. Davis**, *Ein alkalisches Verfahren zur Erzielung hoher Zellstoffausbeuten aus Espenholz*. Histor. Einleitung über das Natronkochverf., den Chloraufschluß von Holz u. die kombinierten Kochechlorierungsverf. Vf. hat Espenholz sowohl in Autoklaven, als auch in Drehkochern mit verd. Alkalilauge gekocht; die Lauge hatte rund 30 g/l gegen 100 bei n. Kochung. Auf 100 Teile trockenes Holz wurden statt 22—25 nur 16—18 Teile NaOH verwandt. Der bei 100 Pfund Druck je Quadratfuß 5 $\frac{1}{4}$  Stdn. gekochte Stoff wurde ausgewaschen, im Valleyholländer gemahlen, im Chlorinator mit Chlorgas behandelt, alkal. gewaschen u. mit Hypochlorit fertig gebleicht. Der Gesamtchlorverbrauch ist, je nach Arbeitsweise, 19—45%, die Ausbeute 53—56% gegen 45% bei n. Kochung. Verwendung von Kraftlauge (2 NaOH + 1 Na<sub>2</sub>S) gab keinen Vorteil. Die genannten Ausbeuten sind bei kurzer Kochung mit n. Lauge nicht erzielbar. Chem. u. Festigkeitseigg. des mit verd. Lauge erzielten Zellstoffs sind günstiger als bei gewöhnlichem Natronstoff. Die Undurchsichtigkeit des ungemahlene Versuchsstoffs war n., die des gemahlene etwas geringer, doch konnte dies durch erhöhtem Füllstoff-zusatz ausgeglichen werden. Einzelheiten im Original. (Paper Trade J. 97. Nr. 8. 33—46. 24/8. 1933.)

FRIEDEMANN.

**Carl du Rietz**, *Der Austausch von Kationen bei starkem Sulfitzellstoff*. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1931. II. 2676.) Sulfitzellstoff ist eine typ. Acidoide, d. h. er besitzt, obwohl infolge Mol.-Größe u. Faserstruktur unl., eine „lösliche“, aber „verankerte“ Säuregruppe, die nach gewissen Gesetzen Kationen zu binden vermag. Vf. nimmt auf Grund von Neutralisationskurven des Zellstoffs mehrere saure Gruppen an, die den Acidoidcharakter des Sulfitzellstoffs bedingen. 1. Die Sulfonsäuregruppe, stark sauer, nimmt immer quantitativ am Kationenaustausch teil u. ist mit dem Geh. an S annähernd äquivalent. 2. Eine schwächer saure Gruppe (wahrscheinlich Carbonsäure), die erst bei höheren p<sub>H</sub> u. größeren Ionenstärken in Funktion tritt. Nach der Neutralisation verhält sie sich meistens wie die Sulfonsäuregruppe. 3. Nach Neutralisation der 2. Gruppe kann der Zellstoff noch weitere Mengen Alkali neutralisieren, wofür Vf. Phenol- oder andere schwach saure Gruppen verantwortlich macht. — Bei der Behandlung von mit bestimmten Kationen gesätt. Zellstoff mit Salzsgg. ergibt sich, daß die Verteilung der gleichwertigen Ionen im Zellstoff von Änderungen in der absol. Konz. unabhängig ist u. nur durch das gegenseitige Mengenverhältnis bestimmt ist. Dagegen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen ungleichwertigen Ionen bei zunehmender Verd. sehr stark zugunsten der mehrwertigen, d. h. ein mit Na<sup>+</sup> gesätt. Zellstoff tauscht in CuCl<sub>2</sub>-Lsg. Na<sup>+</sup> leicht gegen Cu<sup>2+</sup> aus, aber nicht umgekehrt. Beim Vergleich verschiedener Kationen fällt auf, wie gering die Abweichungen zwischen den Ionen untereinander innerhalb derselben Valenzgruppe sind. Durch Behandlung mit geeigneten Salzsgg. kann man der Asche des Zellstoffs die gewünschte Zus. geben, bzw. sie ganz eliminieren (durch Behandlung mit Säure). — Die Trockenbeständigkeit von Zellstoff ist gering gegen H<sup>+</sup> u. bei Anwesenheit solcher Kationen, deren Lsgg. einen stärkeren Grad von Hydrolyse zeigen. Diese Verhältnisse komplizieren die Ergebnisse der in üblicher Weise ausgeführten p<sub>H</sub>-Bestst. Die p<sub>H</sub>-Werte hängen nicht nur vom Geh. des Zellstoffs an H<sup>+</sup>, sondern auch von der Konz. der umgebenden Lsg. an anderen Kationen ab, die den Wasserstoff verdrängen u. „aktivieren“ können. — Für die zur Best. des Aufschlußgrades des Zellstoffs von KULLGREN vorgeschlagene Säurezahl gibt Vf. folgende vereinfachte Methode an: Die herausgenommene Probe wird mit einer Cu-Salzlsg. rasch behandelt, mit dest. W. gewaschen, in eine KSCN-Lsg. aufgeschlämmt, einige Körnchen KJ zugesetzt u. die Aufschlammung jodometr. mit 0,01-n. Thiosulfat u. Stärke als Indicator titriert. (Svensk kem. Tidskr. 45. 185—95. Aug. 1933. Stockholm, Chem. Techn. Inst.)

DZIENGEL.

**Fritz Ohl**, *Die Herstellung von Acetat-kunstseide auf nassem Wege nach den Prinzipien der Cuprozam-kunstseideherzeugung*. Die Naßherst. der Acetatseide selbst mit

bekanntem Mitteln ist bereits über den Versuchsstand entwickelt u. erscheint durchführbar. (Metallbörse 23. 1167. 1197. 20/9. 1933.) SÜVERN.

**H. Russina**, *Kunstseide und Sauerstoffbleiche*. Bleicht man Viscoseseide mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von Silicaten, so erhält man ein hochwertiges Weiß, das in jeder Beziehung beständig ist. Die Stabilität des Bleichbades ist abhängig von der Alkalität, mit steigender Alkalität ist ein deutlicher Abfall der Trocken- u. Naßfestigkeit festzustellen. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Alkalität ist prakt. in jeder Höhe unbedenklich. (Mh. Seide Kunstseide 38. 370—73. Sept. 1933.) SÜVERN.

**Hintzmann**, *Kann der Fachmann auf moderne Textilhilfsmittel in der Kunstseidenveredlung verzichten?* Die Vorteile der Verwendung von Igepon T bei der Vorappretur, beim Färben u. der Nachappretur gegenüber Seife oder Türkischrotölen werden geschildert. (Mh. Seide Kunstseide 38. 373—75. Sept. 1933.) SÜVERN.

**Chas. E. Mullin**, *Entglänzen synthetischer Garne*. Die für verschiedene Kunstseiden gebräuchlichsten Glanzminderungsmittel sind besprochen. Daß die Glanzherabsetzung durch Luftbläschen verursacht wird, die durch Verflüchtigung geringer Spuren Lösungsm. aus den Fäden sich bilden, wird bezweifelt. (Text. Colorist 55. 443—45. Juli 1933.) SÜVERN.

**W. Taussig**, *Mattkunstseide unter Berücksichtigung der Druckartikel*. Unter prakt. erprobten Verff., die gute Vollmattierung ergeben, ist das Arbeiten mit Phenol u. Marseiller Seife u. mit Opalogen A der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. erwähnt. Für den Druck wird als Verdickungsmittel ein Gemisch von Senegalgummi u. dunkelgebrannter Stärke empfohlen. Auch das Mattieren mit Na-Wolframat u. Ba-Salzen, mit Ferrocyanzink, Serikose u. Pigmenten u. die Erzeugung matter Buntdrucke auch auf vorgefärbter Ware ist geschildert. (Mh. Seide Kunstseide 38. 295—96. 346—48. August 1933.) SÜVERN.

**Fritz Ohl**, *Kunstseidenmattierung und Faserschädigung*. Viscoseseidegarne wurden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. BaCl<sub>2</sub> auch unter Zusatz von Prästabilöl mattiert u. mit Lux-Seifenflockenbrühe gewaschen. Tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse. Beim Arbeiten mit freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist die Faserschädigung am größten. Beim Mattieren mit Na-Stannat u. BaCl<sub>2</sub> ergab sich für den Anfang eine bemerkenswerte Festigkeitserhöhung, später eine geringere Schädigung als bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub>. Ti-Sulfat ergab keine Festigkeitserhöhung, beim Lagern aber eine stärkere Schwächung als bei Na-Stannat. Am stärksten trat die Faserschwächung bei dem im Autoklaven behandelten Material hervor. Färbung des mattierten Materials kann ohne Beeinträchtigung des Matteffekts vorgenommen werden. (Mh. Seide Kunstseide 38. 298—300. 342—46. August 1933.) SÜVERN.

**H. Engel**, *Die Veredlung der Mattkunstseiden*. Für die Vorwäsche u. das Färben wird Zusatz eines Fettalkoholprod. (CFD 1931) empfohlen, geeignete Farbstoffe sind genannt. Das Aktivieren von Cu-Mattseide geschieht zweckmäßig mit Soromin A-Base in essig- oder ameisensaurer Lsg. bei etwa 35—40°. Die Appreturmaschine, System SCHUSTER, Chemnitz, wird empfohlen. (Z. ges. Textilind. 86. 431—32. 23/8. 1933.) SÜVERN.

**W. Brecht** und **O. Imset**, *Prüfung des Elmendorfergerätes, seiner Arbeitsweise und Bedeutung*. Krit. Betrachtungen über das Elmendorfergerät. Es wird vor allem bemängelt, daß nicht die Einreißfestigkeit, sondern die Durchreißfestigkeit eines vorher eingeschnittenen Blattes gemessen wird, ferner, daß, vornehmlich bei schwachen Papieren, erhebliche Meßfehler eintreten, ebenso wie auch beim gleichzeitigen Reißen mehrerer Blätter. Weiterhin zeigen Vff., daß der Elmendorftest nicht immer ein Maß der faserverkürzenden Mahlwrkg. ist. Die obigen Feststellungen werden eingehend physikal. u. mathemat. belegt. Näheres im Original. (Papierfabrikant 31. Sonder-Nr. 46—60. Juli 1933.) FRIEDEMANN.

**H. Suida** und **H. Sadler**, *Über die quantitative Bestimmung des Harzes mit Hilfe der Trübungsmessung und ihre Anwendung bei Leimungsversuchen*. Vff. haben mit dem Zeisschen Stufenphotometer Lsgg. verschiedener Harzleime auf den Grad der Trübung untersucht. Bei genügender Verdünnung kann angenommen werden, daß die Harzseife vollkommen hydrolysiert u. alles Harz als Freiharz vorhanden ist. Vff. fanden nun, daß alle untersuchten Harzleimsorten, einschließlich Delthirnaleim, bei genügender Verdünnung Trübungen gaben, die nur vom Freiharzgeh. abhingen u. so dessen Best. ermöglichen. Bei den anschließenden prakt. Leimungsverss. haben Vff. die Leimaufnahme am Harzgeh. des Abwassers bestimmt u. gefunden, daß dies möglich ist, wenn das Harz noch keine Zeit zum Ausflocken fand. Durch Mahlungsverss. wurde ge-

funden, daß schon nach kurzer Mahlung das Optimum der Harzaufnahme erreicht wird. Als optimale Alaunmenge wurde die gleiche Menge wie das Harz ermittelt; Alaunzugaben über dieses Maß waren wirkungslos. (Papierfabrikant 31. Sonder-Nr. 38—46. Juli 1933.) FRIEDEMANN.

**J. M. Preston**, *Die Prüfung von Kunstseide. Neue Fortschritte. Den älteren Prüfmethoden, Reißfestigkeit, Dehnung u. Cu-Zahl, treten jetzt die Ermittlung der Viskosität in CuO-Ammoniak, das Röntgenbild, die mkr. Unters. u. die Probeaufscheidung (z. B. mit Sky Blue FF) zur Seite.* (Silk J. Rayon Wld. 10. Nr. 110. 23—24. 20/7. 1933.) FRIEDEMANN.

**Heinrich Lotze**, *Chemische Reaktionen der Viscose.* Die Rk. mit Schwermetallsalzen, JCH<sub>3</sub> u. mit Monochloressigsäure, sowie die Bldg. von Cellulosexanthoaryliden u. Cellulosethiourethanen ist geschildert. (Kunstseide 15. 266—68. Aug. 1933.) SÜVERN.

**William Nagel und Hans Landmark**, Oslo, *Imprägnierungsflüssigkeit für Holz.* Diese besteht aus einer Lsg. von als Desinfektionsmittel wirkenden organ. Metallsalzen, vorzugsweise Metallseifen, in organ. flüchtigen Lösungsm. In der Fl. sind in W. unl. feste Stoffe gel., die nach der Verdampfung des Lösungsm. zusammen mit den Metallsalzen in den Poren des Holzes zurückbleiben u. seine Hygroskopizität herabsetzen. — In der Imprägnierungsfl. sind z. B. Stoffe, wie Wachs, Paraffin, Ozokerit, Harz, Asphalt, für sich oder im Gemisch gel. Die Imprägnierungsfl. kann auch Stoffe enthalten, die gleichfalls im Holz zurückbleiben u. beim eventuellen Anzünden desselben auf die Flamme erstreckend wirkende Gase oder Dämpfe abgeben, z. B. S o. dgl. — In 100 kg Petroleumdestillat löst man 20 kg naphthensaures Cu u. in dieser Lsg. weitere 4 kg Wachs u. 2 kg Harz. (N. P. 50 377 vom 30/5. 1930, ausg. 21/3. 1932.) DREWS.

**William Nagel**, Oslo, *Imprägnierungsflüssigkeit für Holz, Segeltuch o. dgl. unter Verwendung von Cu-Seifen in organ. Lösungsm., dad. gek., daß das Lösungsm. aus schweren Bzll. mit einem Zusatz von wenigstens 15% CCl<sub>4</sub> besteht.* Gegebenenfalls kann noch ein vulkanisiertes trocknendes Öl zugegeben werden. (N. P. 50 481 vom 8/5. 1929, ausg. 4/4. 1932.) DREWS.

**Druckerei und Kartonnagen vorm. Gebr. Obpacher A.-G.**, München, übert. von: **Osakehtiö Sarso**, Finnland, *Abziehverfahren.* Die Zwischenschicht aus hochviscoser Dinitrocellulose wird statt auf die Holzunterlage auf das Abziehpapier bzw. auf beide, u. zwar durch Aufdrucken, aufgebracht. (E. P. 392 506 vom 23/3. 1931, Auszug veröff. 15/6. 1933. D. Prior. 26/11. 1930. Zus. zu E. P. 385 929; G. 1933. I. 3651.) BRAUNS.

**Harald Mikael Korpi**, Helsingfors, *Entrinden von zur Papiergewinnung bestimmtem Holz.* Das Holz wird in einer Trommel o. dgl. mit W.-Dampf unter Druck behandelt. Beim Abschluß des Prozesses wird der Druck stufenweise bis auf atmosphär. Druck gesenkt. Gegebenenfalls kann man nach der Drucksenkung noch Vakuum einwirken lassen. (N. P. 50 379 vom 20/1. 1931, ausg. 21/3. 1932.) DREWS.

**Eduard v. Asten**, Hauset, Belgien, *Trockenfalz für Pappen- und Papiermaschinen,* bestehend aus einem Textilgewebe, das in an sich bekannter Weise mit Gummilsgg. derart getränkt ist, daß alle oder ein Teil der Faser- u. Fadenporen, jedoch nicht die Gewebeporen, geschlossen sind. Vgl. D. R. P. 560748; C. 1932. II. 3327. (D. R. P. 582 911 Kl. 55d vom 1/5. 1932, ausg. 25/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, Berlin, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papier.* Zellstoff, der in einer Hammer- oder Kegelmühle pulverisiert worden ist, wird mit einer in W. l. Seife versetzt u. das erhaltene Prod. wird gewöhnlichem Papierstoff, z. B. im Holländer zu 50%, zugesetzt. An Stelle von Seife als hydrophilem Koll. kann auch Leim oder Casein zugesetzt werden. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. von Pergamypapier. Es können aber auch Pigmente u. Füllstoffe, wie BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ton oder Talk, zugesetzt werden. Das Papier besitzt einen geringen Glanz u. eine hohe Geschmeidigkeit. (A. P. 1 910 406 vom 24/5. 1930, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Soc. An. Papeteries Navarre**, Lyons, Frankreich, *Herstellung von wasserdichtem Papier.* Die Papierbahn wird durch ein Viscosebad u. anschließend durch ein Koagulationsbad u. Fällbad geleitet. Als Koagulationsmittel dient eine neutrale Salzlsg., u. zum Füllen wird eine Mineralsäure benutzt. (Zeichnung.) (E. P. 395 197 vom 22/9. 1932, ausg. 3/8. 1933. F. Prior. 22/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**United States Gypsum Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Carroll E. Carpenter**, Western Springs, Ill., *Herstellung von starker Isolierpappe, insbesondere für Wand-*

bekleidungen, unter Verwendung von Holzschliff, der aus kurzfasrigem Hartholz, wie Eiche, Ruster, Ahorn, Birke, Buche, u. aus langfasrigem Weichholz, wie Zypresse, Weide oder Baumwollpflanzen, hergestellt worden ist. Die Harthölzer werden vor dem Schleifen mit gewöhnlichem W. oder mit einer schwach alkal. oder sauren Fl. gekocht. (A. P. 1 920 496 vom 23/8. 1928, ausg. 1/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Ernst Täuber**, Potsdam, *Verfahren zur Herstellung von aluminierter Dachpappe* durch Aufstreuen eines Gemenges aus körnigem Material u. Aluminiumpulver auf eine mit Teer oder Bitumen überzogene Pappe, dad. gek., daß man das Gemenge von körnigem Material u. Aluminiumpulver vor dem Aufbringen auf die Unterlage mit geringen Mengen netzender Fl. durchmischt. (D. R. P. 582 388 Kl. 8l vom 22/5. 1931, ausg. 14/8. 1933.) BEIERSDORF.

**Fidelity Trust Co.**, Portland, Maine, übert. von: **Walter H. Randall**, Waterville, Maine, *Herstellung von Zellstoffbrei* für geformte Gegenstände, die unter Anwendung einer Saugform hergestellt werden, wobei verhindert wird, daß sich die Poren der Saugform mit dem Stoffbindemittel verstopfen. Der Faserstoff u. das Bindemittel, z. B. Kolophonium, Wachs, Paraffin usw. werden durch Walzen, Reiben usw. in trockenem Zustande innig gemischt u. dann mit W. im Holländer oder im Jordan zu einem Stoffbrei verarbeitet, der zur Herst. der Formstücke benützt wird. (A. P. 1 918 781 vom 24/6. 1929, ausg. 18/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Bleichen von vegetabilischen Faserstoffen, insbesondere von Holzzellstoff*. Zu A. P. 1 887 412; C. 1933. I. 532 ist nachzutragen, daß die Temp. der Bleichlg. mit steigender Konz. abnimmt. Die Bleichlg. mit der geringsten Konz. soll also die höchste Temp. aufweisen, ca. 25—35°. Die Temp. der konzentrierteren Lsg. liegt bei ca. 15—25°. Die Dauer des Bleichvorganges läßt sich auf diese Weise beträchtlich verkürzen. (N. P. 50 492 vom 24/3. 1930, ausg. 4/4. 1932.) DREWS.

**Brown Co.**, Berlin, New Hampshire, übert. von: **Milton O. Schur** und **Benjamin G. Hoos**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Vorbehandlung von Cellulose für die Nitrirung*. Zellstoff, insbesondere gebleichter Holzzellstoff mit einem hohen  $\alpha$ -Cellulosegeh., z. B. 95%ig, wird in einer 18—20%ig. Sodalslg. einem Mercerisationsprozeß bei 18—20° unterzogen, dann alkalifrei gewaschen u. auf einen Fasergeh. von 25—75% entwässert. Die Fasern werden darauf geschnitzelt, weiter getrocknet, noch einmal fein geschnitzelt u. schließlich zu Ende getrocknet. Das Prod. läßt sich in üblicher Weise wie beste Baumwollfaser nitriren. Dazu eine graph. Darst. des Einflusses des Schnitzelns auf die Fähigkeit der Faser zur Säureaufnahme u. auf die Ausbeute an Nitrocellulose. (A. P. 1 919 962 vom 20/2. 1930, ausg. 25/7. 1933.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Lock**, Dormagen a. Rh., *Herstellung von Nitroacetylcellulose*. Cellulose wird bei 50—100° mit Essigsäure u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von 0,2—1%  $H_2SO_4$  (ber. auf das Gew. der Cellulose) u. von Harnstoffnitrat behandelt. (Can. P. 302 804 vom 13/9. 1929, ausg. 5/8. 1930.) EBEN.

**George Ernest Collins**, Didsbury, Manchester, **Gilbert Thomas Morgan** und **David Doig Pratt**, Teddington, Middlesex, *Behandlung von Cellulosefasern mit Alkalilaugen*. Um die Netzfähigkeit von Alkalilaugen zu erhöhen, setzt man ihnen phenolhaltige, zwischen 205 u. 290°, vorzugsweise zwischen 225 u. 235°, sd. Teerfraktionen zu, die man z. B. aus Urteer oder Teeren, die bei der Verschmelzung von Kohle in Vertikalretorten anfallen, gewinnt. (E. P. 390 824 vom 10/10. 1931, ausg. 11/5. 1933.) BEIERSDORF.

**Julius Kantorowicz**, Breslau, *Herstellung von feuchtigkeitsbeständigen cellulosehaltigen Material*. Man erhält ein feuchtigkeitsbeständiges u. trotzdem poröses Material, wenn man als Grundstoff Cellulosefasern nimmt, die auf bekannte Weise einem Pergamentierungsprozeß (z. B. durch Behandlung mittels  $H_2SO_4$  oder  $ZnCl_2$ ) unterworfen wurden u. diese mit nicht behandelten rohen Cellulosefasern etwa im Verhältnis 4:1 mischt. Die Mischung wird in bekannter Weise zu Papier, Pappe, Kunstholz usw. verarbeitet. (E. P. 391 153 vom 8/9. 1931, ausg. 18/5. 1933. D. Prior. 20/9. 1930.) BEIERSDORF.

**British Celanese Ltd.**, London, **William Alexander Dickie** und **Frank Brentnall Hill**, Spondon, *Behandlung von Textilmaterialien aus organ. Cellulosederivaten*. Um den F. der Textilmaterialien zu erhöhen, verleibt man ihnen eine Halogenverb. einer flüchtigen Base, z. B.  $NH_4Br$ , u. ein Borat oder Phosphat einer flüchtigen Base, z. B.  $(NH_4)_3PO_4$ , ein u. beschwert mit hierfür bekannten Mitteln, z. B. Zinnphosphat

oder -silicat. Eine gleichzeitige teilweise Verseifung des Celluloseesters hat sich als zweckmäßig erwiesen. (E. P. 391 105 vom 17/9. 1931, ausg. 18/5. 1933.) BEIERSDORF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Behandlung von Fäden, Garnen, Filmen u. dgl. aus Celluloseestern oder -äthern.* Um den genannten Kunststoffen eine größere Geschmeidigkeit zu verleihen, verleiht man ihnen *anorgan.* oder *organ.* Stoffe ein, die in dem betreffenden Cellulosederiv. unl. sind, u. zwar in so geringer Menge, daß der Glanz des Cellulosederiv. dadurch nicht wesentlich verändert wird. Die betreffenden Stoffe kommen in sehr feiner Verteilung, z. B. in Form einer Dispersion in W., Aceton o. dgl. zur Anwendung. Man kann sie bereits der Spinnlsg. zusetzen oder dem fertigen Gebilde einverleiben; in letzterem Falle läßt man gleichzeitig ein Quellmittel einwirken. Als einzuverleibende Stoffe sind z. B.  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $ZnO$ , *Diacetylbenzidin*, *Dibenzoylbenzidin*, *Anthrachinon*, *Anthracen* usw. geeignet. (E. P. 378 228 vom 11/9. 1931, ausg. 1/9. 1932. A. Prior. 11/9. 1930.) BEIERSDORF.

**Bleachers' Association Ltd.**, Manchester, und **George Donald Sutton**, Southport (Lancaster), *Behandlung von Acetatseide.* Um nach dem Trockenspinntverf. hergestellte Acetatseide gegen Mattwerden zu schützen, behandelt man sie mit verd. *Essigsäure* unter solchen Bedingungen, daß eine Quellung der Fasern nicht eintritt, u. entfernt dann die Säure durch Waschen. An Stelle von Essigsäure kann man auch verd. *Ameisensäure*, *Propionsäure*, *Salzsäure*, *Salpetersäure* oder *Chloressigsäure* verwenden. Will man derartig behandelte Seide wieder für Mattierung empfänglich machen, läßt man verd. *Bernsteinsäure*, *Milchsäure* oder  $H_2SO_4$  auf sie einwirken u. wäscht dann aus. (E. P. 395 722 vom 21/12. 1931, ausg. 17/8. 1933.) BEIERSDORF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Behandlung von Samtgeweben mit einem Gehalt an Kunstseidenfäden.* Um Samtgeweben mit Fäden aus Cellulosederiv. eine größere Haltbarkeit zu verleihen, behandelt man sie mit Stoffen, welche eine lösende oder quellende u. somit weichmachende Wrkg. auf das betreffende Cellulosederiv. ausüben u. läßt das so behandelte Gewebe dann wieder erhärten, gegebenenfalls unter Anwendung von Hitze u. Druck. Geeignete Behandlungsmittel sind z. B. *Aceton*, *Diaceton*, *A.*, *Cyclohexanon*, *Essigsäure*, *Athyllactat*, *Triacetin*, *Triphenylphosphat* usw., die mit Nichtlösern, wie W. oder Benzol entsprechend verd. werden können. (E. P. 381 964 vom 16/7. 1931, ausg. 10/11. 1932. A. Prior. 16/7. 1930.) BEIERSDORF.

**Michael Bruck**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schriftzügen, Schutzmarken und ähnlichen Zeichen auf glasklarem oder undurchsichtigem, farblosem oder gefärbtem Untergrund aus Celluloseestern oder -äthern u. anderen Celluloseverbb.*, dad. gek., daß man diese Substanzen auf an sich bekannten Gelatineuntergüßmassen sich verfestigen läßt, die mechan. oder photochem. mit so flacher Musterung versehen sind, daß die Muster durch Lichtbrechungs- oder Lichtbeugungserscheinungen auf glasartigem, spiegelndem Untergrund (oder umgekehrt) zum Vorschein kommen. — Man gießt eine Nitrocelluloselg. beispielsweise auf eine mit derartigen Zeichen versehene Gelatinemasse. Nach dem Erstarren hebt man die entstandene Folie, die die Muster der Unterlage trägt, ab. (D. R. P. 582 912 Kl. 75b vom 20/12. 1931, ausg. 25/8. 1933.) BRAUNS.

**Soc. La Cellophane**, Frankreich, *Verfahren zum Überziehen von Folien aus Cellulosehydrat, Celluloseestern und -äthern.* Die Folien werden durch eine Lsg. eines organ. Koll., z. B. Albumin, Casein, Gelatine gezogen u. dann mit Formaldehyd gehärtet. Beispiel 1: Blutsalbumin 0,35%, Glycerin 4%, Formalin 0,4%, W. 95,25%. (F. P. 748 764 vom 9/1. 1933, ausg. 8/7. 1933. A. Prior. 7/7. 1932.) BRAUNS.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

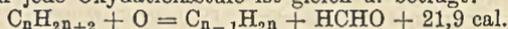
**D. J. W. Kreulen**, *Über die Neigung von Steinkohlen zur Selbstentzündung.* XII. (XI. vgl. C. 1933. I. 3833.) Allgemeine Beschreibung u. Ergebnisse von Immediatanalysen u. Heizwertbest. von Tandjoeng-Enim Steinkohlen der Flöze A u. C. (Chem. Weekbl. 30. 387—91. 3/6. 1933. Rotterdam.) SCHUSTER.

**D. J. W. Kreulen**, *Über die Neigung von Steinkohlen zur Selbstentzündung.* XIII. (XII. vgl. vorst. Ref.) Mit 7 bzw. 16 verschiedenen Proben, unter denen sich alle Umwandlungsstufen vom Lignit bis zum natürlichen Koks finden, wurden Schwelanalysen nach FISCHER u. SCHRADER, Elementaranalysen u. Treibdruckbest. im App. nach KOPPERS ausgeführt. Zusammenstellung der die einzelnen Stufen erkennenlassenden Ergebnisse. (Chem. Weekbl. 30. 504—07. 8/7. 1933. Rotterdam.) SCHUSTER.

**D. J. W. Kreulen**, *Über die Neigung von Steinkohlen zur Selbstentzündung*. XIV. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Nach einer Übersicht der verschiedenen Verff. zur Best. des Erweichungsverh. u. Entgasungsverlaufs von Kohlen werden eine Penetrometer- u. eine Tiegelentgasungsmethode (bis 950°) beschrieben sowie die damit erzielten Ergebnisse an 23 verschiedenen Proben aus den Flözen A u. C der Tandjoeng-Enim Steinkohle mitgeteilt u. krit. besprochen. (Chem. Weckbl. 30. 582—86. 2/9. 1933. Rotterdam.)

SCHUSTER.

**Minoru Akita**, *Über die Verbrennung von leichten Kohlenwasserstoffen bei konstantem Volumen*. In Anlehnung an LEWIS (C. 1927. II. 2142) wurde die Oxydation von n-Paraffin-KW-stoffen, Alkoholen u. Bzl. u. Cyclohexan bei konstantem Vol. untersucht. Die aliphat. KW-stoffe u. Alkohole weisen Zündtemp. auf, die mit steigender Kohlenstoffzahl fallen. Die Oxydation erfolgt stufenweise u. zwar wurden soviele Stufen gefunden, wie Kohlenstoffatome vorhanden sind. — Die cycl. KW-stoffe wiesen keine Stufen auf. — Aus der Lage der Zwischenstufen ergab sich, daß die KW-stoffe in einander analoger Weise abgebaut werden. Aus dem Vergleich der Rk.-Temp. von Alkoholen u. KW-stoffen wird gefolgert, daß bei der Oxydation der Alkohole durch Abspaltung von 1 Mol. Formaldehyd intermediär n-Paraffine gebildet werden. Die Rk.-Wärme für jede Oxydationsstufe ist gleich u. beträgt:



Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme steigt mit steigender Kohlenstoffzahl, dagegen fällt die Verbrennungsgeschwindigkeit. Die Klopfestigkeit der KW-stoffe steigt mit langsamerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme u. größerer Verbrennungsgeschwindigkeit, also mit höheren Rk.-Temp. Diese Folgerung ist jedoch nicht auf Gemische von KW-stoffen verschiedener Verbindungsklassen, z. B. Benzin, anwendbar. Die Wrkg. der Antiklopfmittel beruht auf der erhöhenden Wrkg. auf die Rk.-Temp. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 436B. Juli 1933. Scientific Research a. Experimental Branch. Naval Field Depot. Imp. Japan. Navy [Orig.: engl.]) J. SCHM.

**K. Bunte, H. Brückner und H. G. Simpson**, *Die Adsorption von Pyridindampf durch Kohle*. Verschiedene gepulverte Steinkohlen u. Gefügebestandteile von solchen wurden bei 105° getrocknet, gewogen u. im Exsiccator über reinem Pyridin bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme entsprach der Menge des gesamten adsorbierten Pyridins. Mit einer Ausnahme ging die prozentuale Adsorptionsmenge dem Geh. an flüchtigen Bestandteilen u. den durch Pyridin extrahierbaren Anteilen parallel. Die in 24 Stdn. adsorbierten Pyridinmengen zeigten in groben Zügen die gleiche Abhängigkeit wie die adsorbierten Gesamt mengen. (Fuel Sci. Pract. 12. 268 bis 270. Aug. 1933. Karlsruhe i. B.)

SCHUSTER.

**B. Neumann und L. Kremser**, *Verhalten der petrographischen Einzelbestandteile oberschlesischer Steinkohlen bei Verkokung, Schwelung und Extraktion*. (Vgl. C. 1933. II. 2080.) Nach Beschreibung der Arbeitsweisen werden die Vers.-Ergebnisse zusammengestellt u. mit anderen krit. verglichen. Außer der Hochtemp.-Verkokung (Methode VÖLKER), Schwelung u. Extraktion (Methode COCKRAM u. WHEELER) wurde noch der Einfluß der verschiedenen Bitumenarten auf die Koks bldg. untersucht, wobei sich zeigte, daß die Restkohle u. nicht das Bitumen die Verkokungsfähigkeit bestimmt. Feststellung der Erweichungspunkte nach DAMM. Zu den Verss. dienten Faser-, Matt- u. Glanzkohlen aus den Hohenzollerngrubeflözen Heinitz, Schuckmann u. Pochhammer. (Glückauf 69. 813—20. 9/9. 1933. Breslau.)

SCHUSTER.

**H. H. Koppers**, *Jüngste Entwicklung in der Kokereipraxis*. Moderne Ofenkonstruktion. H<sub>2</sub>S-Entfernung aus dem Koksofengas nach neuen Verff. mit besonderer Berücksichtigung des Thyloxprozesses. Bzl.-Auswaschung mit gleichzeitiger Naphthalin-entfernung. (J. Fuel Soc. Japan 12. 100—107. Aug. 1933 [Original: japan. Auszug: engl.])

SCHUSTER.

**W. J. Müller und E. Jandl**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Koks von den Herstellungsbedingungen*. I. Mischkohle, wie sie im Wiener Gaswerk benutzt wird, wurde im elektr. Ofen bis zu Endtemp. zwischen 700 u. 1100° u. Überstandszeiten zwischen 1 u. 16 Stdn. entgast, um Modellkoks zu erhalten. Ein Teil der Proben wurde mit einer Geschwindigkeit von 100°/10 Min. erhitzt (Langsamkoks), der andere nach Art des Großbetriebs in die bereits auf der Endtemp. befindliche Retorte eingebracht (Schnellkoks). Die von allen Modellkoks nach der Methode der Vf. (vgl. C. 1931. II. 1091.) ermittelte Red.-Fähigkeit sinkt mit der Höhe der Verkokungsendtemp. u. der Überstandszeit. Die Red.-Fähigkeit der Langsamkoks war größer als die der entsprechenden Schnellkoks, was auch die Unterschiede in der

Red.-Fähigkeit industrieller Koks von Blumenkohl- u. Teernachte erklart. Vergleich der Ergebnisse mit denen verschiedener Industriekoks. (Brennstoff-Chem. 14. 341—47. 15/9. 1933. Wien.)

SCHUSTER.

**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*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 2349.) Da sich durch die biolog. Entgiftung von Leuchtgas dessen brenntech. Eig. vollständig ändern, wurde folgende Kombination gewählt: Konvertierung von Kohlendgas mit W.-Dampf über einen Fe-Cr-Katalysator, biol. Umsetzung eines Teils des konvertierten Gases u. Vermischen des biol. umgewandelten Gases mit dem nicht umgewandelten Rest. Auf diese Weise konnte sowohl aus Koksofengas (mit 5,8% CO) wie auch aus Leuchtgas (mit 14,8% CO) ein Endgas mit 0,4% CO erzeugt werden. Das Gas aus Koksofengas hatte eine Verbrennungswärme von 4348 kcal/cbm u. eine D. von 0,431; das Leuchtgas lieferte ein Endgas mit einer Verbrennungswärme von 3910 kcal/cbm u. einer D. von 0,455. Da man bei dieser Kombination nicht das gesamte Gas über den Faulschwamm zu leiten hat, konnte die Entgiftungsleistung, bezogen auf das gemischte Endgas, auf täglich 400 Volumen je Volumen Faulschwamm gesteigert werden. — Um aus Wassergas mit Hilfe der biol. Umsetzung zu einem Leuchtgas zu gelangen, wurde die gleiche Kombination eingeschlagen. Es war zwar möglich, ein Endgas mit einer Verbrennungswärme von 4100 kcal/cbm u. einer D. von 0,491 herzustellen, jedoch war es nicht ungiftig, sondern enthielt 8,2% CO. Die Ausbeute betrug 53% des Wassergases. Vor der biol. Umsetzung mußte ein Teil des Gases von CO<sub>2</sub> befreit werden. Der Aufwand an Faulschwamm betrug im günstigsten Fall etwa 1 Vol. für 50 Voll. Wassergas im Tag. Die beschriebenen Kombinationsmethoden lassen sich auf jedes techn. CO-H<sub>2</sub>-Gemisch anwenden, um ein Leuchtgas zu bekommen. Die beschriebenen Umsetzungen haben vor den rein katalyt. Methoden (Methanbildg. über Ni-Kontakt) den Vorteil, daß die angewendeten Rk.-Körper gegen organ. S-Verbb. nicht empfindlich sind. (Brennstoff-Chem. 14. 328—33. 1/9. 1933. Mülheim/Ruhr.)

SCHUSTER.

**Otto Hubmann**, *Erzeugung von wasserstoffreichem Gas für Städteversorgung und Synthese*. (Vgl. KLINGER, C. 1933. I. 163.) Mitteilung u. Besprechung der Ergebnisse von Klein- u. Betriebsverss. über die Vergasung von Braunkohle mit Sauerstoff u. W.-Dampf bei Drucken von etwa 10 at, bzw. 15—30 at; in letzterem Fall erhöht sich der Heizwert durch synthet. entstandenes Methan so weit, daß er für die Versorgung der Städte ausreicht. (Mitt. Arbeitsbereich Metallges. Frankfurt/M. 1933. Nr. 8. 10—16. Aug. Frankfurt a. M.)

SCHUSTER.

**A. Pignot**, *Die Gumbildung und die Verdichtung von Stadtgas*. Beobachtung der Gum-Bldg. bei der Hochdruckverdichtung von Flaschengas. Einfluß der Gums-substanzen auf das Flaschenmaterial. Kompressorschmierung. (J. Usines Gaz 57. 414—17. 20/8. 1933.)

SCHUSTER.

**K. Bunte, H. Brückner und W. Ludewig**, *Die Explosionskatastrophe von Neunkirchen. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Betriebssicherheit der Gasbehälter*. (8 Abbildungen, 5 Tabellen.) (Chem. Fabrik 6. 383—88. 13/9. 1933. Gasinst. d. D. V. G. W. an der Techn. Hochsch. Karlsruhe.)

PANGRITZ.

**G. Müller und W. Herbert**, *Fortschritte der Benzolgewinnung aus Leicht- und Kokerigas mit der Aktivkohle „Benzorbon“*. (Vgl. ENGELHARDT u. RÜPING, C. 1933. II. 964.) Nach allgemeinen Ausführungen über die Bedeutung der Bzl.-Gewinnung für den Gaswerksbetrieb wird die Aktivkohle „Benzorbon“ beschrieben. Besprechung verschiedener Aktivkohleanlagen u. der damit erzielten Ergebnisse. Abscheidung von Gasverunreinigungen durch die Aktivkohle (Naphthalin, ungesätt. KW-stoffe, organ. Schwefel, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Blausäure, Stickoxyde). (Mitt. Arbeitsbereich Metallges. Frankfurt/M. 1933. Nr. 8. 17—25. Aug. Frankfurt a. M.)

SCHUSTER.

**A. Spilker**, *Die Entwicklung der Steinkohlenteerindustrie von ihren Anfängen bis zur Jetztzeit*. Verwendungszwecke des Steinkohlenteers. Dest.-Anlagen. Dest.-Erzeugnisse. (Chem. Fabrik 6. 357—65. 30/8. 1933. Duisburg-Meiderich.)

SCHUSTER.

**Franz Waclaw**, *Die Verschwelung des württembergischen Ölschiefers*. Beschreibung der Arbeitsweise des von der Fa. THYSSEN (Mühlheim) in den JENA ÖLSCHIEFERWERKEN in Holzheim erbauten Drehofen zum Verschweln von Ölschiefer. Die bei der Schwelung erhaltenen Öle sind dunkelbraune, unangenehm riechende Fil. mit großen Geh. an ungesätt. KW-stoffen. Auch die Benzine enthalten viele ungesätt. Verbb. Daneben befinden sich in den Ölen noch Phenole u. geringe Mengen Aromaten. Wegen des hohen Geh. an ungesätt. Verbb. konnte bisher keine techn. Verwendung

für die fl. Schwelprodd. gefunden werden. Durch Behandlung mit konz. oder besser rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden ichthyolähnliche Präparate erhalten. Durch Behandlung der Öle in der Kälte mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man salbenartige Prodd. (Petroleum 29. Nr. 32. 4—7. 16/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

G. W. Jones und R. E. Kennedy, *Entzündungsgrenzen von Naturgasen.* (Vgl. C. 1933. II. 1814 u. 2217.) (Natural Gas 14. Nr. 8. 3—9. 11. Aug. 1933.) J. SCHMIDT.

J. Brocart, *Butan und seine Verwendungsmöglichkeiten.* (Monit. Produits chim. 15. Nr. 174. 3—7. 15/9. 1933. — C. 1933. II. 2217.) SCHUSTER.

F. E. C. Scheffer, *Über die Stabilität von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und CO bei tiefen Temperaturen.* Vortrag über die Arbeiten mit DOKKUM u. AL (C. 1927. I. 682), G. MEYER (C. 1927. I. 1564), MULDER (C. 1931. I. 2090) u. HORSTMANN (C. 1932. II. 3751). Neue Verss. mit HORSTMANN über das Verh. von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> über Ni in Ggw. von H<sub>2</sub> ergaben bei 320° völligen Umsatz von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu CH<sub>4</sub>, falls H<sub>2</sub> im Überschuß vorhanden ist. Bei Überschuß von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> wird aller H<sub>2</sub> verbraucht u. es findet weiterer Umsatz von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> statt nach: 2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + xNi → Ni<sub>x</sub>C + 3 CH<sub>4</sub>. (Bull. Soc. chim. Belgique 42. 251—68. Mai—Juni 1933. Delft.) J. SCHMIDT.

V. C. Illing, *Das Wandern von Öl und Naturgasen.* (J. Instn. Petrol. Technologists 19. 229—74. April 1933. — C. 1933. I. 3264.) K. O. MÜLLER.

Frederick G. Tickell, O. E. Mechem und R. C. McCurdy, *Untersuchungen über die Porosität und Durchlässigkeit von Gestein.* (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 103. Petrol. Develop. Technol. Petrol. Divis. 250—60. 1933.) K. O. MÜLLER.

C. J. Coberly, Huntington Park und A. B. Stevens, *Die Entwicklung des Wasserstoffporosimeters.* Vff. besprechen an Hand von Abbildungen die genaue Arbeitsweise eines Wasserstoffporosimeters, womit sie das Zwischenraumvol. prozentual auf das gesamte Gesteinvol. bestimmen können. Die wirksame Porosität gegenüber der absol. Porosität entspricht dem Zwischenraumvolumen, das mit genügend großen Durchgängen in Verb. steht, um Eintritt oder Austritt von Gas oder Öl zu gestatten u. wird ebenfalls prozentual auf das gesamte Gesteinvol. ausgedrückt. Aus den Verss. schließen Vff., daß der Wasserstoffporosimeter ein Werkzeug zur Schnellbest. der wirksamen u. absol. Porosität von Ölsanden darstellt, u. daß die erhaltenen Resultate für den prakt. Gebrauch genügende Genauigkeit aufweisen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 103. Petrol. Develop. Technol. Petrol. Divis. 261—69. 1933.) K. O. MÜLLER.

Edward W. Washburn, *Die Fraktionierung von Erdöl in seine Kohlenwasserstoffbestandteile.* Vff. gibt einen Fortschrittsbericht über die von dem BUREAU OF STANDARDS seit 1926 ausgeführten Verss., durch Dest. ein Rohöl des South Ponca Field, Kay County, Oklahoma, in seine KW-stoffbestandteile zu zerlegen. Die angewendeten Dest.- u. chem. u. physikal. Trennungsmethoden, wie Trennung durch selektives Lösungsm. im Gegenstrom, Auskrystallisieren, Nitrierung, Sulfonierung, werden geschildert u. die bisher erhaltenen u. identifizierten reinen KW-stoffe sind tabellar. wiedergegeben. Literaturzusammenstellung. (Ind. Engng. Chem. 25. 891—94. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

K. M. Watson und E. F. Nelson, *Verbesserungen zur Annäherung der kritischen und thermischen Eigenschaften von Erdölfractionen.* Vff. führen 2 neue Begriffe für die Wechselbeziehungen der physikal. Eigg. von Erdölen untereinander ein. Der molare Durchschnittssiedepunkt wird benutzt, um die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Ausgangsöl festzulegen. Vff. geben ein Diagramm an, mit dessen Hilfe man aus der ENGLER-Dest. diesen Wert bestimmen kann. Schwankungen der physikal. Eigg. durch Änderung des Charakters des Ausgangsöls werden quantitativ durch den Charakterisierungsfaktor erfaßt, der definiert ist als das Verhältnis der Kubikwurzel des molaren Durchschnitts-Kp. in RANKINE-Graden zum spezif. Gewicht. Dieser Faktor variiert zwischen 12,5 für rein paraffinbas. Fractionen u. 10,0 für Spaltprodd. mit hohem Aromatengeh. Auf dieser neuen Basis geben Vff. Methoden an, um Mol.-Gew., krit. Temp. u. Druck, spezif. Wärme von Fl. u. Dämpfen, Verdampfungswärme bei Atmosphärendruck, die Veränderung der Verdampfungswärme mit dem Druck, sowie die Veränderung der Gesamtwärme mit dem Druck für Ausgangsöle verschiedener Eigg. u. verschiedenen Siedeverh. einander anzugleichen. Die einzigen erforderlichen experimentellen Werte sind die ENGLER-Dest. u. das spezif. Gewicht. Hingegen lassen sich diese Beziehungen nicht mit Genauigkeit bei solchen KW-stoffen anwenden, die eine chem. Veränderung während der anzuwendenden Analyse, die die Grundlage der Unters. bildet, erleiden. Diagramme mit Kurven u. rechner. Ermitt-

lungen im Original. Literaturzusammenstellung. (Ind. Engng. Chem. 25. 880—87. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

**E. Berl und W. Dienst**, *Beitrag zum Crackprozeß*. Vff. beschreiben eine kleine Versuchsapparatur, in der sie ein amerikan. Standardöl in der fl. Phase einer Druckwärmespaltung unterzogen. Abbildung, Beschreibung u. genaue Arbeitsweise im Original. Bei 400° wächst die Gesamt- u. Benzinausbeute annähernd geradlinig mit der Zeit, wie es für eine Rk. erster Ordnung zu erwarten ist. Bei der Temp. von 425° verlaufen die Ausbeuten bis zu einer Reaktionszeit von 3 Stdn. auch noch annähernd geradlinig, beim weiteren Fortschreiten des Spaltprozesses zeigen die Ausbeuten ein deutliches Absinken. Dies ist nach Ansicht der Vff. anscheinend auf Polymerisations- u. Isomerisationserscheinungen des Spaltstückstandes bei längerer Spalteinwrkg. zurückzuführen, wodurch das Material temperaturempfindlicher wird u. geringere Benzinausbeuten liefert. (Petroleum 29. Nr. 32. 1—4. 16/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

**W. W. Gary und J. T. Ward**, *Eine moderne Experimentalspaltanlage*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 1284 referierten Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 212—16. Juni 1933.) K. O. MÜLLER.

**I. L. Blum und I. Schlesinger**, *Beitrag zur Untersuchung von Säureteeren, die von der Raffination von Erdölderivaten herrühren*. Vff. untersuchen die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination eines Leuchtöles, die Verminderung des S-Geh. u. besonders die Teilnahme der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an der Rk., u. finden, daß von der gesamten, bei der Raffination angewandten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge 43% der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an der Rk. nicht teilnehmen, während der Rest von 57% der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit den S-haltigen Inhaltsstoffen des Leuchtöles eine große Menge komplizierter Verb. bildet (Übersichtskarte). Genaue Beschreibung der Arbeitsweise im Original. (Bul. Chim. pura apl. Soc. romăna Ştiinţe 34. 61—70. 1931.) K. O. MÜLLER.

**V. R. Chadbourne**, *Das Verbrennen von Raffinationsabfällen*. Vf. berichtet über Vorr. (Abbildungen) u. Arbeitsweise, um Abfälle, wie Petrolkoks u. Säureschlamm durch Verbrennen unter Kesseln nutzbar zu machen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 310—14. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

—, *Die Reinigung von Raffinerien und Benziningewinnungsanlagen*. Ursache u. Folge von zugesetzten Rohren u. Rk.-Türmen werden an Hand von Abbildungen besprochen u. die gebräuchlichsten Maßnahmen geschildert, um durch rechtzeitige Reinigung Gefahren u. Betriebsausfälle zu beseitigen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 340—42. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

**K. Fürst**, *Das Benzin und seine Ersatzmittel für den Motorbetrieb*. Zusammenfassender Bericht über Zweier- u. Dreiergemische. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 51. 85—86. 15/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Thelma Hoffman**, *Naturgas und Naturbenzin*. Fortschrittsbericht der Jahre 1930/31 über Naturgas u. Naturbenzin u. deren Umwandlungsprodd. durch Wärmebehandlung, Oxydation, Chlorierung sowie Rußgewinnung. (J. Instn. Petrol. Technologists 19. 549—53. Juli 1933.) K. O. MÜLLER.

**George A. Burrell und Nelson C. Turner**, *Technologie von Raffinerie- und Naturbenzin. Gewinnung von Benzin aus Natur- und Raffineriegasen*. (Vgl. C. 1933. II. 1626.) Fortschrittsbericht über die Entw. der Gewinnung von Bzn. aus Natur- u. Raffinationsgasen mittels akt. Kohle oder Waschol. Angaben u. rechner. Ermittlungen über Absorptionsfähigkeit u. anzuwendenden Druck. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 31. 22—25. 2/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Alfred Fisher und Jacque C. Morrell**, *Motortreibstoffe aus Kohle und Schieferölen*. Vff. geben Vers.-Berichte über die Gewinnung von Motortreibstoffen durch Spalten von Kohleteren u. Schieferölen. Aus beiden Ausgangsmaterialien erhielten Vff. hochwertige Motortreibstoffe von hoher Klopffestigkeit. Aus den Analysen u. Spaltresultaten ist zu ersehen, daß ein bemerkenswerter Unterschied in der Zus. u. den Eigg. der aus Hoch- u. Tieftemperaturteeren erhaltenen Prodd. besteht. Hochtemperaturteere u. ihre Fraktionen verhalten sich sehr widerspenstig gegenüber der Spaltung, während Tieftemperaturteere ein besonders für die Spaltung geeignetes Ausgangsprod. darstellen. Die Eigg., welche Hochtemp.- u. Tieftemp.-Teere hinsichtlich der Spaltung unterscheiden, scheinen auf den Teersäuren zu beruhen. Teersäuren von Hochtemp.-Teeren sind gegenüber Spaltung sehr widerstandsfähig, während die Säuren der Tieftemp.-Teere sich leicht spalten lassen unter Bldg. von niedrigeren Säuren u. Neutralölen. Unter Optimalbedingungen von Temp. u. Druck erhielten Vff. hohe Ausbeuten bei der Spaltung von Tieftemp.-Teersäuren. Genaue Arbeitsweise u. tabellar. zusammen-

gestellte Resultate u. Analysendaten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 228—30. 28/7. 1933.) K. O. MÜLLER.

**H. A. J. Pieters** und **H. Koopmans**, *Das Verschneiden von Benzin oder Benzol mit Alkohol*. Vff. weisen darauf hin, daß ein Zusatz von A. zu Motorbetriebsstoffen deren Klopfestigkeit erhöht u. somit eine bessere Ausnutzung gestattet. Der Umstand aber, daß Bzl.-A.-Gemische mehr W. aufnehmen können als Bzn.-A.-Gemische, kann gelegentlich bewirken, daß W. ausfällt, wenn im Brennstofftank diese beiden Gemische zusammengeschüttet werden. Am besten benutzt man daher nur Bzl.-A.-Gemische. Zwischen —10 u. 25° wird die Löslichkeit von W. in solchen Gemischen ermittelt u. festgestellt, daß sie bei höheren Alkoholgehalten stark zunimmt. Der Temp.-Koeff. der Löslichkeit ist im gesamten Bereich klein u. nimmt nach höheren A.-Gehh. hin zu. Hinzufügen von 96%ig. A. kann oberhalb von —10° keine W.-Abscheidung zur Folge haben. (Chem. Weekbl. 30. 328—31. 6/5. 1933. Treebeek, Centraal Lab. d. Staatsmynen in Limburg.) CLUSIUS.

**Erich Rausch**, *Der Vorteil der Spiritusbeimischung zum Kraftwagentreibstoff*. An Hand von Vers.-Berichten u. prakt. Ausprobierung der Zweiergemische in verschiedenen Wagen auf der Landstraße kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Zumischung von A. zu Motorenbenzin oder Bzl. sehr günstige Ergebnisse (keine Ölkohleabscheidung) zeitigt. (Z. Spiritusind. 55. 225—26. 1932.) K. O. MÜLLER.

**C. H. S. Tupholme**, *Kohlengas als Treibstoff für Lastkraftwagen*. Zusammenfassende Mitteilungen der Experimentalstudien von C. M. WALTER über die brenntech. Eignung u. von F. S. MARSH über die Hochdruckspeicherung des Gases. (Ind. Engng. Chem., News Edition 11. 193—94. 20/6. 1933. London.) SCHUSTER.

**Richard Levi**, *Über Autoölverdünnung*. Vf. stellt durch Verss. fest, daß die Schmierölverdünnung nicht von unverbrauchtem Brennstoff herrührt. Es können allerdings höhere Fraktionen des Brennstoffes im Stadium der Vorbereitung der Verbrennung oder unvollkommen verbrannt über die Zylinderwand in den Kurbelkasten gelangen. Vf. nimmt an, daß die leicht veränderlichen Stoffe der „Verdünnung“ auf dem Wege zum Kurbelkasten bei örtlich höheren Tempp. sich zersetzen u. auch im Kurbelkasten selbst in dauernder Veränderung sich befinden. Was man nach einer gewissen Betriebsdauer an „Verdünnung“ in gebrauchten Ölen findet, ist nach Ansicht des Vis. ein Überbleibsel von „Verdünnung“, wengleich bei Verlängerung der Betriebsdauer bei gleicher Ölfüllung die Ölverdünnung sich vermehrt. Weiter ist Vf. der Meinung, daß der fein verteilte Kohlenstoff im Öl über die Ölverdünnung entsteht. Vielleicht werden auch dabei Polymerisationsprodd. gebildet, denn die Verss. zeigten, daß die „Verdünnung“ einen erheblichen Geh. an harzbildenden Bestandteilen aufweist. (Erdöl u. Teer 9. 316—17. 15/7. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Emil J. Fischer**, *Immediatpeche*. Übersicht über Gewinnungsarten, Eigg. u. Verwendungsgebiete der bei der destruktiven Dest. bituminöser Substanzen oder anderer organ. Stoffe erhaltenen Peche. (Teer u. Bitumen 31. 285—88. 20/8. 1933.) CONS.

**R. M. Heine**, *Chemische und mechanische Merkmale von Asphaltemulsionen*. Allgemein wissenschaftliche Betrachtungen über die Herst. von Bitumenemulsionen, die Eigg. der zu verwendenden Asphalte u. Emulgatoren, sowie die Unters.-Methoden, wie Dest., Viscosität, Absitzen, Entemulgieren u. Gesteinsüberzug. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 30. 43—46. 26/7. 1933.) K. O. MÜLLER.

**R. H. Griffith** und **H. Hollings**, *Die Analyse von Kohlenwasserstoffölen*. Paraffine u. Naphthene wurden aus den Gasölfractionen verschiedener Öle isoliert. Vff. finden, daß die Menge, die in Oleum unl. ist, der Menge entspricht, die am wenigsten in Anilin löslich ist. Anilinpunkt—Kp.-Kurven der isolierten Paraffine u. Naphthene werden angegeben. Vff. stellen fest, daß die Annahme, daß eine 0,4° Temp.-Erniedrigung 1% Naphthen entspricht, vollkommen befriedigend ist, da die störenden Faktoren den Analysenwert nicht innerhalb der Fehlergrenze beeinflussen. Anilinpunkt—Kp.-Kurven von Rohölen gelten für Vff. als Kriterium der vorausgegangenen Behandlung, d. h., daß Öle, die eine partielle Spaltung erlitten haben, Kurven ergeben, während Öle, die keine Spaltung erlitten haben, Geraden ergeben. Die Analysenmethode für die Bewertung von Gasöl wurde von Vff. nicht geändert, es werden nur etliche techn. Verbesserungen vorgeschlagen. (J. Instn. Petrol. Technologists 19. 701—12. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

**H. Umstätter**, *Die Steilheit der Viscositätstemperaturfunktion als wichtiges Kennzeichen der Schmiermittel*. Vf. gibt eine theoret. Begründung der von C. WALTER experimentell gefundenen Kurve der Temperaturabhängigkeit der Viscosität u. ver-

bessert die Formel dahin:  $\log \log \eta_x = A - B \cdot \log T$ , worin  $\eta_x$  die kinemat. Zähigkeit in Centistokes,  $B = \operatorname{tg} a$  = Steilheit der Viscositätstemperaturkurve und  $T$  = abs. Temp. bedeuten. Die Formel wurde an über 100 Ölen verschiedener Provenienz geprüft u. konnte bestätigt werden. Benutzt man das von C. WALTHER angegebene Spezialraster mit doppelt-logarithm. geteilter Ordinate u. mit einfach logarithm. geteilter Abszisse, das auch in absol., als auch ENGLER-Einheiten geeicht ist, u. trägt die bei 2 beliebigen Temp. gefundenen Werte auf, so kann man auf der diese beiden Punkte verbindenden Geraden die Zähigkeiten bei allen Temp. (0–150°) ablesen. Tabellen u. Kurven im Original. (Petroleum 29. Nr. 31. 1–3. 9/8. 1933.) K. O. MÜ.

**Ernst Galle** und **Rudolf Klatt**, *Die Jodzahlschnellmethode als Behelf bei der Bewertung von Motorenbenzolen*. Die Jodzahlschnellmethode ermöglicht eine schnelle u. sichere Best. der im Bzl. vorhandenen ungesätt. Verb. u. ist den anderen Halogenzahlen vorzuziehen. Sie wurde auf eine Reihe verschiedener Bzl.-Proben u. die verschiedenen Reinigungsarten — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reinigung, UFER-Verf., Borsäure-Schwefelsäurereinigung, Doktortest, AlCl<sub>3</sub>-Reinigung, Behandlung in der Dampfphase mit ZnCl<sub>2</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> u. Hochdruckhydrierung — mit Erfolg angewandt u. kann in Verb. mit der Harzprobe zur Qualitätsbest. von Bzl. dienen. Eine Übereinstimmung von Verfärbung, Säuretest u. JZ. wurde nicht bei allen Proben gefunden. (Brennstoff-Chem. 14. 321–26. 1/9. 1933. Brünn, Inst. f. chem. Technologie, I. Dtsch. Techn. Hochschule.) J. SCHMIDT.

**Clean Coal Co. Ltd.**, England, *Verfahren zur Aufbereitung von Kohle*, bei dem die Trennung der leichten von den schweren Bestandteilen mit Hilfe einer Fl., z. B. einer Lsg. von CaCl<sub>2</sub> oder Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erfolgt, auf der die leichten Stoffe schwimmen, während die schweren in ihr untersinken. Das aufzubereitende Gut wird dabei auf der einen Seite des Fl.-Behälters zugeführt, während die leichteren aufschwimmenden Teile an der gegenüberliegenden Seite abgezogen werden. Von den in der Fl. absinkenden Teilen wird der Anteil, der in der Nähe der Zuführungsstelle ansinkt u. die schwersten Bestandteile enthält, von den Anteilen, die in der Nähe der Entleerungsstelle absinken, getrennt. Man kann auf diese Weise das aufzubereitende Gut ohne Anwendung verschiedener zusammengesetzter Aufbereitungsfl. in mindestens drei Fraktionen verschiedener Schwere zerlegen. (F. P. 731 291 vom 11/2. 1932, ausg. 31/8. 1932. E. Prior. 12/2. 1931.) GEISZLER.

**A. Mory**, Budapest, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Koksbricketts* aus nicht backenden, jungen Kohlen, dad. gek., daß man die 1. Dest. der Kohlen oberhalb der krit. Temp. (plötzlicher Gasabfall) durchführt, den erhaltenen Koks mit Bindemitteln (Pech) brikkettiert u. hierauf einer 2. Dest. bei 900° überschreitenden Temp. aussetzt. Man kann eine oder beide Destst. mit Hilfe von Spülgasen durchführen. (Ung. P. 105 376 vom 7/8. 1931, ausg. 1/3. 1933.) G. KÖNIG.

**Carl Still G. m. b. H.**, Recklinghausen, *Ofen zur Probedestillation von Koks-kohlen*, dad. gek., daß ein die eigentliche Kohleprobe aufnehmender Dest.-Behälter mit ebenen Boden rings von einem zweiten Kohlebehälter mit gleich hoch liegendem Boden umgeben ist, u. daß die Böden beider Behälter eine wesentlich gleich starke Beheizung besitzen. (D. R. P. 582 389 Kl. 10 a vom 27/9. 1932, ausg. 14/8. 1933.) DER.

**Harald Kemmer**, Berlin, *Verfahren zur Katalysierung fester, stückiger Brennstoffe*, die einer Nachbehandlung unterworfen werden, dad. gek., daß die Katalysatoren der Behandlungsl. zugemischt werden. — Als Katalysatoren sollen niedergeschlagene Hüttenrauche, Gichtstaube u. Kaliendlaugen verwendet werden. Dadurch soll der Geh. des Gases an brennbaren Stoffen u. der Heizwert des Kokes erhöht werden. (D. R. P. 582 539 Kl. 24 e vom 7/12. 1927, ausg. 16/8. 1933.) DERSIN.

**Ida Bronn geb. Altmann**, Berlin-Charlottenburg, und **Concordia Bergbau-Akt.-Ges.**, Oberhausen, Rhld., *Verfahren zur Vorbehandlung von Schwelgasen für die Zerlegung durch Kompression und Tiefkühlung*, dad. gek., daß die noch warmen, stark wasserdampfhaltigen Rohgase durch Überleiten über Katalysatoren bei etwa 500° von dem größeren Teil ihres Kohlenoxydgeh. u. nach Kühlung von Schwefelwasserstoff u. Kohlensäure befreit werden. — CO wird in CO<sub>2</sub> übergeführt, letzteres kann gegebenenfalls ausgewaschen u. zur Herst. von fl. oder fester CO<sub>2</sub> verwendet werden. (D. R. P. 580 876 Kl. 26 d vom 7/12. 1929, ausg. 17/7. 1933.) DERSIN.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Gregory Edward Mc Closkey**, Pennsylvania, *Gewinnung von Teer*. Die bei der Verkokung von Kohle entweichenden Gase werden gekühlt u. der elektr. Gasreinigung unterworfen. Die an den Sammelelektroden sich

abscheidenden Teerbestandteile werden auf ca. 150° erhitzt, wodurch das abgeschiedene W. entfernt wird. Die im Restgas verbleibenden Dämpfe u. Leichtöle werden in üblicher Weise weiter aufgearbeitet. (A. P. 1 907 078 vom 19/10. 1928, ausg. 2/5. 1933.) HORN.

**Selden Research & Engineering Corp.**, Pittsburgh, Pennsylv., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, Pennsylv., *Verhinderung des Abbrennens von Destillationsrückständen*, z. B. von Rückständen der Teerdestillation, der Naphthalinoxidation, der Anthracenreinigung, wobei Carbazol katalyt. verbrannt wird. Den Ausgangsstoffen werden geringe Mengen Alkaliphosphat, -sulfat, -chlorid oder -carbonat zugesetzt. Z. B. werden dem Steinkohlenteer vor der Dest. 1% NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder dem Naphthalin vor der Sublimation 1% KHSO<sub>4</sub> oder 0,5–2% NaHSO<sub>4</sub> zugesetzt. (A. P. 1 910 836 vom 7/7. 1928, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Brennstoffen*. Als Katalysatoren sollen Halogenverb. des Mo, W u. V, gegebenenfalls zusammen mit Jodverb. des Ag, Cu, Ti, Sn, Mn, Ni u. Co u. deren Gemischen, gegebenenfalls auf Trägern, wie akt. Kohle, Kieselsäuregel oder Bimsstein dienen. Man leitet z. B. die Dämpfe eines Mittelöles über Wolframjodid in Brockenform bei 425° u. unter 200 at Druck u. erhält über 50% an unter 185° sd. Bzn. (F. P. 747 459 vom 13/12. 1932, ausg. 17/6. 1933. D. Prior. 2/1. 1932.) DERSIN.

**Union Oil Co. of California**, übert. von: **Clare D. Gard**, Los Angeles, *Verfahren zum Absorbieren von Bestandteilen aus Gas- oder Dampf-mischungen*. Ein Teil des Gasgemisches wird mit dem Absorptionsmittel behandelt, dieses regeneriert u. wieder neu verwendet. Um z. B. aus Naturgas leichte u. schwere Bestandteile zu entfernen, werden die Gase in Waschtürmen mit Öl berieselt. Die gesätt. Waschöle werden zunächst durch Erhitzen von den leichtsd. Bestandteilen befreit u. dann durch Dest. gereinigt, ehe sie in den Absorptionsturm zurückgeleitet werden. (A. P. 1 898 579 vom 30/5. 1930, ausg. 21/2. 1933.) HORN.

**Sigbert Seelig**, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Ölen durch prakt. spaltungsfreies Erhitzen von Destillationsrückständen in einem Drehrohrofen*, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Hindurchleitung eines Gas- oder Dampfstromes u. gegebenenfalls unter Zusatz von Mitteln, die den Geh. der Rückstände an flüchtigen Stoffen herabsetzen, dad. gek., daß die aus dem Drehrohrofen abziehenden Öldämpfe einer fraktionierten Kondensation in einer Einrichtung unterworfen werden, in der gleichzeitig die dampfförmigen Reaktionsprodd. einer Crackanlage zur Kondensation gelangen. — Dadurch soll der Marktwert der Prodd. verbessert werden. (D. R. P. 582 717 Kl. 23b vom 17/4. 1930, ausg. 21/8. 1933.) DERSIN.

**Standard Oil Co. of California**, San Francisco, übert. von: **John Kuhl**, Oakland, und **William H. Shiffler**, Berkeley, V. St. A., *Aufarbeitung von Mineralölrückständen*. Die von der Behandlung von Mineralölen mit Aluminiumchlorid stammenden, aluminiumhaltigen Teerrückstände werden in einem Turm im Gegenstrom zu h. aufsteigenden Gasen versprüht, die z. B. durch Verkokung der erhaltenen Koksteilchen gewonnen werden. Man erhält feste Koksteilchen u. Öldämpfe, die aus dem im Kreislauf geführten Gasstrom danach mit Hilfe von Waschölen ausgewaschen werden. (A. P. 1 909 587 vom 23/5. 1928, ausg. 16/5. 1933.) DERSIN.

**Alco Products, Inc.**, New York, übert. von: **John S. Wallis**, V. St. A., *Destillation von Mineralölen*. Das Öl wird in einem Röhrenofen vorgewärmt u. in eine Fraktionierkolonne eingeführt, aus der in verschiedener Höhe Fraktionen abgezogen werden. Diese werden in einzelnen Kolonnen unter Einleiten von Dampf dest. u. die Dämpfe werden an einer tieferen Stelle in die Hauptkolonne wieder eingeführt. Dadurch soll der Partialdruck in der Fraktionierzone erniedrigt werden. (A. P. 1 913 465 vom 30/3. 1931, ausg. 13/6. 1933.) DERSIN.

**Standard Oil Development Co.**, New York, übert. von: **Stewart P. Coleman**, V. St. A., *Destillation von Rohpetroleum*. Man erhitzt das Öl unter Druck von 25 bis 250 Pfund je Quadratzoll u. führt es in eine Rektifikationsblase, wo es unter Druck dest. wird. Hier wird ein Dest. erhalten, das frei von Pentan u. höheren KW-stoffen ist. Man leitet die Dämpfe unter Druck in eine zweite Kolonne, wo sie rektifiziert werden u. reines Butan erhalten wird. Der Ablauf beider Kolonnen wird unter gewöhnlichem Druck dest. (Can. P. 300 850 vom 15/3. 1929, Auszug veröff. 3/6. 1930.) DERS.

**Socony-Vacuum Corp.**, New York, übert. von: **George S. Dunham**, Fort Worth, V. St. A., *Crackverfahren*. Rohöl wird vorerhitzt u. in eine Destillierkolonne eingeführt, aus der die Leichtöle in Dampfform abgeleitet werden, während das Rückstandsöl zu einer Crackschlange geführt wird, dort unter Druck gespalten u. hernach unter

Druckentspannung in einen Verdampfer geleitet wird. Aus diesem treten die Dämpfe in die Kolonne. Um das Vol. dieser Dämpfe zu verkleinern, wird ein Teil des Öles aus der Kolonne abgezogen, gekühlt u. den Dämpfen kurz vor ihrem Eintritt in die Kolonne zugesetzt. (A. P. 1 913 049 vom 31/1. 1930, ausg. 6/6. 1933.) DERSIN.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, übert. von: **John C. Black**, Los Angeles, V. St. A., *Crackverfahren*. Das zu spaltende Rohöl wird in einer Serie von Spaltrohren, die hintereinander geschaltet in einer Ofenanlage liegen, in der Weise auf die Spalttemp. erhitzt, daß ein Teil des Öles durch eine Zweigleitung an einer zwischen dem Einlaß u. dem Auslaßpunkt des Öles liegenden Stelle abgezogen, auf eine bestimmte Temp. abgekühlt u. in den heißesten Teil der Rohrleitung kurz vor dem Austritt aus dem Ofen wieder eingeführt wird. Dadurch soll eine Überhitzung des Öles verhindert u. die Ausbeute an leichten KW-stoffen vermehrt werden. (A. P. 1 912 882 vom 15/6. 1926, ausg. 6/6. 1933.) DERSIN.

**Jenkins Petroleum Process Co.**, Chicago, übert. von: **Stephen Swartz**, Long Beach, V. St. A., *Crackverfahren*. Zur Herst. eines Marineheizöles, das frei von suspendiertem C ist, u. von Bzn. setzt man dem zu spaltenden, asphalthaltigen Schweröl  $Ca(OH)_2$  zu, das auf eine Korngröße, die zwischen den Siebgrößen von 100 u. 325 Maschen je Zoll liegt, gebracht ist, crackt das Öl in einer Jenkinsanlage u. filtriert aus dem Verdampferrückstand die aus C u.  $Ca(OH)_2$  bestehenden festen Anteile ab. (A. P. 1 913 619 vom 7/11. 1929, ausg. 13/6. 1933.) DERSIN.

**Panhandle Refining Co.**, Wichita Falls, Texas, V. St. A., *Vorrichtung zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen* in der Dampfphase, bei welcher die Heizrohre, in welchen die Öle auf Verdampfungstemp. erhitzt werden (Vorwärmrohre) u. die Heizrohre, in welchen die in einem Verdampfer von den unverdampfbaren Anteilen befreiten Öldämpfe auf Spalttemp. erhitzt u. gespalten werden, (Spaltrohre) in einem Ofen angeordnet sind, so daß die Verbrennungsgase zunächst mit den Spaltrohren u. dann mit den Vorwärmrohren in Berührung kommen, dad. gek., daß der Ofen zwei Kammern aufweist, die durch eine feuerfeste Scheidewand mit einer oberen Öffnung voneinander getrennt sind, von denen beide im unteren Teil Brenner mit besonderen Reguliervorr. enthalten u. von denen nur die die Vorwärmrohre enthaltende Kammer Abzugsöffnungen für die Abgase nach der Esse besitzt, u. zwar je eine Öffnung unten u. oben an der Kammer, wobei diese Öffnungen getrennt voneinander regulierbare Verschlussschieber aufweisen. (D. R. P. 582 793 Kl. 23 b vom 12/7. 1929, ausg. 23/8. 1933.) DERS.

**Jean-Lucien Moreau**, Frankreich, *Raffination von Kohlenwasserstoffen*. Bel. oder Bzn. werden zur Entfernung verharzender Stoffe zunächst mit oxydierenden Mitteln, z. B. *Permanganaten*, *Bichromaten*, *Perboraten* oder *Superoxyden* behandelt u. darauf durch Dest. von den Harzen getrennt. Dadurch erfolgt zugleich eine Entschwefelung. (F. P. 748 267 vom 23/3. 1932, ausg. 1/7. 1933.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Nichtklopfender Motorbrennstoff*. Man unterwirft ein klopfendes, S- u. O-Verb. enthaltendes Rohbenzin der raffinierenden Druckhydrierung bei 250—430° in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren u. dehydriert das raffinierte Bzn. in Ggw. von wasserstoffabspaltenden Katalysatoren bei Temp. von 450—600°. (F. P. 749 843 vom 30/1. 1933, ausg. 29/7. 1933.) D. Prior. 26/7. 1932.) DERSIN.

**Arne Harlem**, Oslo, *Reinigen der Abgase von Verbrennungsmotoren*. In die Abgasleitung ist ein den reinigenden Stoff enthaltender Behälter eingebaut. Die Reinigungsmasse besteht aus einer Schicht akt. Holzkohle, woran sich eine Schicht Metalloxyd u. endlich eine Schicht imprägnierten Zellstoffs anschließt. (N. P. 50 350 vom 2/10. 1930, ausg. 14/3. 1932.) DREWS.

**Buckeye Twist Drill Co.**, übert. von: **Clarence J. Rodman** und **Russell P. Dunnire**, Alliance, Ohio, *Reinigung gebrauchter Isolieröle*. Die auf 90—160° F erhitzten Öle werden in einem Behälter unter Druck zerstäubt u. filtriert. Der Behälter, in dem die Zerstäubung vorgenommen wird, steht unter Vakuum u. ist mit Frall- u. Verteilungsflächen versehen. (A. P. 1 919 669 vom 30/4. 1929, ausg. 25/7. 1933.) RICHTER.

**Harold M. Rosen**, Muskegon, Michigan, *Schmiermittel*, bestehend aus 50 Teilen Paraffin, 30 Teilen Petroleumgel u. 20 Teilen Mineral- oder Ricinusöl. (A. P. 1 920 161 vom 14/12. 1931, ausg. 25/7. 1933.) RICHTER.

**Swan-Finch Oil Corp.**, New York, übert. von: **Alfred R. Lange**, Elizabeth, und **Frank B. Mason**, New Providence, *Schmiermittelkomposition*, bestehend aus Mineralölen u. Kalkseifen von Fettsäuren mit einem Mol.-Gew. über 285, wie z. B.

Wollfettsäuren. Der Geh. an freien Fettsäuren übersteigt nicht 0,5%. (A. P. 1 920 202 vom 1/12. 1928, ausg. 1/8. 1933.) RICHTER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Furman C. Arthur**, Oakmont, Pennsylv., *Herstellung eines Aluminiumbronzeschmiermittels* aus einem Gemisch von 40—80% Stearinsäure u. 60—20% Ricinusölsäure, dem 1—3% Aluminiumpulver zugesetzt werden. (A. P. 1 920 234 vom 13/5. 1932, ausg. 1/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges.**, Halle, Saale, *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Montanwachs*. Verf. zur Erhöhung des Schmelzpunktes von rohem oder vorbehandeltem Montanwachs durch Behandlung mit bas. wirkenden Metallverbb., bei höherer Temp., dad. gek., daß man geschmolzenes Montanwachs ohne Anwendung von Überdruck u. unter Verwendung geringer Mengen (etwa bis zu 1%) von Metallhydroxyden, bas. wirkenden Metalloxyden oder -carbonaten oder deren Gemischen bei Temp. von über 100° in Ggw. von W. behandelt. — Montanwachs mit F. 80° wird z. B. geschmolzen u. bei 125° unter Rühren mit 0,2% CaO, das in wenig W. aufgeschlämmt wurde, eine halbe Stde. unter Druck behandelt. Dadurch wird der F. auf 85° erhöht. (D. R. P. 581 891 Kl. 23b vom 24/10. 1930, ausg. 4/8. 1933.) DERS.

**Flintkote Corp.**, Boston, Mass., übert. von: **Lester Kirschbraun**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Emulsionen*. Der zu emulgierende, mit W. nicht mischbare Stoff, z. B. Asphalt oder ein anderes festes oder halbfestes Bitumen wird mit dem Emulgiermittel (Ton, Bentonit, kolloidale Oxyde oder Hydroxyde, Silicate) u. mit W. zusammen durch den Emulgierapp. geschickt. Dabei erfolgt zunächst durch ein langsam umlaufendes Mittel, z. B. einen Schneckenförderer, eine Mischung, u. dann wird durch ein schnell umlaufendes Rühr- oder Schlagwerk die Emulsion hergestellt. Ein Teil der fertigen Emulsion wird ständig den in der Mischung begriffenen Ausgangsstoffen zugefügt. Durch das Verf. sollen angeblich Emulsionen hergestellt werden, die bei gegebener Konsistenz besonders geringen W.-Geh. haben. (A. P. 1 916 885 vom 14/3. 1929, ausg. 4/7. 1933.) HEINRICHS.

**Fox, Stockell & Co.**, London, übert. von: **Gustav Rodewald**, Fürstentrich a. d. Oder, *Wässrige Emulsion*. Für die Herst. wss. Emulsionen von in W. nicht oder schwer l. Stoffen, insbesondere von Teer oder anderen bituminösen Stoffen im *Straßenbau* werden Emulgatoren oder Stabilisatoren verwandt, die durch Einw. von Formaldehyd oder anderen Härtungsmitteln auf Albuminoide gebildet sind. Die Emulgatoren oder Stabilisatoren werden z. B. aus albuminoidhaltigen Stoffen, wie Haare, Hörner, Klauen oder Hufe von Tieren, oder aus anderen keratinhaltigen Stoffen gewonnen. Die Emulsion wird in der Weise hergestellt, daß die keratinhaltigen Stoffe mit einer Lsg. von kaust. Alkali zu einer Paste verrührt werden, die dann mit einer verd. Säure u. einer wss. Lsg. von Formaldehyd behandelt wird. Es ergibt sich ein in W. l. oder dispergierbares Prod. (E. P. 393 868 vom 19/11. 1932, ausg. 6/7. 1933.) HEINRICHS.

**Flintkote Corp.**, Boston, übert. von: **Lester Kirschbraun**, Leonia, New Jersey, *Herstellung pastenförmiger Bitumenemulsionen*. Die mit Bentonit oder ähnlichem Ton hergestellten Emulsionen werden mit einem Reagens versetzt, das wenigstens eine Hydroxyl- oder eine Carboxylgruppe oder sowohl eine Hydroxyl-, als auch eine Carboxylgruppe enthält, oder die Eigg. dieser beiden Gruppen besitzt, wie z. B. Citronen-, Wein-, Malein-, Phthal-, Pyromucin- u. Gallussäure. (A. P. 1 918 759 vom 24/8. 1929, ausg. 18/7. 1933.) RICHTER.

[russ.] **Boris Konstantinowitsch Klimow**, Das Problem der Gasifizierung u. die Metallurgie auf Torfbasis. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (152 S.) Rbl. 3.75.

**Paul Rosin, E. Rammler und K. Sperling**, Korngrößenprobleme des Kohlenstaubes und ihre Bedeutung für die Vermahlung. Berlin: VDI-Verl. in Komm. 1933. (25 S.) 4°. = Berichte d. Techn.-Wirtschaftl. Sachverständigenausschusses d. Reichskohlenrats. Ber. C 52 M. 1.50.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

**Albert Schmidt**, *Über die Detonation der Sprengstoffe*. (Klarstellungen zur Diskussion der gleichnamigen Arbeit von W. Friederich.) (Vgl. C. 1933. II. 2085.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 243—44. Aug. 1933. Chem. Techn. Reichsanst.) F. BECK.

**Walter Friederich**, *Über die Detonation der Sprengstoffe*. (Zu den Klarstellungen zur Diskussion meiner gleichnamigen Arbeit von Albert Schmidt.) (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 244—47. Aug. 1933. Troisdorf.) F. BECKER.

**Albert Schmidt**, *Einige kurze Bemerkungen zum Abschluß der Diskussion über die Detonation der Sprengstoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 247. Aug. 1933.) F. BECKER.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Robert C. Moran**, Woodbury, New Jersey, V. St. A., *Beschleunigung der Gelatinierung von Nitrocellulose.* Nitrocellulose wird mit einem fl.  $\text{HNO}_3$ -Ester u. einem mehrwertigen Alkohol, der 2—4 C-Atome enthält u. in dem  $\text{HNO}_3$ -Ester löslicher ist als Glycerin, vermischt. (Can. P. 302 769 vom 10/5. 1929, ausg. 5/8. 1930.) EBEN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Charles P. Spaeth**, Woodbury, N. J., *Herstellung von Ammoniumnitratdynamiten.* Organ. Absorbentien, wie Holzstoff, Stärke oder Bagasse-mark, werden mit einer Schmelze aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. anderen Nitraten getränkt, wobei die Temp. der Schmelze durch den Zusatz von Harnstoff in Gestalt seiner Anlagerungsverb. an Nitrate, die als Lösungsmm. für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dienen, erniedrigt wird. Statt des Harnstoffes können auch *Dicyandiamid*, *Guanidinnitrat* oder *Acetamid* verwendet werden. Dann findet die Imprägnierung mit *Nitroglycerin* oder dessen Ersatzstoffen statt. Diese Dynamite eignen sich vor allem als *Sicherheits Sprengstoffe* in Kohlenzechen. — Z. B. werden für die Herst. solcher Dynamite 15 Teile Nitroglycerin, 55 Teile  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 9 Teile  $\text{NaNO}_3$ , 17 Teile Bagasse-mark u. 4 Teile Harnstoff verwendet. Zu seiner Herst. wird das Bagasse-mark mit einer Schmelze aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  u. der Additionsverb. von Harnstoff u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  imprägniert. An Stelle der letzteren kann auch die Additionsverb. von Harnstoff an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  verwendet werden, wobei statt der 9 Teile  $\text{NaNO}_3$  5 Teile  $\text{NaNO}_3$  u. 4 Teile  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  für die Herst. der Sprengmischung Verwendung finden. (A. P. 1 920 438 vom 13/11. 1931, ausg. 1/8. 1933.) EBEN.

**E. I. du Pont de Nemours and Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Vorrichtung zum Mischen der Bestandteile von Dynamiten.* Die Mischmaschine besteht aus einem Mischgefäß aus einer Metalllegierung aus 94,8—96% Cu, 3—4% Ferrosilicium u. 1—1,5% Mn, in dem senkrechte Holzräder zum Mischen u. Kneten laufen. Zur Regelung der Temp. ist es von einem W.-Mantel umgeben. Durch einer Pflugschar ähnliche Vorr. wird dafür gesorgt, daß sämtliche Teile des Gemisches den Rädern zugeführt werden. Dazu 4 Abb. (E. P. 395 759 vom 23/1. 1932, ausg. 17/8. 1933. A. Prior. 24/1. 1931.) EBEN.

**Otto Treichel**, Berlin, und **Ludwig Flörshiem**, München, *Chemischer Zeitzünder*, dad. gek., daß miteinander reagierende feste Stoffe derart voneinander getrennt aufbewahrt sind, daß die nicht festen Stoffe nach Zerstörung ihres Behälters durch Capillarfilter unter ein- oder mehrfacher Stauung bis zur festen Rk.-Komponente vordringen können. Zweckmäßig ist das Capillarfilter in seiner Capillarität abgestuft, sind seine Körner an der der festen Komponente zugeordneten Stelle größer als bei der nachfolgenden Stufe u. ist die nicht feste Komponente von einem eimerförmigen Behälter mit umgebördeltem Rand umschlossen. Ferner ist das Capillarfilter zweckmäßig gegenüber dem Aufbewahrungsgefäß der festen Komponente durch einen kon., mit abgestumpfter, durchbohrter Spitze ausgerüsteten Einsatzkörper abgestuft u. ist zwischen dem Vorratsgefäß der gasförm. bzw. fl. Komponente u. dem eigentlichen Capillarfilter noch ein gegebenfalls mit Klötzen ausgerüstetes Labyrinth eingeschaltet. Als chem. Rkk. für solche Zeitzünder kommen z. B. die Einw. von  $\text{N}_2\text{O}$  auf P oder von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{KClO}_3$  in Ggw. organ. Substanz in Frage. Dazu 2 Abb. (D. R. P. 582 783 Kl. 78 e vom 9/7. 1932, ausg. 22/8. 1933.) EBEN.

**Zoltan Földi** und **Rudolf König**, Ungarn, *Herstellung von Zündhölzern zum mehrmaligem Gebrauch.* Die Zündhölzer bestehen aus einem aus bei der Verbrennung nur gasförmige Bestandteile liefernden Röhrchen, in dem ein leicht entzündlicher Kern gleitet. Die Außenhülle besteht im wesentlichen aus Metaldehyd u. einem leicht entzündlichen Celluloseester, der Kern aus einem Chlorat, einem Oxyd oder Salz eines geeigneten Metalls, z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , als Zündkatalysator, verfestigenden brennbaren Stoffen, wie Metaldehyd u. Naphthalin, einem Friktionsmittel, wie Glaspulver oder Feinsand, u. einem hitzebeständigen Bindemittel, wie Acetylcellulose. Der Kern entzündet sich durch Anstreichen an einer Phosphorreibfläche. — Z. B. wird die Außenhülle durch Verpressen einer Mischung von 87% Metaldehyd u. 13% von in Aceton gel. Celluloid hergestellt. Der Kern besteht z. B. aus 6 Teilen  $\text{NaClO}_3$ , 0,4 Teilen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,6 Teilen Glaspulver, 1 Teil Metaldehyd, 1 Teil Naphthalin u. 1,7 Teilen in Aceton gel. Acetylcellulose. Eine geeignete Phosphorreibfläche besteht aus 8 Teilen

rotem P, 2 Teilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 4 Teilen MnO<sub>2</sub>, 1 Teil Zement u. 1 Teil Tragantgummi. (F. P. 748 754 vom 9/1. 1933, ausg. 8/7. 1933. Ung. Priorr. 18/1., 29/2. n. 11/6. 1932.) EBEN.

George U. Graff, Washington, Herstellung von Gelbrauch. Ein tiefgelb gefärbter Rauch, der für Feuerwerkszwecke u. zum Signalisieren bei Tageslicht verwendet werden kann, wird durch die Verbrennung einer Mischung von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, einer leicht O<sub>2</sub> abgebenden Bi-Verb. u. Mg im Verhältnis 13:4:3 erzeugt. — Z. B. enthält eine solche Mischung 66 Teile K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 20 Teile Bi-Tetroxyd u. 14 Teile Mg oder 65 Teile K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 20 Teile Bi-Subnitrat u. 15 Teile Mg. (A. P. 1 920 254 vom 18/1. 1933, ausg. 1/8. 1933.) EBEN.

George François Jaubert, Frankreich, Erzeugung von weißem oder gefärbtem Nebel. Man läßt Öle mit höherem Kp., insbesondere fette Öle, Mineralöle oder Teeröle, auch Harz- oder Asphaltöle auf auf hohe Temp., die jedoch unterhalb des Flammpunktes der Stoffe liegen, erhitzte Bleche laufen, wobei im Moment des Auftreffens auf die Bleche ein farblosler Rauch bzw. Nebel entsteht. Zur Färbung der Nebel werden den Ölen Farbstoffe, wie Auramin, Alizarin, gewisse Rhodamine oder Indigo zugesetzt. Auch können zur Verstärkung der Dichte des Rauches NH<sub>4</sub>-Salze, ZnCl<sub>2</sub> oder TiCl<sub>4</sub> zugesetzt werden. — Z. B. läßt man langsam Anthracenöl auf auf 400—500° erhitztes Blech laufen, wobei eine Wolke von weißem Rauch entsteht. (F. P. 743 650 vom 29/3. 1932, ausg. 6/7. 1933.) EBEN.

[russ.] Ewgeni Wladimirowitsch Alexejewski, Kurzer Leitfaden der analytischen Chemie von Kampfstoffen. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (96 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] M. I. Erak, Kurzer Leitfaden des chemischen Krieges. Moskau-Chabarowsk: Dalgis 1933. (104 S.) 1 Rbl.

Gibrin et Louis Simon, Album national l'anti-gaz. 3<sup>e</sup> éd. Paris: Charles-Lavauzelle & Cie. 1933. (85 S.) 8<sup>o</sup>.

[russ.] W. M. Jankowski, Chemische Kampfstoffe. (Elementarer Leitfaden.) Moskau: Gos. Woen. Isdat. 1933. (100 S.) Rbl. 1.15.

Enzo Jemma, La guerra dall'aria e la popolazione civile. Milano: L'eroica 1933. (92 S.) 16<sup>o</sup>. L. 6.

[russ.] M. N. Ssarajew, Kurze Informationen über die chemischen Angriffs- und Schutzmittel für die Zivilbevölkerung. Chabarowsk: Dalgis 1933. (56 S.) 60 Kop.

[russ.] Centralhaus der Roten Armee; M. A. Frunse, Moskau. Sektor der Kriegstechn. Propaganda, Chem. Angriffs- u. Verteidigungsmittel. Konspekt zu den Diapositiven der Serie 3. Moskau: NKPS 1933. (13 S.).

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

Willi Hausam, Zur Bakteriologie der Salzflecken französischer Kalbfelle. (17. Mitt. über Häute- und Lederschäden von M. Bergmann und Mitarbeitern.) (16. vgl. C. 1933. I. 2031.) Vf. untersuchte die Mikroflora von 6 französ. salzleckigen Kalbfellen u. isolierte zahlreiche Bakterien ohne u. mit Farbstoffbildg. Letztere untersuchte Vf. eingehend (ausführliche Tabellen). Nach Ansicht des Vfs. besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der Bakterienflora deutscher u. französ. Salzflecken. Entgegen der Ansicht von PETER (C. 1932. II. 1403) stellt Vf. fest, daß stark salzleckige Felle trotz Fehlens irgendwelcher Fäulnisvorgänge auf der Haarseite als fertige Leder später dennoch den für Salzflecken typ. Narbenschaden aufweisen. (Collegium 1933. 495—502. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) MECKE.

Carl Dittler, Die Fettstoffe in der Lederindustrie. Kurze Klassifikation. (Seifen-sieder-Ztg. 60. 427—28. 14/6. 1933.) SCHÖNFELD.

W. R. Atkir und F. C. Thompson, Die Zerstörung von vegetabilisch gegerbtem Leder. Vff. zeigen, daß die nach eigenem Verf. ermittelte Säurezahl mit den nach KOHN u. CREDE gewonnenen Werten in der Arbeit von BOWKER u. WALLACE (C. 1933. II. 166) in direkte Beziehung gesetzt werden kann. Es ergab sich, daß einr SZ. von 2,5, die Vff. als Kriterium für die Ggw. von Säure betrachten, ein KOHN- u. CREDE-Wert von 3,0 entspricht, was mit den Erfahrungen von BOWKER u. WALLACE übereinstimmt. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 402—05. Aug. 1933. Leeds, Univ.) SELGS.

H. Philipps, Vorgänge, die die Zurichtung mit Ölen, Fetten und Wachsen beeinflussen. Allgemeine Ausführungen über die Unterschiede von sulfonierten Ölen, Mineralölen, sowie über die Einw. derselben bei der Fettung u. Veränderungen derselben im gefetteten Leder. (Cuir techn. 22 (26). 172—74. 15/6. 1933.) MECKE.

A. Goldberger, Zur Bestimmung der scheinbaren Dichte des Leders. Trotz der Ergebnisse von ACKERMANN (C. 1932. II. 2914) hält Vf. an seiner Arbeitsweise

(Anwendung von Vakuum bei der Best. der D. von Leder) fest u. erklärt, daß das Vakuum unbedingt erforderlich ist, wenn die Oberfläche des Leders im Verhältnis zur M. groß ist. Außerdem kann man mit dem App. des Vfs. die Bestst. mit oder ohne Vakuum leicht durchführen u. daher Vergleichs- u. Kontrollbestst. anstellen. (Cuir techn. 22 (26). 182—83. 1/7. 1933.)

MECKE.

**Wilmet und Reglade**, Über die Bestimmung des freien Schwefels in Chromleder. Der S wird mit Chlf. extrahiert, das Chlf. vorsichtig verdampft (Höchsttemp. 105°) u. der S entweder nach Oxydation mit rauchender HNO<sub>3</sub> u. Br oder nach Verbrennung in der MAHLER-Bombe oder am besten nach Überführung in Oxyde durch alkoh. KOH u. Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 15. 337—38. 15/8. 1933.)

ECKSTEIN.

**Otto Gerngroß**, Berlin-Grunewald, Verfahren zur Entgerbung von chromgaren Ledern durch Behandlung mit alkal. reagierenden Substanzen u. nachfolgendes Lösen des Chroms mittels Säuren, dad. gek., daß die alkal. Behandlung mit den Hydroxyden der Erdalkalien, mit Ausnahme von Mg(OH)<sub>2</sub>, unter Zusatz wasserlöslicher Salze der Erdalkalien, mit Ausnahme der Mg-Salze, erfolgt. — Z. B. behandelt man 1 kg Chromlederfalzspäne von 66% W.- u. 2,6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. mit 1,5 l W., dem 90,5 g Ca(OH)<sub>2</sub> u. 100 g CaCl<sub>2</sub> zugefügt sind, 1 Stde. in einer Kugelmühle, läßt 48 Stdn. stehen, preßt ab, trägt in 2% ig. HCl ein, läßt stehen, wäscht aus, neutralisiert u. verkocht in bekannter Weise auf Leim, der Viscositäten von 5 bis 8° Engler bei 40° in 17<sup>3</sup>/<sub>4</sub>% ig. Lsg. aufweist. (D. R. P. 582 628 Kl. 22i vom 15/9. 1928, ausg. 18/8. 1933.)

SARRE.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeßler**, Frankfurt u. M. (Erfinder: Fritz Stather, Freiberg, Sa., und Erich Böhme, Dresden), Verfahren zum Entgerben von ungefärbtem Chromleder, insbesondere von Chromlederabfällen, dad. gek., daß man dasselbe bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. mit Lsgg. von Salzen der HCN, z. B. Alkalicyaniden, behandelt u. hierauf die dabei entstandenen Cyanchromkomplexsalze durch Auswaschen entfernt. — Z. B. behandelt man 50 g Chromfalzspäne von 6,8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. mit der 30—50-fachen Menge einer 10% ig. NaCN-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. unter Walken. Die Späne enthalten nach dem Auswaschen mit W. nur noch ganz geringe Mengen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so daß sie auf farblosen Leim verkocht werden können. (D. R. P. 582 919 Kl. 22i vom 28/8. 1931, ausg. 25/8. 1933.)

SARRE.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**Walter Obst**, Streifzüge in die Klebstoffchemie. Prakt. Mittel zur „Aufrauhung“ von Metallflächen, damit auf ihnen Klebstoffe haften. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 1. 153—56. Aug. 1933. Altona-Bahrenfeld.)

GRIMME.

**A. P. Laurie**, Methoden zur Untersuchung geringster Materialspuren an Gemälden und anderen Kunstwerken. Vf. untersuchte an einem ägypt. Kunstwerk die Substanz, mit der ein Goldblatt auf der Unterlage befestigt war. Da außer N<sub>2</sub> u. S keine anderen Bestandteile nachzuweisen waren, konnte die fragliche Substanz nur aus Eiweiß bestehen haben. (Analyst 58. 468. Aug. 1933. London.)

ECKSTEIN.

**Leo Michael Cohn-Wegner**, Berlin, Die Verwendung von mit einer künstlichen Oxydschicht bedecktem Aluminium und seinen Legierungen als Baustoff für Maschin- u. App.-Teile für die Klebstoffverarbeitung. Die Oxydschicht wird durch Erhitzen, durch chem. Behandlung in oxydierenden Bädern oder durch elektrochem. Behandlung aufgebracht. Leime, Gelatine, Eiweiß u. ähnliche Substanzen, die in fl. Zustand auf mit solchen Oxydschichten versehenes Al aufgebracht u. dort erstarren gelassen werden, können davon leicht abgel. werden. (D. R. P. 580 449 Kl. 22i vom 5/3. 1929, ausg. 11/7. 1933.)

SARRE.

**Otto Röhm**, Darmstadt, Verfahren zur Vorbehandlung von Leimgut, dad. gek., daß dasselbe mit Na-Sulfitlg. allein oder zusammen mit anderen zur Äscherung bekannten Mitteln, wie Alkali- oder Erdalkalihydroxyden bzw. -salzen, behandelt wird. — Z. B. behandelt man 10 (Teile) trockenes Leimleder mit einer Brühe aus 80 H<sub>2</sub>O, 1,5 CaO u. 0,3 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Schon nach wenigen Tagen ist das Material kochreif. (D. R. P. 580 447 Kl. 22i vom 10/3. 1932, ausg. 11/7. 1933.)

SARRE.

**Breslauer Bankverein E. G. m. b. H.**, Breslau, Verfahren, tierischem Leim die beim Trocknen auftretenden Spannungen zu nehmen, 1. dad. gek., daß dem Leim wasserfreies Calciumsulfat (Anhydrit) u. Korkmehl beigemischt wird. — 2. gek. durch die

Zugabe geringer Mengen Talkum. — Z. B. vermischt man Anhydrit mit etwa 2—4% Korkmehl u. 1—2% Talkum u. setzt dieses Gemisch dem Leim in Mengen bis zu 75% zu. Durch den Zusatz wird der Leim nicht nur gestreckt, sondern auch die dem Leim anhaftenden Nachteile beseitigt. (D. R. P. 581 634 Kl. 22i vom 23/1. 1927, ausg. 31/7. 1933.) SARRE.

**Fritz Maisold**, Niedersachswerfen, Harz, *Leimstreckungsmittel*, bestehend aus feingemahlemem Dolomit in rohem, gebranntem oder gelochtem Zustande, gegebenenfalls mit einem Zusatz an trocken gelöschtem Kalk. — Das Mittel soll das Durchschlagen des Leimes durch die Furniere verhindern. (D. R. P. 582 128 Kl. 22i vom 28/3. 1930, ausg. 9/8. 1933.) SARRE.

**Soc. Riva**, Frankreich, *Herstellung eines Klebstoffes*. Man vermischt feingepulvertes Harz, z. B. Kolophonium, Dammar- oder Sandarachar, mit wasserlöslichen Koll., Klebstoffen, wie z. B. Casein, tier. Leim, Kleber, Albumin, l. Stärke, Dextrin, Gummen usw. unter Zusatz von alkal. Substanzen, ohne das Harz jedoch nennenswert zu verseifen. — Z. B. besteht ein Kernbindemittel aus 1 (Teil) Dextrin, 0,6 gepulvertem Harz u. 0,3 Ca(OH)<sub>2</sub>, 0,75—1 Teil des Gemisches wird mit 100 Sand u. 5 H<sub>2</sub>O angesetzt. Ein Etikettenklebemittel für Weißblech besteht aus 1 (Teil) Casein, 1 feingepulvertem Harz u. 0,11 Borax. Das Gemisch wird mit der doppelten Menge H<sub>2</sub>O angesetzt u. mehrere Std. vor Gebrauch stehen gelassen. (F. P. 734 835 vom 7/4. 1932, ausg. 28/10. 1932. D. Prior. 3/6. 1931.) SARRE.

**Stärkefabrik Math. Maier**, Altschweier, Bühl, Baden, *Verfahren zur Herstellung eines feinpulverisierten kleberhaltigen Klebstoffes*, dad. gek., daß vergorener Weizenkleber in bekannten Zerstäubungsvorr. zerstäubt u. gleichzeitig getrocknet wird. — Z. B. wird 1 Teil des pulverförmigen Wienerpappes, der bei 200° zerstäubt worden ist, mit 1 bis 2 Teilen k. W. verrührt, wobei man einen sofort gebrauchsfertigen, klumpenfreien Leim erhält. (D. R. P. 582 018 Kl. 22i vom 23/4. 1932, ausg. 7/8. 1933.) SARRE.

**Hugo Wilcken**, Berlin, *Trägerlose Klebfolie aus glutinhaltigem Eiweiß* u. hygroskop. Substanzen zum Verleimen unter Druck u. Hitze, gek. durch einen Zusatz von *Kautschukmilch*. — Zur Herst. der Folien löst man 600 Teile *Lederleim* in 1800 Teilen W. unter Erwärmen, setzt 48 Teile Glycerin u. NH<sub>4</sub>OH bis zur alkal. Rk. zu, ferner 1 l. Latex, der 20% Glycerin enthält, vermischt innig u. trocknet die Mischung zu endlosen Folien von 0,08—0,15 mm Stärke. (D. R. P. 581 968 Kl. 22i vom 23/7. 1929, ausg. 5/8. 1933.) SARRE.

**Gesellschaft für Überseehandel m. b. H.**, Hamburg, *Verfahren zum Überziehen von Hölzern mit Klebstoff*, insbesondere für die Sperrholzherst., bei dem fl., mit W. anmachbare Klebstoffe in fl. Form auf die Hölzer aufgetragen u. getrocknet werden, dad. gek., daß die Hölzer so schnell mit fl. Klebstoff versehen u. sofort nach dem Auftragen des Klebstoffes einer solchen künstlichen Trocknung unterworfen werden, daß kein W. des Klebstoffes in das Holz eindringt, u. ein prakt. wasserfreier Klebstofffilm auf den Hölzern erhalten wird. — Das so mit Klebstoff überzogene Holz wird dann mit einer anderen Holzfläche, z. B. einem Furnier, in der Heißpresse verleimt, z. B. für Caseinleim bei 90—100° u. 4—7 kg Druck pro qcm während 10 Min. Auch Leime aus Blutalbumin u. kalrtl. Leder- oder Knochenleime sind erfindungsgemäß verwendbar. (D. R. P. 580 884 Kl. 38c vom 17/2. 1932, ausg. 18/7. 1933.) SARRE.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Nitrocellulosekitt*. Man behandelt Lsgg. von *Nitrocellulose* oder *Celluloid* in organ. Lösungsmm. mit Alkali, um die Viscosität der Lsgg. herabzusetzen. — Z. B. sättigt man Aceton mit gasförmigem NH<sub>3</sub> u. löst Celluloid zu 20—50%, vorzugsweise 35% darin auf. Nach einigen Tagen oder nach 2-std. Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 50° ist die Viscosität der Lsg. bis zur Streichfähigkeit zurückgegangen. Weichmachungsmittel u. Harze können zugesetzt werden. (A. P. 1 877 717 vom 28/2. 1924, ausg. 13/9. 1932.) SARRE.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kautschukmilchhaltiger Wasserglas-kitt*, 1. gek. durch einen Zusatz an Vulkanisationsmitteln, wie S, Beschleunigern u. Beschleunigeraktivatoren. — 2. bestehend aus etwa 6 Teilen *Natronwasserglas*, 3 Teilen *Kautschukmilchkonzentrat* (etwa 74%ig), den zur Vulkanisierung des Kautschuks erforderlichen Mengen von Vulkanisationsmitteln u. Zusatzstoffen, wie Asbest, Bariumsulfat, Quarzmehl, gegebenenfalls mehreren dieser Zusatzstoffe. — Z. B. besteht der Kitt aus: 89 (Gewichtsteilen) S, 1,1 pentamethylendithiocarbaminsaures Piperidin, 4,4 ZnO, 30 Quarzmehl, 286 BaSO<sub>4</sub>, 344 Mikroasbest, 600 35%ig. Wasserglas u. 300 74%ig. Latex. Die Kittstellen sind nach dem Trocknen zu erwärmen u. zeigen sich

dann sehr widerstandsfähig gegen alle chem. Angriffe. (D. R. P. 581 357 Kl. 22i vom 31/8. 1930, ausg. 26/7. 1933.) SARRE.

Václav Horák, Prag, Kitt für Autokühler u. dgl., bestehend aus einem Gemisch von K- u. NH<sub>4</sub>-Salzen, höheren Fettsäuren, Schwermetalloxyden, Metallpulver, Silicaten u. organ. Koll. (Gelatine). (Tschechosl. P. 40 130 vom 19/2. 1931, ausg. 25/6. 1932.) SCHÖNFELD.

Eastman Kodak Co., übert. von: Samuel E. Sheppard, Rochester, Amerika, Kitt für optische Linsen, bestehend aus der Mischung eines Stoffes, der durch gleichzeitige Polymerisation von Vinylacetat u. Vinylchlorid entsteht, u. Canadabalsam. (A. P. 1 921 948 vom 2/1. 1929, ausg. 8/8. 1933.) GROTE.

Philip Carey Mfg. Co., übert. von: Albert C. Fischer, Chicago, V. St. A., Herstellung von Dichtungs- und Baumaterial. Man vermischt ein wasserfestes Bindemittel, z. B. eine bituminöse Substanz, in einem geheizten Knetter mit langen Fasern u. preßt die h. M. aus einer Strangpresse in Streifen von gewünschtem Querschnitt. In diesen Streifen befinden sich im Gegensatz zu gewalzten Streifen die Fasern verflochten u. kreuz u. quer angeordnet, so daß die Streifen längs u. quer die gleiche Festigkeit haben. (A. P. 1 881 440 vom 26/12. 1925, ausg. 11/10. 1932.) SARRE.

Schunk & Ebe, Gießen, Dichtungskörper aus einer Masse aus Kohle und einem darin gleichmäßig fein verteilten Metall, insbesondere zur Abdichtung von Wellen von Dampfturbinen, dad. gek., daß die M. durch Kohle einerseits u. durch Metall, dessen Ausdehnungskoeff. größer als derjenige des abzudichtenden Körpers ist, andererseits in solchen Mengenverhältnissen gebildet wird, daß der gesamte Dichtungskörper mit Rücksicht auf den verhältnismäßig geringen Ausdehnungskoeff. der Kohle u. den großen Ausdehnungskoeff. des Metalls den gleichen Ausdehnungskoeff. wie der abzudichtende Körper hat. Zur Abdichtung von Stahlwellen wird z. B. Cu-Metall benutzt. Event. enthält die M. neben Cu noch Sn, etwa in der Zusammensetzung von Alphabronze. Z. B. werden benutzt 20,5% Graphit, 68,5% Cu u. 11% Sn. (D. R. P. 582 572 Kl. 47f vom 4/8. 1931, ausg. 17/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

Philip Carey Mfg. Co., übert. von: Albert C. Fischer, Chicago, V. St. A., Herstellung von bituminösem Dichtungsmaterial. Man schm. Bitumen, z. B. geblasenen Asphalt, setzt der fl. M. einen Flußverzögerer zu, z. B. Asbestfasern, u. vermischt dann mit pflanzlichen Fasern. Dadurch wird eine Imprägnierung der pflanzlichen Fasern vermieden. Das Mengenverhältnis ist z. B. 60% Asphalt, 10% Flußverzögerer u. 30% Cellulosefasern. Zu dem Gemisch von Asphalt u. Asbest kann man auch noch Latex zusetzen, um die Elastizität der M. zu erhöhen. (A. P. 1 881 436 vom 16/10. 1925, ausg. 11/10. 1932.) SARRE.

Quigley Comp., Inc., New York, übert. von: Wirt S. Quigley, New York, V. St. A., Dichtungsmittel für Flanschverbindungen. Die gegeneinander zu liegenden Flanschflächen werden mit einer Paste bestrichen, die zu 29 Gewichtsteilen aus Vermikulit, zu 61 Gewichtsteilen aus Getreidesirup u. zu 9 Gewichtsteilen aus gepulverter Kohle besteht. (A. P. 1 919 087 vom 11/3. 1931, ausg. 18/7. 1933.) HEINR.

## XXIV. Photographie.

J. H. Webb, Die Beziehung zwischen der Abweichung von Reziprozitätsgesetz und dem Inermitteneffekt bei der photographischen Exposition. Ausführliche Beschreibung der zu den Unterss. benutzten Apparatur, die eine Weiterbildg. der von JONES (J. opt. Soc. America 7. [1923]. 305) beschriebenen Anordnung darstellt. Verss. an 4 verschiedenen Emulsionstypen zeigen, daß der Inermitteneffekt eine spezielle Erscheinungsform der Abweichung von Reziprozitätsgesetz darstellt. Vorausgesetzt, daß die Belichtungsfrequenz einen krit. Höchstwert nicht überschreitet, ruft eine intermittierende Beleuchtung mit der durchschnittlichen Intensität dieselbe photograph. Wrkg. hervor, als eine einmalige Belichtung mit der Gesamtintensität. Der krit. Höchstwert der Belichtungsfrequenz variiert bei den verschiedenen Emulsionen u. steht in direkter Abhängigkeit von der Belichtungsintensität. Er bezeichnet diejenige Frequenz, bei der pro Belichtung nur noch 1 Quant auf die wirksame Fläche des photograph. Kornes fällt. Die rechner. Verfolgung der gefundenen Werte zeigt, daß die wirksame Fläche des AgBr-Kornes, die für Belichtung empfänglich ist, dieselbe Größenordnung hat, wie das Korn selbst. Das bedeutet also, daß das Korn auf seiner ganzen Fläche lichtempfindlich ist. (J. opt. Soc. America 23. 157—69. Mai 1933. Eastman Kodak Laboratories.) RÖLL.

**Mate Mudrović**, *Über das Ausbleichen organischer Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Photographie*. Nach einer zusammenfassenden Darst. der wichtigeren einschlägigen Arbeiten gibt Vf. einige Vorschriften zur Darst. des Materials für das photograph. Ausbleichverf. Es wird die Wrkg. der sog. Sensibilisatoren (besser Acceptoren, z. B. *Allylthiocarbamid*-Derivv. u. *Anethol*) für diejenigen Farbstoffe, die durch Red. ausbleichen, u. des *Diphenylchlorinoxalins*, eines Acceptors für die Cyanine, die durch Oxydation ausbleichen, diskutiert. Vf. zeigt, daß die Farbstoffe mit dem Chromophor =Ar=N— in die erste Gruppe (Ausbleichfarbstoffe u. Desensibilisatoren) gehören, die Farbstoffe mit der Gruppe =CH— in die zweite (photograph. Sensibilisatoren). Übergänge sind jedoch vorhanden. Vf. gibt einige Betrachtungen über die Beweglichkeit des H-Atoms in Allylthioharnstoff u. Anethol nach der VORLÄNDERschen Theorie der ungesätt. Gruppen. Die Existenz von Tetraphenylallylradikalen mit 3-wertigem C läßt es sicher erscheinen, daß die H-Atome des Anethols u. Allylthioharnstoffs weniger fest gebunden sind. Die bessere Wrkg. des *Diäthylallylthioharnstoffs* wird durch höhere Basizität u. damit leichtere Oxydierbarkeit erklärt. Beim Anethol besteht Wahrscheinlichkeit, daß es sich auch additiv mit dem Farbstoff verbinden u. dadurch zum farblosen Prod. führen kann. Daß die Gruppe =CH— im Pinaflavol elektropositiven Charakter hat u. reduziert, während sie im Pinakryptol oxydiert, kann dadurch erklärt werden, daß im ersten die —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe dem ganzen Mol. u. der Gruppe =CH— einen positiveren Charakter verleiht. (Arch. Hemiju Farmaciju 7. 74—92. 1933.) RÖLL.

**Carlos Wegner**, Spanien, *Erzielung direkter negativer oder positiver Bilder durch Röntgenstrahlen*. Das zu belichtende Material besteht aus Papier oder Celluloid, welches auf einer oder beiden Seiten bei erhöhter Temp. mit einer lichtempfindlichen Emulsion aus Gelatine, KBr, Ag<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> u. Citronensäure oder KJ u. NH<sub>3</sub> beschichtet ist. Auf der Emulsion ist, ebenfalls bei erhöhter Temp., eine Gelatineschicht aufgebracht. Das mit Röntgenstrahlen belichtete Material wird in einer Lsg. von W., Metol-Hydrochinon, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. KBr entwickelt, in einer wss. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ausgebleicht, nochmals den Röntgenstrahlen ausgesetzt u. fixiert. (F. P. 749 375 vom 20/1. 1933, ausg. 22/7. 1933.) GROTE.

**Roland J. Wilkinson**, Michigan, Amerika, *Entwicklung photographischer Negative*. Um trotz Änderungen des Entwicklers gleichmäßige Wrkgg. zu erzielen, werden von der Fläche eines bestimmten Grautones ein Standardnegativ u. ein zweites Negativ unter anderen Bedingungen hergestellt, worauf durch Vergleich der Negative die verschiedenen Durchlässigkeiten u. damit die erforderlichen Entwicklungsbedingungen ermittelt werden. (Can. P. 303 792 vom 12/4. 1929, Ausz. veröff. 9/9. 1930.) GROTE.

**Stephen Douglas West**, England, *Tönen photographischer Bromsilberbilder*. Das entwickelte Papier wird nach einer Behandlung von 10 Minuten im Härtungsfixierbad der Wrkg. feuchten W.-Dampfes bei einer Temp. von ca. 50—60° ausgesetzt. Die Behandlung findet in einer elektr. geheizten Einrichtung statt. (E. P. 396 935 vom 5/8. 1932, ausg. 7/9. 1933.) GROTE.

**Clare Livingstone Finlay**, England, *Kinofilm mit Mehrfarbenvaster*. Auf dem Rohfilm, der mit den Farbrasterlinien bedruckt werden soll, sind vorübergehend seitlich Perforationen in bestimmter Lage zu den einzelnen Linien angebracht. Der Film wird nach dem Aufdrucken der Farblinien mit lichtempfindlicher Emulsion beschichtet, worauf die zum Fortschalten des Films dienenden Perforationen, auch in bestimmter Lage zu den einzelnen Farblinien, angebracht u. die ersten Perforationen entfernt werden. Mit solchen Filmen ist ein genaues Kopieren möglich. Die Farblinien auf dem Rohfilm werden photograph. durch Kopieren eines Schwarzweißrasters u. nachträgliches Einfärben aufgebracht. (E. P. 394 987 vom 5/1. 1932, ausg. 3/8. 1933.) GROTE.

**Technicolor Inc.**, New York, übert. von: **Leonard T. Troland**, Cambridge, *Härten von Gelatineflächen*. Der mit Bichromatgelatine überzogene Film wird mit einer alkoh. Lsg. von Gelatine u. einer organ. Säure, wie Essigsäure oder Citronensäure, befeuchtet u. dann getrocknet, worauf durch Erhitzung oder Bestrahlung die Härtung bewirkt wird. (A. P. 1 924 890 vom 12/6. 1929, ausg. 29/8. 1933.) GROTE.

**Technicolor Inc.**, New York, übert. von: **Bertha Sugden Tuttle**, Boston, *Reinigungsmittel für Gelatineflächen*, bestehend aus A. u. Diäthylamin. (Vgl. A. P. 1 692 358; C. 1929. I. 964.) (A. P. 1 924 892 vom 20/1. 1926, ausg. 29/8. 1933.) GROTE.