

# Chemisches Zentralblatt.

1934 Band I.

Nr. 10.

7. März.

## Geschichte der Chemie.

**Max von Laue**, *Zur Verteilung der Nobelpreise für Physik am 10. Dezember*. Kurze Darst. der wesentlichen Leistungen von W. HEISENBERG, E. SCHRÖDINGER u. P. A. M. DIRAC. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 719—20. 8/12. 1933. Berlin.) SKALIKS.

**Enrique Gaviola**, *Irving Langmuir*. Kurze Übersicht über den Entwicklungsgang u. die Arbeiten des Nobelpreisträgers für Chemie 1932. (An. Asoc. quim. argent. **21**. Nr. 113. 5—8. April 1933.) WILLSTAEDT.

**Walther Gerlach und Eduard Rüchardt**, *Arnold Sommerfeld zum 5. Dezember 1933*. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 717—18. 8/12. 1933. München.) SKAL.

—, *Arthur Piper Adams (1859—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1645. Dez.) LINDENBAUM.

—, *Walter Craven Ball (1877—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1645—46. Dez.) LINDENBAUM.

**W. Pauli**, *Paul Ehrenfest*. Nachruf für den am 25. Sept. 1933. aus dem Leben geschiedenen Leidener Physiker u. Würdigung seiner Verdienste. (Naturwiss. **21**. 841 bis 43. 1/12. 1933. Zürich.) SKALIKS.

—, *Frederick William Fletcher (1853—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1646—47. Dez.) LINDENBAUM.

**J. Hefter**, *Wladimir Gulewitsch*. Nachruf für den am 6/9. 1933 verstorbenen bedeutenden russ. Biochemiker. (Ber. dtsh. chem. Ges. **67**. Abt. A. 9—10. 10/1. 1934.) LINDENBAUM.

—, *Sydney Alexander Kay (1874—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1647—48. Dez.) LINDENBAUM.

—, *William Harrison Martindale (1875—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1648—49. Dez.) LINDENBAUM.

—, *Norman Urquhart Meldrum, 1907—1933*. Kurzer Nekrolog auf den am 7/6. 1933 verstorbenen jungen Biochemiker. (Biochemical J. **27**. 965—66. 1933.) MAHN.

—, *John Bryson Orr (1840—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1649. Dez.) LINDENBAUM.

**F. François**, *Bericht über das Leben und die Arbeiten von Henri Pélabon (1866—1933)*. Nachruf für den vor kurzem verstorbenen bedeutenden Physikochemiker an der Universität Lille. (Bull. Soc. chim. France [4] **53**. 993—1000. 1933.) LB.

—, *Thomas Cunningham Porter (1860—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1650—52. Dez.) LINDENBAUM.

—, *S. S. Ssalaskin*. Nachruf für den am 4. August 1933 verstorbenen russ. Forscher S. S. SSALASKIN, u. Würdigung seiner Verdienste auf dem Gebiete der physiolog. Chemie. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeskikh Nauk] **32**. 347—51. 1932.) KLEVER.

—, *John Watts (1843—1933)*. Nachruf. (J. chem. Soc. London **1933**. 1652—53. Dez.) LINDENBAUM.

**Edmund O. von Lippmann**, *Einige Bemerkungen zu „R. Bathurst, ein unbekannter Vorläufer Lavoisiers“*. (Vgl. SAECHTLING, C. **1933**. I. 3401.) Vf. weist nach, daß BATHURST nur die gleichen, an ältere Vorstellungen anknüpfenden Anschauungen gehabt hat wie seine Zeitgenossen, u. daß er diese Anschauung nicht weiter gebildet hat. (Angew. Chem. **46**. 351—52. 17/6. 1933.) LORENZ.

**Charlotte Saechting**, *Kurze Erwiderung auf Edmund O. v. Lippmann: Einige Bemerkungen zu „R. Bathurst, ein unbekannter Vorläufer Lavoisiers.“* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt fest, daß BATHURST ebenso wie HOOKE zu den Vorläufern LAVOISIERS gerechnet werden muß. (Angew. Chem. **46**. 698. 4/11. 1933. Prag.) LORENZ.

**R. Gaupp**, *Robert Mayers seelische Erkrankung*. 1. Teil. (Münch. med. Wschr. **80**. 1869—72. 24/11. 1933. Tübingen.) FRANK.

**Eero Tommila**, *Beitrag zur Kenntnis des Chemieunterrichtes in der alten Universität zu Turku, Suomi (Abo, Finnland)*. JOHAN GADOLIN, Professor der Chemie in der Universität zu Turku, 1788—1822, gest. 1856 im Alter von 92 Jahren, hat den Chemieunterricht mit prakt. Übungen im Laboratorium ergänzt. Inventarium Laboratorii Chemici, einige damalige Übungsarbeiten u. die jährlichen Beiträge, welche das Laboratorium vom Staat erhielt, werden geschildert. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.]. 6. 107—12. 15/10. 1933. Helsinki, Univ. [Orig.: finn.; Auszug: engl.].) ROUTALA.

**P. Walden**, *Materie und Energie*. (Vgl. BRÜCKNER, C. 1933. II. 2629.) Geschichtliche Betrachtungen zum Streit um die Priorität der Idee von der „Transmutationsmöglichkeit von Stoff in Energie u. von Energie in Stoff“. (Chemiker-Ztg. 57. 813—14. 1933.) HELLRIEGEL.

**A. Mittasch**, *Über die Entwicklung der Theorie der Katalyse im neunzehnten Jahrhundert*. Vortrag. (Naturwiss. 21. 729—32. 745—49. 13/10. 1933. Ludwigshafen a. Rh.) ZEISE.

**Charlotte Saechting**, *Über das negative Gewicht des Phlogiston*. (Angew. Chem. 46. 754—56. 2/12. 1933. Berlin.) SKALIKS.

**W. Lefèvre**, „Euchlorine“. Vf. tritt auf Grund von Auszügen aus einer Arbeit von DAVY der verbreiteten Ansicht entgegen, daß DAVY das Prod. der Einw. von HCl auf  $KClO_3$  für eine definierte Verb. gehalten habe. DAVY hat erkannt, daß das von ihm als „Euchlorine“ bezeichnete Prod. ein Gemisch ist, dessen Trennung ihm auch teilweise gelang. (Nature, London 132. 714. 4/11. 1933. Shiphay, Torquay.) R. K. MÜLLER.

**J. R. Partington**, „Euchlorine“. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. sieht die von LEFÈVRE angenommene Trennung von  $Cl_2$  u.  $ClO_2$  durch DAVY nicht als erwiesen an; die Trennung scheint zuerst SOUBEIRAN (1831) durch Überleiten des Gemisches über  $Hg_2Cl_2$  gelungen zu sein. Entschieden wurde die Frage durch PEBAL (Liebigs Ann. Chem. 177 [1875]. 1). (Nature, London 132. 714. 4/11. 1933. Wembley.) R. K. MÜLLER.

**Edmund O. von Lippmann**, *Technologie-Geschichtliches aus dem Lande Subartu*. Kurze Zusammenstellung der Ergebnisse der Ausgrabungen von v. OPPENHEIM in Tell Halaf (Subartu am oberen Euphrattal, 4000—2000 v. Chr.) an metall. u. keram. Gegenständen. (Angew. Chem. 46. 696—97. 4/11. 1933. Halle a. S.) LORENZ.

**Max Speter**, *Parerga und Paralipomena oder Weitere Beiträge zur Geschichte des Calciummono-(Super)-, Pyro- und Orthophosphats der Knochenerde, Pflanzen usw.* (Vgl. C. 1932. II. 650. 1406.) Geschichtlicher Überblick über die „Erfindung“ des Superphosphats. Der Name wird zuerst 1797 von PEARSON gebraucht, während die Aufschließung von Knochen mit konz. Schwefelsäure schon 1599 bekannt war. (Superphosphate 6. 217—26. Dez. 1933. Berlin.) LUTHER.

**R. Winderlich**, *Schwimmaufbereiten von Erzen im 15. Jahrhundert*. Der Perser MUHAMMAD IBN MANSUR beschreibt in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts ein Verf. zur Aufbereitung des La'ward (Lasurstein) bzw. der Cu-Erze, wobei das gemahlene Erz mit einem auf gelindem Feuer zur Konsistenz gebrachten Gemisch von Mastix u. Olivenöl zu einem Teig verarbeitet u. dreimal mit W. gewaschen wird. Diese den neuzeitlichen Flotationsverff. entsprechende Methode bewirkt, wie die Nachprüfung mit einer Mischung von  $CuCO_3$  u.  $SiO_2$  ergibt, tatsächlich eine ziemlich rasche Trennung. (Chemiker-Ztg. 57. 971. 9/12. 1933. Oldenburg.) R. K. MÜLLER.

**H. R. Hanley**, *Die Geschichte des Zinks*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 1.) Die Prozesse des Röstens u. Reduzierens der Erze, sowie die Dest. u. Kondensation des Zn-Dampfes werden beschrieben. (J. chem. Educat. 10. 682—88. Nov. 1933. Rolla, Univ. of Miss., School of Mines and Metallurgy.) SKALIKS.

**D. Sidersky**, *Das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose und die Gradeinteilung der Saccharimeter*. Histor. Überblick über die Entw. der Saccharimetrie von ARAGO an über BIOT, SOLEIL, VENTZKE u. a. u. die verschiedenen Normalgewichte, die dem Hundertpunkt entsprechen. (Bull. Ass. Chimistes Sucr. Dist. Ind. agric. France Colonies 50. 355—60. Sept. 1933.) TAEGENER.

**Arno Kapp**, *Dokumentarisches zur Geschichte der Leipziger Essigbrauerei*. Kurzer Rückblick bis 1676. (Dtsch. Essigind. 38. 9—10. 12/1. 1934. Leipzig.) GROSZFELD.

**Eugène Creveaux**, *Die alten Papiermühlen von Thiérache*. Histor. Notizen über die in Thiérache seit dem Ende des 15. Jahrhunderts betriebene Hadernpapierfabrikation. (Rev. sci. 71. 742—46. 23/12. 1933.) FRIEDEMANN.

**Leopold Pollak**, *Vom Gerberviertel im mittelalterlichen Prag*. (Gerber 59. 114. 10/12. 1933.) SELIGSBERGER.

- Gian Carlo Facca, *L'alchimia e gli alchimisti*. Milano: U. Hoepli 1934. (VII, 312 S.) 16°. L. 12.
- [russ.] Boris Nikolajewitsch Menschutkin, Die wichtigsten Etappen in der Entw. der Chemie in den letzten 150 Jahren. 2. erg. Aufl. Leningrad: Isd. Akad. nauk SSSR. 1933. (119 S.) Rbl. 1.25.
- G. J. van Meurs, *Beginselen der scheikunde*. Rotterdam: Nijgh & van Ditmar 1934. 8°. I. Allgemeine en anorganische scheikunde. Ge druk, herzien met medewerking von H. Ph. Baudet. (VII, 326 S.) f 3.25; geb. f. 3.75.
- Technik-Geschichte. Beiträge zur Geschichte d. Technik u. Industrie. Im Auftr. d. Vereines Deutscher Ingenieure. Hrsg. von Conrad Matschoss. Bd. 22. Berlin: VDI-Verl. 1933. (VII, 156 S.) 4°.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

O. L. Brady, *Allgemeine und organische Chemie*. (Vgl. C. 1933. II. 1331.) Fortschrittsbericht: At.-Gew. des C. — Ein opt.-akt. anorgan. Salz (MANN, C. 1933. I. 3863). — Unterss. über Ascorbinsäure (HERBERT u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 3871. 1934. I. 412 u. a.). — Anlagerung von Hydroxylgruppen an die Doppelbindung (PRÉVOST, C. 1933. I. 3696). — Organo-Li-Verbb. (GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 205. 206). (Sci. Progr. 28. 476—81. Jan. 1934. London, Univ. Coll.) R. K. MÜLLER.

Harold C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy, *Namen für die Wasserstoffisotopen*. R. W. WOOD hat (C. 1934. I. 811) für das Isotop  $H^2$  die Bezeichnung „Bar-Wasserstoff“ mit dem Symbol  $\bar{H}$  u. für Verbb. mit  $H^2$  die Kennzeichnung durch einen Querstrich vorgeschlagen (z. B.  $\bar{H}Zl$ ). Vff. erheben verschiedene Einwände dagegen, z. B. den, daß nicht für alle Verbb. nur 2 solche Modifikationen, sondern meist weit mehr existieren (für  $Zl$  13). Aber auch Bezeichnungen wie „Tetra-Deuterobenzol“ für  $C_6H_2^2H_4^2$  u. „Monoprotium-Dideuterium-Nitrid“ für  $NH^1H_2^2$  sind etwas unzweckmäßig. Mehr zu empfehlen ist eine Bezeichnungsweise, die derjenigen in der organ. Chemie entspricht, u. bei der zuerst der obere, dann der untere Index nach dem Buchstaben H gelesen wird (also z. B.  $NH^1H_2^2$  als N H eins, zwei, H zwei, eins). (Science, New York. [N. S.] 78. 602—03. 29/12. 1933. Columbia Univ. u. Bur. of Standards.) ZEISE.

Frank C. Whitmore, *Vorgeschlagene Nomenklatur für schweren Wasserstoff und dessen Verbindungen*. Vf. wendet sich ebenfalls gegen die von R. W. WOOD vorgeschlagene Bezeichnungsweise (vgl. vorst. Ref.), weil es z. B. 34 „Bar-Neopentane“ geben würde. Vf. nennt ein Neopentan mit einem  $H^2$  „Deutero-Neopentan“ oder „Neopentyldeuterid“. (Science, New York. [N. S.] 78. 603. 29/12. 1933. Pennsylvania State College.) ZEISE.

Edward W. Washburn, *Das Bedürfnis nach einer angemessenen Vorsorge zur quantitativen Erzeugung von Deuteriumwasser*. Die relative Leichtigkeit, mit der sich in schwerem W. das Isotop  $H^2$  in die verschiedenen Verbb. einführen läßt, macht die fabrikmäßige Erzeugung großer Mengen schweren W. für wissenschaftliche u. industrielle Zwecke zur Notwendigkeit. Die hierzu erforderlichen Aufwendungen sind im Vergleich zu den sonstigen öffentlichen u. privaten Ausgaben geringfügig. (Science, New York [N. S.] 78. 555—56. 15/12. 1933. Bur. of Standards.) ZEISE.

A. B. van Cleave und A. C. Grubb, *Belege für die Bildung von aktivem Wasserstoff*. Kurzer Bericht über verschiedene Verss. zur Erzeugung u. Identifizierung von akt. H. Im Entladungsrohr erscheint bei Drucken zwischen 40 u. 80 mm Hg ein schwaches Nachleuchten, das 2 starke Linien bei 4634 u. 4582 Å, 3 schwache Linien bei 4205, 4354 u. 4674 Å, sowie ein Kontinuum in dem Gebiete zwischen  $H_\beta$  u.  $H_\gamma$  enthält. Der akt. Bestandteil kann kein gewöhnlicher atomarer Wasserstoff sein. Da die Konz. dieses Bestandteiles in früheren Unterss. auf ca.  $\frac{1}{1000}$  geschätzt wurde, vermuten die Vff., daß es sich hierbei um das Isotop  $H^2$  handeln könnte, das in ähnlicher Konz. vorkommt. (Nature, London 132. 1001. 31/12. 1933. Univ. of Saskatchewan, Chem. Departm.) ZEISE.

P. J. Bouma, *Beitrag zur Dynamik der flüssigen Krystalle*. Es wird über experimentelle Unterss. am *p*-Azoxyanisol berichtet, in denen von der „Schwarmhypothese“ als Grundlage ausgegangen wird. Ein erschöpfendes Ref. der vorliegenden Arbeit läßt sich in knappem Raum nicht liefern, es soll daher hier nur eine kurze Inhaltsangabe gemacht werden: Im 1. Kapitel werden die wichtigsten Eigg. der Schwärme, sowie ältere Unterss. besprochen, besonders die Messungen von KAST (C. 1931. II. 2962) in clektr. Wechselfeldern, worin die Existenz krit. Frequenzen der Größe  $10^5$ — $10^6$  Hertz

nachgewiesen wird. — Im 2. Kapitel werden neue Messungen der *dielektr. Verluste* in *p-Azoxyanisol* bei Frequenzen zwischen  $4 \cdot 10^3$  u.  $3 \cdot 10^6$  Hertz beschrieben, bei denen ebenfalls die von KAST gefundenen krit. Frequenzen zu beobachten sind. Ferner wird die Temp.-Abhängigkeit dieser krit. Frequenzen untersucht. Im 3. Kapitel wird über verschiedene Verss. zur Einstellgeschwindigkeit der Schwärme unter dem Einfluß orientierender oder desorientierender Kräfte berichtet. Im 4. Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse genauer diskutiert, u. es werden einige theoret. Schlüsse gezogen. Es zeigt sich hierbei, daß die Auffassung von KAST (l. c.) in wesentlichen Punkten unzutreffend ist u. abgeändert werden muß. (Arch. néerl. Sci. exact. natur. Ser. III A. 14. 219—84. 1933.)

SKALIKS.

**Boris Nikitin und Paul Tolmatschew**, *Ein Beitrag zur Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. II. Quantitative Bestimmung der Löslichkeit des Radiumsulfats in Natriumsulfatlösungen und in Wasser.* (I. vgl. C. 1932. I. 1477.) Die Löslichkeit von  $\text{RaSO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. verschiedener Konz., also bei Ggw. überschüssiger  $\text{SO}_4$ -Ionen, wird quantitativ untersucht u. an Hand der Resultate die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei äußerst geringen Konz. der einen Ionenart geprüft. — Es wird eine genaue Methode zur Löslichkeitsbest. unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen, vor allem der Adsorption der Ra-Ionen an den Gefäßwänden, ausgearbeitet. Zur Beseitigung der Adsorption muß stets erst das Adsorptionsgleichgewicht erreicht werden durch wiederholtes Behandeln der Gefäßoberflächen mit immer neuen Lösungsportionen. Es werden auch Verss. ausgeführt, bei denen  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{BaCl}_2$  zugegeben wurden. Die gel. Mg- oder Ba-Ionen sollten das Ra-Ion vor Adsorption schützen. Um die Adsorption an den Wänden der zur Emanationsbest. dienenden Gefäße zu vermeiden, werden die Messungen in 5%ig. salpetersaurer Lsg. ausgeführt, da die Anwesenheit überschüssiger H-Ionen die Adsorption der Ra-Ionen verhindert. — Die Resultate der Löslichkeitsbest., die unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen erzielt sind, liegen etwa höher als die in der I. Mitt. angegebenen. Es zeigt sich, daß mit steigender  $\text{SO}_4$ -Ionenkonz. die Löslichkeit des  $\text{RaSO}_4$  abnimmt. Ferner wurde noch einmal unter den neuen Versuchsbedingungen die Löslichkeit des  $\text{RaSO}_4$  in W. bestimmt u. zu  $2,1 \cdot 10^{-1}$  g  $\text{RaSO}_4$  in 100 cem W. bei  $20^\circ$  oder  $6,52 \cdot 10^{-6}$  Mol. gefunden. Die Änderung der  $\text{SO}_4$ -Löslichkeit in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. muß dem Massenwirkungsgesetz folgen, d. h., das Löslichkeitsprod., unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeff. beider Ionen also das „Aktivitätsprod.“, muß konstant bleiben. Wenn für die Aktivitätskoeff. die Werte aus der Tabelle von LEWIS u. RANDALL („Thermodynamik“. Julius Springer, Wien 1927, S. 329) zugrunde gelegt werden, berechnet sich für das Aktivitätsprod. aus der Formel:  $(\text{Ra}^{2+}) \gamma_{\text{Ra}^{2+}} \cdot (\text{SO}_4^{2-}) \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A_{\text{Ra}^{2+}} \cdot A_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{const.}$  ein konstanter Wert von  $4,25 \cdot 10^{-11}$ . [ $(\text{Ra}^{2+})$  u.  $(\text{SO}_4^{2-})$  sind die molaren Konz.,  $\gamma_{\text{Ra}^{2+}}$  u.  $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$  die Aktivitätskoeff. u.  $A_{\text{Ra}^{2+}}$  bzw.  $A_{\text{SO}_4^{2-}}$  die Aktivitäten.] Die Konstanz der Aktivitätsprod. beweist einmal die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch bei den geringsten Konz. des einen Ionenanteils u. gibt andererseits eine Bestätigung der Genauigkeit der von LEWIS u. RANDALL berechneten Zahlenwerte der Aktivitätskoeff. des Sulfats u. des zweiwertigen metall. Ions. (Z. physik. Chem. Abt. A. 167. 260—72. Dez. 1933. Leningrad, Staatl. Radiuminst.)

SENFNER.

**John Chipman**, *Eine Bemerkung über den Dissoziationsdruck von Strontiumcarbonat.* (Vgl. C. 1932. II. 2608.) Vf. berechnet den Dissoziationsdruck von  $\text{SrCO}_3$  bei niedrigen Temp. ( $650$ — $700^\circ$ ) u. findet Werte, die 30% kleiner sind als die von JONES u. BECKER (C. 1928. I. 1162) durch Extrapolation erhaltenen. Das Dissoziationsgleichgewicht wird nicht durch eine gerade Linie für  $\log p$  gegen  $1/T$  dargestellt, da sich die Wärmekapazität der Rk. stark ändert. Es ergibt sich die Gleichung:  $\log p = -11710/T + 0,604 \log T - 0,000765 T + 9,810$  (in mm). Die hiernach berechneten Werte sind tabellar. wiedergegeben u. mit den Werten von JONES u. BECKER sowie TAMARU u. SIOMI (C. 1932. I. 3260) verglichen. (Trans. Faraday Soc. 29. 1266—69. Dez. 1933. Ann Arbor, Michigan, Dep. of Engineering Research, Univ. of Michigan.)

GAEDE.

**Alan Newton Campbell und Herbert Dyson Carter**, *Das System: Mangan-Zinn-Quecksilber.* (Vgl. C. 1933. II. 121.) Es wird das System: Mn-Sn-Hg untersucht. Die experimentellen Methoden sind genau beschrieben. Es zeigt sich, daß ein System, das aus zwei Metallen u. Hg besteht, in gleicher Weise wie ein System von zwei Salzen u. W. behandelt werden kann. Mn u. Sn bilden eine Verb., die über  $30^\circ$  stabil ist u. der die Formel  $\text{Sn}_3\text{Mn}_2$  zugeschrieben wird. Weder die einzelnen Komponenten noch

die Verb. bilden feste Lsgg. mit Hg u. auch keine Verbb. im Sinne der Hydrate. (Trans. Faraday Soc. 29. 1295—1300. Dez. 1933.)

GAEDE.

**F. Roll**, Beiträge zum Einfluß des Ni und Si auf die Mischungslücke des Fe-Cu-Systems im festen Zustand (20°). Die Eisenecke der System Fe-Cu-Ni u. Fe-Cu-Si wird in den Grenzen 5—35% Ni u. 3—30% Cu bzw. 0—10% Cu u. 0—16% Si einer Nachprüfung unterzogen. Steigender Ni-Geh. verkleinert die Mischungslücke, das Gleichgewicht bei Si-Zusatz, jedoch in geringerem Maße. Die Ni-haltigen Schmelzen hatten 1,5—2,1% C, die Si-haltigen 0,8% C. (Z. anorg. allg. Chem. 212. 61—64. 13/5. 1933. Leipzig.)

WENTRUP.

**F. Roll**, Zum Einfluß des Al und Co auf die Mischungslücke von Fe und Cu im festen Zustand. C-haltiges Fe wird mit einer Cu-Al- bzw. Cu-Co-Legierung unter Vermeidung von Oxydation zusammengeschmolzen u. das Bruchgefüge u. die mkr. Eigg. der erstarrten Schmelze untersucht. Es wird die im System Fe-Cu vorhandene Mischungslücke durch Al stark, durch Co nur in geringerem Maße verkleinert. Die Zunahme der Löslichkeit von Cu in Fe durch Al entspricht ungefähr der des Ni (vgl. vorst. Ref.). Legierungen mit mehr als 25% Al neigen zum Zerfall. Zusammenfassend ist über den Einfluß der verschiedenen Elemente auf die Löslichkeitslücke des Systems Fe-Cu (fest) festzustellen: diejenigen bisher untersuchten Elemente, welche in den binären Systemen Fe-X u. Cu-X Mischkristallreihen bilden, sind besonders befähigt, die Cu-Lösungslücke im System Fe-Cu-X zu verkleinern (Ni u. Mn). — Im Binärsystem Cu-Co besteht eine weite Lücke der Mischkristalle, Co verringert daher die Mischkristalllücke in der Legierungsreihe Cu-Fe weniger als Ni u. Mn. Die Elemente Al, Sn, Sb, P, welche im binären System mit Fe oder Cu eine oder mehrere Verbb. aufweisen, verringern, mit Ausnahme des Al, die Cu-Fe-Lücke wenig oder gar nicht. Auch von Elementen, die in Fe oder Cu im fl. oder festen Zustand unl. sind, wird sie kaum oder gar nicht beeinflusst. (Z. anorg. allg. Chem. 216. 133—37. 29/12. 1933. Leipzig-W 34, Prüfamtr der Fa. MEIER u. WEICHELDT.)

E. HOFFMANN.

**Henry Bassett und John T. Lemon**, Das System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei 25°. Bei der Unters. des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  stellten die Vff. folgende Verbb. fest: 1.  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ll. in W., rhomb. Plättchen, 2.  $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ll., mkr. Nadeln, 3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sl., spitze, körnige Krystalle, 4.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sl., mkr. Quadrat, und rechtwinklige Plättchen, bei denen häufig zwei gegenüberliegende Ecken nicht ausgebildet sind. Die Salze sind farblos u. mit Ausnahme von Salz 4 in Berührung mit der Mutterlauge verhältnismäßig stabil. Die drei zuerst angeführten Salze sind in der Literatur bekannt; Salz 4, von den Vff. zuerst beschrieben, hat ein sehr kleines Existenzgebiet. Isomere konnten bei den Na-Ag-Thiosulfaten nicht festgestellt werden. Koordinationschem. Überlegungen führten zu der Annahme der folgenden Strukturen für die Doppelsalze:  $\text{Na}_2[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}[(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$ ,  $\text{Na}_2[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}[\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2]^{2-}$ ,  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}[\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2]^{2-}$  u.  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}[\text{Ag}_4[(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2]^{2-}$ . (J. chem. Soc. London 1933. 1423—27. Nov. Reading, Univ.)

JUZA.

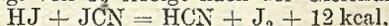
**Ronald B. Mooney und Hugh G. Reid**, Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Chlor. Vff. untersuchen die Rk. zwischen HJ u.  $\text{Cl}_2$  zunächst nach der Methode der Gasstrahlen, dann in Lsgg. von  $\text{CCl}_4$ . Die Bldg. von  $\text{J}_2$  erfolgt immer momentan, d. h. ebenso schnell wie die Lsgg. sich mischen. Der obere Grenzwert für die Halbwertszeit der Rk. beträgt 0,08 sec, was einer Stoßausbeute von  $2,6 \cdot 10^{-6}$  u. einer Aktivierungswärme von 7,6 kcal entspricht. Die Rk. zwischen JCl u. HJ verlief ebenso schnell. Der in Frage kommende Mechanismus lautet:



In Lsgg. von Hexan u. Isopentan bei  $-78^\circ$  u.  $-110^\circ$  verlief die Rk. etwa ebenso schnell, so daß eine Aktivierungswärme kleiner als 5,5 kcal resultieren würde. Beide Werte stehen im Widerspruch zur Theorie der bimolekularen Rk.-Geschwindigkeit von LONDON (C. 1929. II. 1128), lassen aber die Möglichkeit von Dreierstößen ohne Aktivierungswärme offen. (J. chem. Soc. London 1933. 1315—18. Okt. Edinburgh, Univ.)

BRAUER.

**Ronald B. Mooney und Hugh G. Reid**, Die Reaktionen zwischen Jodwasserstoff und den Cyanhalogeniden. Vff. untersuchen die Rkk. zwischen HJ u. CNJ, CNBr u. CNCl in Lsgg. von  $\text{CCl}_4$  durch Mischung der strömenden Lsgg. (vgl. vorst. Ref.). Die colorimet. verfolgte Bldg. von  $\text{J}_2$  erfolgt nach der Gleichung:



wobei  $k = 1,6 \cdot 10^4$  gefunden wird. Die Rk. zwischen HJ u. CNBr verläuft bei Konz.

m/200 mit einer Halbwertszeit von 30 sec, zeigt aber im Gegensatz zu der vorigen Rk. eine erhebliche katalyt. Beschleunigung durch Spuren von W., so daß die Rk.-Geschwindigkeitskonstante  $10^5$  mal kleiner ist als bei der vorigen Rk. Die Rk. zwischen HJ u. C1CN verläuft um noch 2 Größenordnungen langsamer u. ist ebenfalls durch Spuren von W. stark zu beschleunigen. Sie wurde, da sie nach der Gleichung



verläuft, im Gasraum durch Druckmessung verfolgt, wo sie 20—100-mal schneller geht; sie zeigt keinen exakt bimolekularen Verlauf. Die berechneten Aktivierungswärmen sind 9, 15 u. 18 kcal für die Rkk. von HJ mit CNJ, CNBr u. CNCl, also dieselbe Reihenfolge, wie sie POLANYI für die Rkk. mit Na-Dampf gefunden hat (C. 1931. I. 178). (J. chem. Soc. London 1933. 1318—23. Okt. Edinburgh, Univ.) BRAUER.

**Etienne Audibert** und **André Raineau**, *Über den physikalischen Zustand fester Katalysatoren.* (Ann. Office nat. Combustibles liquides 8. 1147—49. Nov./Dez. 1933. — C. 1933. II. 3087.) J. SCHMIDT.

**Carlo Toniolo** und **Giuseppe Giammarco**, *Absorption der Stickstoffoxyde.* Vff. geben neue Nomogramme für die Ermittlung der für einen bestimmten Oxydationsgrad erforderlichen Zeit bei der Rk.  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$  in Abhängigkeit von der Zus. des Ausgangsgasgemisches u. für die Absorption von NO—NO<sub>2</sub>-Gemischen in HNO<sub>3</sub> in Abhängigkeit von deren Konz., der Zus. der Ausgangsgasgemische u. der Temp. (10, 25, 50, 75°). Die Anwendung der Nomogramme wird an Beispielen aus der Praxis erläutert. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 828—43. 1933. Vado Ligure, „Azogeno“ S. A.) R. K. MÜLLER.

**Carlo Toniolo** und **Giuseppe Giammarco**, *Über die katalytische Ammoniak-oxydation.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten auf Grund der Literatur über den Stand der Kenntnis bzgl. der einzelnen bei der NH<sub>3</sub>-Oxydation möglichen Rkk. u. beschreiben dann eigene Verss. Bei den Unterss. über die Optimaltemp. der Rk. muß berücksichtigt werden, daß bei Temp.-Erhöhung infolge Vergrößerung der Stoßzahl die mit der gleichen Katalysatormenge in Berührung kommende NH<sub>3</sub>-Menge zunimmt; die bisher angegebenen Optimaltemp. gelten also nur für die jeweils angewandten bestimmten Rk.-Bedingungen (Druck, NH<sub>3</sub>-Menge, Katalysatormenge usw.). Vff. haben zur Erzielung hoher Temp. u. damit hoher Ausbeuten einen Vorerhitzer aus Al konstruiert (Röhrenofen). Der Vorteil der Anwendung hoher Temp. ergibt sich auch aus Verss. von ANDRUSSOW (C. 1926. I. 2677). Vff. verwenden, wie schon früher empfohlen wurde, mehrere Katalysatornetze hintereinander. Der Zusatz von O<sub>2</sub> u. die Anwendung höherer Drucke macht sich besonders bei der Weiterverarbeitung der Oxydationsprodd. auf HNO<sub>3</sub> günstig bemerkbar. Die mit Pt-Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind so günstig, daß die Suche nach anderen Katalysatoren nach Ansicht der Vff. die Mühe nicht lohnt. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 843—59. 1933. Vado Ligure, „Azogeno“ S. A.) R. K. MÜLLER.

**Susumu Miyamoto**, *Eine Theorie der Lösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in Flüssigkeiten.* (Bull. chem. Soc. Japan 8. 316—26. J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. 3. 327—37. Okt. 1933 [Orig. engl.]. — C. 1933. II. 1299.) R. K. MÜLLER.

**Susumu Miyamoto**, *Eine Theorie der Sublimationsgeschwindigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) (Bull. chem. Soc. Japan 8. 326—31. J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. 3. 339—45. Okt. 1933 [Orig. engl.]. — C. 1933. II. 1299.) R. K. MÜLLER.

**Warren C. Johnson** und **Orus F. Krumbholtz**, *Die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak bei —33,9°.* Die bisherigen Arbeiten über Lsgg. in fl. NH<sub>3</sub> werden zusammengestellt. Die Schwierigkeiten der genauen Best. der Konz. werden dadurch überwunden, daß ein mit der gesätt. Lsg. gefülltes Röhrchen innerhalb des vollständig temperierten geschlossenen App. mit einer Haspel durch einen weitgebohrten Metallhahn aus dem Gemisch von Lösungsm. u. festem Salz herausgeholt wird; die Rührung geschieht magnet. von außen; das NH<sub>3</sub> im Außenbad wird durch elektr. Heizung im Sieden gehalten. Das NH<sub>3</sub> der Lsg. wird (eventuell unter Erwärmen) verdampft u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewogen; der Salzurückstand wird ebenfalls gewogen; die D. der Lsg. mit einer WESTPHALSchen Waage bestimmt. Bei K-Salzen u. AgCl stellt sich das Gleichgewicht nur sehr langsam ein. Untersucht werden NaCl, NaBr, KCl, KBr, K-Acetat, KCN, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, LiCl u. AgCl. Bei der Berechnung wird das reine, anhydr. Salz als Bodenkörper bzw. Rückstand angenommen. Die Werte sind, je nach der Löslichkeit, auf 0,5—3% sicher; jedenfalls besser als indirekt bestimmte. Die Löslichkeit von KCl u. KBr in fl. NH<sub>3</sub> nimmt mit steigender Temp. stark ab, bei Na-

u. NH<sub>4</sub>-Salzen scheint das Gegenteil der Fall zu sein. (Z. physik. Chem. Abt. A. 167. 249—59. Dez. 1933. Chicago, Univ., G. H. JONES-Lab.) W. A. ROTH.

**I. M. Kolfhoff** und **E. B. Sandell**, *Untersuchungen über Kopräzipitation. VI. Veränderungen des inneren Aufbaues frischgefällter Niederschläge.* (V. vgl. C. 1933. II. 2657.) Am Beispiel der Fällung des Calciumoxalats wird an Hand von Kopräzipitationsverss. gezeigt, daß der innere Aufbau eines Nd. kurz nach der Fällung noch nicht der endgültige ist, sondern danach noch starke Veränderungen durchmacht. Ein Teilchen ist anfangs stark durchsetzt von Lockerstellen im Sinne SMEKALS, das sind tief sich in das Innere hineinziehende Risse, die im günstigsten Falle mit Krystallmaterial gefüllt werden können, meist aber an ihrem Eingang blockiert werden, u. so eine von der übrigen Oberfläche getrennte innere Oberfläche entstehen lassen. Diese ist in Ndd. aus h. Lsgg. viel größer als aus k., u. spielt sonst eine Rolle bei Fällungen, in denen Fremdionen mitgerissen werden können: nach Adsorption an der Oberfläche u. in den Lockerstellen können nur diejenigen Fremdionen entfernt werden, die an der Oberfläche, nicht dagegen diejenigen, die in blockierten Lockerstellen adsorbiert sind. (J. physik. Chem. 37. 723—33. Juni 1933. Minneapolis, Minnesota, Univ., School of Chemistry.) ROG.

**Robert Hart Bradbury**, *A first book in chemistry*; 3rd ed. New York: Appleton-Century 1934. (643 S.) 12<sup>o</sup>. lea. cl., 1.80.

**A. Frederick Collins**, *How to understand chemistry: the principles and laws.* London: Appleton-Century 1934. (336 S.) 8<sup>o</sup>. 3 s. 6 d. net.

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

**A. Landé**, *Die Möglichkeit der elektrischen Ladung.* Die Schwierigkeit bei der Erklärung der Existenz von korpuskularen, elektr. Ladungen wird oft durch die Feststellung zum Ausdruck gebracht, daß ein Elektron sich in kurzer Zeit auflösen würde, wenn nur elektr. Kräfte in ihm wirksam wären. Vf. stellt sich die Frage nach der Größenordnung der Zeit, innerhalb deren sich das Elektron in jenem Falle auflösen müßte. Er findet, daß eine kontinuierliche Ladungsverteilung überhaupt keine Existenzmöglichkeit besitzt u. daß die Frage, was eine Anhäufung von Ladung unter ihren eigenen Kräften bewirken könnte, gar nicht beantwortet werden kann, weil eine kontinuierliche Ladungsverteilung, die von sich aus etwas bewirkt, entweder den MAXWELLSchen Gleichungen oder den Erhaltungssätzen der Energie u. des Momentes sowie dem Satz von der Trägheit der Energie widersprechen würde. Es ist aber auch nicht möglich, irgendein System mechan. Kräfte auszudenken, das die Existenz einer Ladungsverteilung gemäß jenen allgemeinen Sätzen sichern würde (abgesehen von vollkommen symm. Fällen, wobei aber jeweils nur ein elektr. Teilchen existieren kann). Hiernach hat man entweder die Vorstellung von der Existenz einer kontinuierlichen Ladung überhaupt aufzugeben u. das Elektron als mathemat. Punkt anzunehmen (was aber dem Satz von der Trägheit der Energie widerspricht) oder man hat die Definition der Ladung u. des Ladungsflusses in den MAXWELLSchen Gleichungen  $\rho = \text{div } E$ ,  $q v/c = \text{curl } H - \dot{E}/c$  aufzugeben. (Physic. Rev. [2] 44. 689. 15/10. 1933. Ohio State Univ.) ZEISE.

**O. Halpern**, *Streuprozesse an Elektronen in negativen Energiezuständen.* Wenn DIRACS Löchertheorie richtig ist, müßte auch Streuung von Licht im „Vakuum“, nämlich an den Elektronen negativer Energie, stattfinden: Haben alle Lichtquanten die gleiche Richtung, so können die Streuprozesse nur ihre Frequenz vermindern; haben sie verschiedene Anfangsrichtung, so kann sich bei gleichzeitiger Wrkg. zweier Quanten sowohl ihre Frequenz als ihre Richtung ändern. (Physic. Rev. [2] 44. 855—56. 15/11. 1933.) KOLLATH.

**Manfred von Ardenne**, *Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen.* Allgemeine Betrachtungen über die Herst. von achromat. Elektronenlinsen. (Z. Physik 86. 802—09. 7/12. 1933.) BRÜCHE.

**A. E. Shaw**, *Elektronenbahnen in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern.* (Vgl. BARTKY u. DEMPSTER, C. 1929. II. 1266; BONDY u. POPPER, C. 1933. II. 1397.) Die Fokussierungseigg. von gekreuzten elektr. u. magnet. Feldern für Elektronen wurden untersucht. Es ergab sich, daß diese Feldkombination einen extrem scharfen Brennpunkt liefert, in guter Übereinstimmung mit der theoret. Voraussage. Messungen der elektr. Feldstärke haben die Anwesenheit von Polarisationschichten gezeigt, welche sich auf den Elektroden des elektr. Feldes bilden. Derartige Schichten setzen die bei der Ablenkung des Elektronenstrahls wirksame Spannung herab. Ihre absol. Größe

wurde gemessen für Bronze u. Gold; sie hängt ab vom Plattenmaterial, vom Gasdruck, von der Elektronendichte. Die Schichten sind konstant bei gleichbleibenden Bedingungen u. ändern sich mit diesen in reversibler Weise. Unter direkter Elektronenbeschöpfung kann sich eine Metalloberfläche mit einer dauerhaften isolierenden Schicht überziehen. Fehler bei  $e/m$ -Bestst. dürften auf diese Erscheinungen zurückzuführen sein. (Physic. Rev. [2] **44**. 1006—11. 15/12. 1933. Chicago, Univ., RYERSON Phys. Lab.) ETZR.

**Fritz Sauter**, *Zur stationären Behandlung der elastischen Streuung sehr schneller Elektronen*. Vf. zeigt, daß die bekannte Methode, die von BORN mit Erfolg auf die Behandlung der elast. Streuung von Elektronen an stat. Kraftfeldern nach der unrelativist. Wellenmechanik angewandt wurde, sich auch in der relativist. Wellenmechanik durchführen läßt. (Z. Physik **86**. 818—20. 7/12. 1933.) KOLLATH.

**A. Pharo Gagge**, *Magnetische Methode zur Bestimmung der Winkelverteilung an Gasmolekülen gestreuter Elektronen*. Es wird eine neue Methode zur Messung von elast. u. unelast. gestreuten Elektronen in Gasen angegeben; der ganze Versuchsraum befindet sich in einem zur Elektronenstrahlrichtung transversalen Magnetfeld, die primären u. die gestreuten Elektronen bewegen sich also auf Kreisbahnen. Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber früheren sind 1. die Möglichkeit zur Ausdehnung der Streumessungen bis zum Streuwinkel  $180^\circ$  u. 2. eine große Streuintensität, da Fokussierung der Streustrahlen im Magnetfeld stattfindet. Beispiele für Winkelverteilungen elast. (80 V u. 30 V primär) u. unelast. gestreuter Elektronen (23 V primär) werden für Hg-Dampf angegeben. (Physic. Rev. [2] **44**. 808—14. 15/11. 1933. Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) KOLLATH.

**Robert K. Brode**, *Quantitative Untersuchungen über Stöße von Elektronen mit Atomen*. Allgemeine krit. Übersicht. (Rev. mod. Physics **5**. 257—79. Okt. 1933. Univ. of California.) BRAUER.

**P. M. S. Blackett**, *Das positive Elektron*. Zur Best. einiger Eigg. des positiven Elektrons wird die genaue Unters. seiner Entstehung vorgeschlagen. Hierbei kommt besonders die Absorption eines Bündels homogener  $\gamma$ -Strahlen durch schwere Elemente in Frage. Die gut gefilterte  $\gamma$ -Strahlung von Th C' ist nahezu homogen u. besitzt eine Energie von  $2,62 \cdot 10^6$  V. Treffen diese  $\gamma$ -Strahlen auf ein schweres Element, so werden positive Elektronen ausgelöst. Positive Elektronen werden ebenfalls erzeugt, wenn die Strahlung von Be, das durch  $\alpha$ -Teilchen beschossen wird, absorbiert wird. Die Verss. haben die Anzahl von positiven Elektronen ergeben, die in Vorwärtsrichtung von verschiedenen Elementen ausgelöst worden sind. Die Anzahl der positiven Elektronen nimmt stark mit der Energie der Quanten u. mit der Kernladungszahl des Absorbers zu. Die maximale Energie der positiven Elektronen, die von einer bestimmten Strahlung erzeugt werden, scheint für alle Absorber nahezu gleich zu sein. Wird der Ursprung der Teilchen im Kern angenommen, so wird eine Änderung der maximalen Energie mit dem Kerntyp erwartet. Werden die positiven Elektronen dagegen außerhalb des Kerns erzeugt, so können einige wichtige Folgerungen daraus gezogen werden. 1. Die Bldg. von Elektronenzwillingen. 2. Das positive Elektron muß den Spin  $\frac{1}{2}$  haben u. so der FERMI-DIRAC-Statistik gehorchen. 3. Aus der Häufigkeit der Bldg. von Elektronenzwillingen kann die Häufigkeit des umgekehrten Prozesses, bei dem ein positives Elektron u. ein negatives Elektron aufeinander stoßen u. mit dem Felde eines Atoms einwirken, um ein einfaches Strahlungsquant zu erzeugen, gefolgt werden. Die DIRACsche Formulierung der Wellengleichung für ein Elektron, das sich in einem Potentialfeld bewegt, ist relativist. invariant. Die Lsg. dieser neuen Wellengleichung führt nicht nur wie im Falle des H-Atoms zu einer völligen Erklärung der Feinstruktur der Spektrallinien, sondern auch zu einer Erklärung des Spins u. des magnet. Elektrons selbst. Die Absorption der harten  $\gamma$ -Strahlen durch Atome, die die Erzeugung von Paaren entgegengesetzt geladener Elektronen zur Folge hat, kann als eine photoelektr. Absorption durch Elektronen mit negativer kinet. Energie, die nahe dem Kern sind, betrachtet werden. Die Anzahl dieser virtuellen Elektronen, die für die Absorption wirksam sind, ist der Quadratwurzel der Kernladungszahl proportional. Diese Zahl beläuft sich auf etwa 1 für jedes Pb-Atom. Die positiven Elektronen sind zuerst in Verb. mit der Höhenstrahlung beobachtet worden. Obgleich alle Erscheinungen noch nicht völlig erklärt werden können, lassen sich doch bereits einige wichtige Tatsachen feststellen. 1. Von den schnellen Teilchen, die die Höhenstrahlungsisomisation in Meereshöhe bewirken, besteht die eine Hälfte aus positiven u. die andere Hälfte aus negativen Elektronen. Ihr Energiegebiet reicht von einigen  $10^6$  V bis nahezu  $10^{10}$  V. 2. Dasselbe Verteilungsverhältnis wird in den „Showers“ gefunden. 3. Es zeigt sich, daß

die Mehrzahl der in die Erdatmosphäre eindringenden Teilchen positiv geladen ist. (Nature, London 132. 917—19. 16/12. 1933. Cambridge, Cavendish Lab.) G. SCHMIDT.

**Carl Eckart**, *Ein Vergleich der Kerntheorien von Heisenberg und Wigner*. I. Die Energieniveaus der WIGNERSchen Gleichung für Protonen u. Neutronen in Kernen werden mit denen der HEISENBERGSchen Gleichung verglichen. Zum Zwecke dieses Vergleiches wird angenommen, daß die Potentialenergiefunktion von WIGNER mit der HEISENBERGSchen Austauschenergie ident. ist. Aus den Berechnungen folgt, daß das niedrigste Energieniveau der WIGNERSchen Gleichung niedriger (stabiler) sein muß als das kleinste Niveau der HEISENBERGSchen Gleichung, mit Ausnahme bei  $H^2$ , für welches die beiden Niveaus gleich sind. Beide Gleichungen ermöglichen die Best. der Massendefekte von  $He^4$  u.  $H^2$ . Aus der HEISENBERGSchen Gleichung kann weiterhin abgeleitet werden, daß die Kerne  $H^3$  u.  $He^3$  instabil sind. (Physic. Rev. [2] 44. 109—11. 15/7. 1933. Univ. von Chicago.) G. SCHMIDT.

**W. Świetosławski**, *Über das Neutronengleichgewicht der nichtradioaktiven Elemente*. (Vgl. C. 1933. I. 1076.) Vf. gibt für das At.-Gew. eine allgemeine Formel an, die ein Vielfaches des Halb- $\alpha$ -Teilchens u. des Neutrons enthält. Durch entsprechende Änderung der beiden auftretenden Veränderlichen wird die Atomumwandlung unter Emission von  $\alpha$ -Teilchen u. Protonen wiedergegeben. Zur Bldg. aller Atomarten wird angenommen, daß die Isotopen Neutronen emittieren oder aufnehmen können unter Herst. eines Neutronengleichgewichtes bei den gegebenen Bedingungen. Die Häufigkeit eines jeden Isotops wird durch den Anteil der Bldg. u. des Abbaus der entsprechenden Neutronen bestimmt. Da Neutronen durch die Elemente emittiert werden können, kann den Neutronen ein kleines Ionisierungsvermögen, eine Röntgenstrahlungsemission u. in einigen Fällen ein Elektronensprung in den Kern zugeschrieben werden. (Acta phys. polon. 1. 487—89. 1932. Warschau.) G. SCHMIDT.

**E. C. Pollard**, *Versuche mit Protonen, die bei der künstlichen Zertrümmerung des Stickstoffkerns erzeugt worden sind*. Die Arbeit des Vf. diente zur Entscheidung der Frage, ob die  $\alpha$ -Teilchen durch Resonanz oder über die Spitze des Kernpotentialberges in den Kern eintreten. Weiterhin wurde untersucht, ob die aus N erzeugten Protonen genau homogen sind. Die Energiegrenzen der zertrümmernden  $\alpha$ -Teilchen werden durch Änderung der D. der  $N_2$ -Gasschicht hergestellt. Bei der benutzten Versuchsanordnung durchqueren die bei der Zertrümmerung erzeugten Protonen eine Au-Folie u. treten in eine Ionisationskammer ein, die mit einem Verstärker verbunden ist. Die erhaltenen Absorptionskurven sprechen für einen Eintritt der  $\alpha$ -Teilchen über den Gipfel des Potentialberges u. nicht für einen Resonanzprozeß. Die Höhe der Potentialschwelle wird zwischen 4,1 u.  $4,4 \cdot 10^6$  eV angegeben. Eine weitere Unters. der Absorptionskurve der Protonen lieferte eine zweite Protonengruppe bei 6,6 cm Reichweite, die durch einen Resonanzprozeß mit einem  $\alpha$ -Teilchen von 2,2 cm Reichweite oder  $3,5 \cdot 10^6$  eV Energie hervorgerufen worden ist. (Proc. Roy. Soc., London Ser. A 141. 375. 1/8. 1933.) G. SCHMIDT.

**Gordon L. Locher**, *Die Neutronen aus Höhenstrahlungsstößen*. Vf. gibt in seiner Arbeit Nebelkammeraufnahmen von Bahnen der Neutronen-Rückstoßatome, von 2 langen Kernbahnen u. von Gruppen gleichzeitig auftretender Bahnen wieder, welche nach verschiedenen Punkten konvergieren. Aus den photograph. Aufnahmen wird geschätzt, daß etwa  $\frac{1}{3}$  der Entladungen von Stößen herrühren u.  $\frac{2}{3}$  von verzweigten Bahnen, Doppelbahnen usw. Unter der Voraussetzung, daß jeder Ionenstoß seine Energie von einem einfachen primären Teilchen erhält, muß angenommen werden, daß das primäre Teilchen Sekundärteilchen erzeugt, die äußerst wirksam in der Bldg. tertiärer Zentren sind. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Sekundärteilchen Quanten sind. Für einige Quanten niedriger Energie wird angenommen, daß sie von Stößen ausgel. worden sind. (Physic. Rev. [2] 44. 779—81. J. Franklin Inst. 216. 673—82. 1933. Bartol Research Foundation, Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

**Pierre Curie und W. A. Lub**, *Über die  $\alpha$ -Strahlen langer Reichweite, die vom aktiven Niederschlag des Actiniums emittiert werden*. Für die Messungen der  $\alpha$ -Reichweiten wurde der akt. Nd. von Ac benutzt, dessen Anfangsaktivität einer Emission von  $2 \cdot 10^8$  bis  $3 \cdot 10^8$   $\alpha$ -Teilchen von RaC pro Sek. entsprach. Der akt. Nd. wurde auf einer dünnen Au-Scheibe von 5 mm Durchmesser gesammelt. Die von dieser Strahlenquelle emittierten  $\alpha$ -Teilchen wurden nach der Scintillationsmethode gezählt. Die Absorption wurde durch Einschalten von Folien bewirkt. Die  $\beta$ -Strahlen wurden durch ein magnet. Feld abgelenkt. Die Absorptionsschichten bestanden aus Au, weil dieses Element keine H-Teilchen durch Umwandlung bzw. keine natürlichen H-Teilchen emittierte.

In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Messung, die durch die kleine Anzahl der gezählten Teilchen bedingt sind, stimmen alle Versuchsreihen gut überein. Die Ergebnisse sprechen für die wahrscheinliche Existenz von  $\alpha$ -Teilchen mit Reichweiten zwischen 9 u. 10 cm, die von Ac (C + C') emittiert worden sind. Die Anzahl der  $\alpha$ -Teilchen langer Reichweite verhält sich wie etwa  $3 \cdot 10^{-7}$  pro umgewandeltes AcC-Atom oder wie etwa  $9 \cdot 10^{-5}$  pro umgewandeltes AcC'-Atom. (J. Physique Radium [7] 4. 513—16. Sept. 1933. Paris, Inst. du Radium.) G. SCHMIDT.

**A. Fernau**, *Über das Austreten von Ionen aus Glas- und Bergkrystallgefäßen unter dem Einfluß von Radiumstrahlen*. Über die beim Altern u. in erhöhtem Maße unter dem Einfluß der durchdringenden Ra-Strahlung auftretende Steigerung der Leitfähigkeit von Cerhydroxyd- sowie Eisenhydroxydsol u. deren Gallerten liegen bereits Verss. verschiedener Autoren vor. Auch Kontrollen zeigten als Alterserscheinung eine Erhöhung der Leitfähigkeit, welche zum Teil durch die mit der Zeit zunehmende Dehydratation der Solteilchen u. die dadurch bedingte größere Beweglichkeit derselben, zum Teil infolge Steigerung der Hydrolyse der ionogenen aufladenden Komplexe zu erklären ist. Außerdem waren durch Ra-Bestrahlung aus der Glaswand der Gefäße ausgelöste Ionen an der Erhöhung der Leitfähigkeit beteiligt. Zur Überprüfung dieser letzten Aussage wurden Verss. an W. im ungedämpften Thüringer Glas, gedämpften Jenaer Glas u. Bergkrystallgefäß vorgenommen. Diese Verss. ergaben, daß durch Bestrahlung von Leitfähigkeitsw. mit  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen regelmäßig ein merklicher Anstieg der spezif. Leitfähigkeit vorliegt, der von dem verwendeten Gefäßmaterial abhängt, aber auch im reinsten Quarzgefäß noch deutlich ist. Es werden die Leitfähigkeiten von  $H_2O_2$ -Lsgg. verschiedener Konz. bestimmt, wobei sich ergibt, daß die durch die Ra-Strahlung erzeugte u. quantitativ bestimmte  $H_2O_2$ -Menge für den auftretenden Leitfähigkeitsanstieg nicht ausreicht. Als wahrscheinliche Ursache der durch Strahlung bewirkten Zunahme der spezif. Leitfähigkeit darf die Freisetzung von Ionen aus den bestrahlten Gefäßwänden angenommen werden. (Physik. Z. 34. 899—900. 15/12. 1933. Wien, Univ.) G. SCHMIDT.

**Wm. D. Urry**, *Helium und das Problem geologischer Altersbestimmung*. Die auf radioakt. Zerfallsprozessen basierenden Methoden geolog. Altersbest. sind zusammengefaßt unter Hervorhebung der Ra-He-Methode. Der Einfluß des Geh. an Th neben U auf die Altersbest. wird berechnet. Danach können früher gemachte Bestst. maximal ein bis zu 15% zu hohes Alter ergeben haben. Zusammenstellung der wichtigsten Literatur. (Chem. Reviews 13. 305—43. Okt. 1933. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.) HOFEDITZ.

**Alfred C. Lane**, *Alter des Fitchburg Granits*. Vf. berichtet über eine von **F. Hecht** mit 18 mg Substanz ausgeführte Mikroanalyse eines Uraninits von Fitchburg, der 59%  $U_3O_8$  u. 3,86%  $ThO_2$  enthält. Aus der Analyse ergibt sich für das Alter des Granits 366 Millionen Jahre. (Science, New York [N. S.] 78. 435. 10/11. 1933.) P. L. GÜ.

**Piero de Cori**, *Analyse der aus Monazit und aus Ilmenit gewonnenen Gase*. Beim Erhitzen im Vakuum auf 1100° gibt die untersuchte Probe Ilmenit auf 100 g 52,04 cm Gas ab; dessen Zus. ist: 86,10%  $CO_2$ , 5,43% CO, 8,47% Restgas ( $N_2$ ,  $H_2$ , Edelgase). Die Gasentw. beginnt bei 450°. — Der He-Geh. des von Monazit beim Erhitzen (von 250° an) abgegebenen Gases nimmt bis 850° zu, dann bei weiterem Erhitzen bis 1100° ab, im ganzen werden auf 100 g Mineral 50,23 cm He erhalten. Vf. gibt die Mengen u. Analysen der in verschiedenen Temp.-Bereichen gewonnenen Gase. Die He-Entw. erreicht ihr Maximum zwischen 650 u. 850°. Bei langsamerem Erhitzen werden höhere Werte für die Gasentw. bei niedrigeren Temp. gefunden. Die durch Vergleich mit  $U_3O_8$  bestimmte Radioaktivität ist etwa 5 mal geringer als dem He-Geh. entsprechen würde. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 714—20. 1933. Mailand, T. H., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**V. Trkal**, *Bemerkungen über die Arbeit von J. Neukirchen über die Streuung harter  $\gamma$ -Strahlen*. Vf. beschreibt die sich aus der experimentellen Anordnung von NEUKIRCHEN (Z. Physik 6 [1921]. 101) ergebenden theoret. Folgerungen, die eine Best. des Diffusionskoeff., der der Absorptionswrkg. der harten  $\gamma$ -Strahlen entspricht, gestatten. (J. Physique Radium [7] 4. 665. Nov. 1933.) G. SCHMIDT.

**H. Hönl**, *Atomfaktor für Röntgenstrahlen als Problem der Dispersionstheorie (K-Schale)*. (Vgl. C. 1933. II. 1837.) Das für die kohärente Streustrahlung maßgebende Moment des Atoms setzt sich nach der WALLERSchen Dispersionsformel (vgl. C. 1929. II. 527) aus 2 Termen zusammen, von denen der 1. der geometr.-interferenzmäßigen Theorie des Atomfaktors (Streuwrkg. einer „Ladungswolke“) entspricht, während der

2. dem Einfluß der „anormalen Dispersion“ der einzelnen Elektronenschalen des Atoms Rechnung trägt. Dieser 2. Bestandteil läßt sich (auf Grund eines Additionstheorems für Kugelfunktionen) nach Multipolen entwickeln. Die Berechnung der Frequenzabhängigkeit wird für den Dipol u. Quadrupol der *K*-Schale durchgeführt. — Zur Deutung der Atomfaktorbest. in der Gegend der *K*-Kante erweist sich die Berücksichtigung der Dipolglieder der *K*-Schale als vollständig ausreichend; die theoret. geforderte Winkelabhängigkeit der  $\Delta F$ -Werte, die infolge des Quadrupols auftritt, liegt völlig innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit. Die berechneten Kurven, welche besonders auf der langwelligen Seite von der aus der KALLMANN-MARKSchen Dispersionsformel gewonnenen Kurve abweichen, sind im ganzen in guter Übereinstimmung mit neueren Meßergebnissen, besonders mit denen an Fe u. Cr von GLOCKER u. SCHÄFER (vgl. nachst. Ref.). (Ann. Physik [5] 18. 625—55. Nov. 1933. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik.)

SKALIKS.

**Karl Schäfer**, *Atomfaktorbestimmung im Gebiet der anomalen Dispersion*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 2676.) Ausführliche Mitteilung über die C. 1933. II. 1837 referierte Arbeit (GLOCKER u. SCHÄFER). (Z. Physik 86. 738—59. 7/12. 1933. Stuttgart, Röntgenlab. d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

**Max Kohler**, *Einfluß der Absorption der Krystalle auf die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen nach der dynamischen Theorie*. Die vorliegende Arbeit ist eine Ergänzung der Unters. von v. LAUE (Ergebn. exakt. Naturwiss. 10 [1931]), in der nichtabsorbierende Krystalle behandelt wurden. Die neue Form der dynam. Theorie ist so angewandt worden, daß ganze Bereiche der Zelle als absorbierend betrachtet werden. Quantitative Prüfung am Beispiel der (111)-Reflexion von  $W L \beta_1$ -Strahlung an ZnS. (Physik. Z. 34. 839. 15/11. 1933. Berlin-Wilmersdorf.)

SKALIKS.

**G. E. M. Jauncey und Ford Pennell**, *Streuung von Röntgenstrahlen an gepulverten Krystallen*. Die beim Auftreffen von monochromat. Röntgenstrahlen auf Krystallpulver gestreute Strahlung besteht aus einem Anteil gerichteter Strahlen (DEBYE-SCHERRER-Kegel) u. dem dazwischenliegenden diffusen Untergrund. Um die mittlere Streuung zu messen, kann man nach einem Vorschlag COMPTONS eine Ionisationskammer mit breitem Fenster benutzen, das mehrere DEBYE-SCHERRER-Kreise, sowie die diffuse Streuung zwischen ihnen auffängt. Wesentlich ist, daß bei gegebener Stellung des Spektrometers ein breiteres Gebiet von  $(\sin \frac{1}{2} \Phi) / \lambda$  in das Fenster der Ionisationskammer gelangt. Das kann in verschiedener Weise geschehen: 1. breites Fenster, aber eine einzige Wellenlänge, 2. schmales Fenster, breite Spektralbande, 3. breites Fenster, breite Spektralbande. COVEN (C. 1932. II. 3518) hat Verss. nach der 1. Methode gemacht, die Ergebnisse sind aber nicht zuverlässig. Daher haben Vff. neue Unters. nach der 3. Methode gemacht. Das Fenster der verwendeten Ionisationskammer nahm ein Strahlenbündel mit 6° Divergenz auf. Strahlung einer bei 54,9 kV betriebenen W-Röhre, gefiltert durch 3,25 mm Al. Die Spektralverteilung wurde durch Reflexion an Steinsalz bestimmt. Als Streukörper dienten Preßlinge aus Pulvern von *KCl*, *CaS*, *NaF* u. *MgO*; die bei verschiedenen Winkeln (5—90°) gestreute Intensität wurde mit der unter 90° an Paraffin gestreuten verglichen. Die auf Grund der Theorie von JAUNCEY u. HARVEY berechneten Werte stimmen mit den beobachteten im ganzen untersuchten Wellenlängenbereich u. bei allen Krystallen sehr gut überein. — Es wird darauf hingewiesen, daß eine aus Absorptionsmessungen bestimmte Durchschnittswellenlänge nahezu ident. ist mit der aus der Spektralzus. abgeleiteten. (Physic. Rev. [2] 43. 505—15. 1933. WASHINGTON Univ., Dept. of Physics.)

SKALIKS.

**G. E. M. Jauncey und Ford Pennell**, *Streuung von Röntgenstrahlen an gepulverten Krystallen bei niedrigen Temperaturen*. Nach JAUNCEY (C. 1933. I. 3878) soll der wahre Atomformfaktor in Krystallen eine Funktion der Temp. sein; er soll mit sinkender Temp. kleiner werden. Vff. haben diese theoret. Feststellung nach ihrer früher (vgl. vorst. Ref.) mitgeteilten Methode mit genau derselben Strahlung an *KCl*- u. *NaCl*-Pulver nachgeprüft. Es wurden Messungen bei verschiedenen mittleren Winkeln  $\Phi$  u. großem Bereich von  $(\sin \frac{1}{2} \Phi) / \lambda$  jedesmal bei den beiden Temp. 295 u. 103° K angestellt. Mit *NaF* wurden nur geringe, unregelmäßige Änderungen innerhalb der Fehlergrenzen beobachtet, mit *KCl* eine geringe Abnahme des Atomfaktors mit der Temp., die man vielleicht im Sinne der Theorie deuten könnte. (Physic. Rev. [2] 44. 138—40. 1/8. 1933. St. Louis, WASHINGTON Univ., Dept. of Physics.)

SKALIKS.

**Fritz Sauter**, *Zur unrelativistischen Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums*. Die strenge Berechnung des Bremspektrums unter Annahme eines idealisierten Antikathodenmodells ist umständlich u. enthält außerdem physikal. Schwierigkeiten. Es

wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß sich diese Schwierigkeiten bei Anwendung eines Näherungsverf. vermeiden lassen. (Ann. Physik [5] 18. 486—96. Nov. 1933. Berlin, Inst. f. theoret. Physik d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

**A. H. Barnes**, *Struktur der K-Absorptionsgrenzen der Elemente Mangan bis Zink für Röntgenstrahlen*. Mit dem Doppelkrystalspektrometer wurden die K-Kanten der freien Elemente *Mn, Fe, Co, Ni, Cu* u. *Zn* u. der Oxyde *Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO* u. *ZnO* untersucht. Die absorbierenden freien Elemente waren in Folienform vorhanden, die Oxyde wurden als feine Pulver auf Papier aufgetragen. Um Dickenunterschiede auszugleichen, wurden die Absorber senkrecht zum Primärstrahl bewegt. — Bei allen Elementen, mit Ausnahme von *Zn*, u. allen Oxyden, außer *ZnO*, wurde eine deutliche Struktur der Kante beobachtet. Die Oxydkanten waren außerdem nach kürzeren Wellenlängen verschoben. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen anderer Beobachter wurde eine erhebliche Breite der Kanten festgestellt: 15 V bei *Zn* u. 23 V bei *Fe*. (Physic. Rev. [2] 44. 141—45. 1/8. 1933. Columbia Univ., Physics Lab.)

SKALIKS.

**H. Beutler**, *Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen*. II. *Das Quecksilberspektrum zwischen 1190 und 600 Å aus der Anregung der (5d)<sup>10</sup>-Schale (Hg I<sup>b</sup>)*. (I. vgl. C. 1934. I. 822.) Auf dem Kontinuum von Entladungen in He u. Ar als Hintergrund werden in Hg-Dampf Absorptionsserien aufgenommen u. vermessen, die auf der kurzwelligen Seite der Hg-Ionisierungsgrenze (1188 Å) liegen. Fast alle Linien können zu RYDBERG-Serien zusammengefaßt werden, die zu den Termen  $(5d)^9(6s)^2\ ^2D_{3/2, 1/2}$  des  $Hg^+$  konvergieren. Die Linien werden als Übergänge  $(5d)^{10}(6s)^2\ ^1S_0 \rightarrow (5d)^9(6s)^2\ mp\ ^1P_1\ ^3P_1$  oder  $^3D_1$  oder auch  $\rightarrow (5d)^9(6s)^2\ mf\ ^1P_1$  oder  $^3P_1$  angesprochen u. das Spektrum als Hg I<sup>b</sup> bezeichnet; es entspricht in der RÖNTGEN-Nomenklatur der Anregung der O<sub>3</sub>-Schale. Die Analyse gelingt auf Grund der HUNDSCHE Theorie. Durch Abschätzung werden die Terme *mp* u. *mf* unterschieden. Der tiefste Term  $(5d)^9(6s)^2\ 6p\ ^1P_1$  liegt unterhalb der n. Seriengrenze im diskreten Spektrum (SHENSTONE u. RUSSELL). Diese  $m\ ^1P_1$ -Serie konvergiert zu  $Hg^+\ ^2D_{3/2}$ ; ihre Terme dicht oberhalb der n. Grenze sind infolge Autoionisation diffus, während die höheren Terme stetig schärfer werden. Die  $m\ ^3P_1$ -Serie liegt ganz oberhalb der n. Grenze; ihre tiefsten Terme sind sehr diffus u. jedem ihrer Glieder ist ein scharfer  $m\ ^3D_1$ -Term benachbart. Die beiden letzten Serien konvergieren zu  $Hg^+\ ^2D_{3/2}$ . Aus  $(5d)^9(6s)^2\ mf$  entstehen 2 Serien, von denen je eine zu  $^2D_{3/2}$  u.  $^2D_{5/2}$  konvergiert. Die Anregungsenergien der stärksten Absorptionslinien stimmen nicht mit den von anderen Autoren in diesem Bereich gefundenen Ultraionisierungspotentialen überein. (Z. Physik 86. 710—28. 7/12. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

ZEISE.

**H. Beutler**, *Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen*. III. *Das Cadmiumspektrum zwischen 1100 und 600 Å aus der Anregung der (4d)<sup>10</sup>-Schale (Cd I<sup>b</sup>)*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit Entladungen in He u. H<sub>2</sub> als Lichtquellen werden im Cd-Dampf etwa 30 Absorptionslinien aufgenommen, die jenseits der Grenze des Bogenspektrums (1376 Å) liegen. Die oberen Terme können sämtlich zu RYDBERG-Serien geordnet werden, deren Grenzen die Terme  $(4d)^9\ ^2(5s)^2\ D_{3/2}$  u.  $^2D_{5/2}$  des  $Cd^+$  bilden. Die Linien werden als Übergänge  $(4d)^{10}(5s)^2\ ^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\ mp\ ^1P_1, ^3P_1$  oder  $^3D_1$  oder auch  $\rightarrow (4d)^9(5s)^2\ mf\ ^1P_1$  oder  $^3P_1$  erkannt. Dieses Spektrum wird als Cd I<sup>b</sup> bezeichnet. Die Terme jener Serien stimmen gut mit den entsprechenden Termen im Bogenspektrum des im period. System folgenden Elements In überein. Die tiefsten Terme der Serien  $mp\ ^1P_1$  u.  $^3P_1$  sind diffus u. zwar um so stärker, je weniger sie energet. über der Seriengrenze des Cd I-Spektrums liegen; mit zunehmender Entfernung von dieser Grenze werden sie schärfer. Dicht über den  $mp\ ^3P_1$ -Termen liegen scharfe  $mp\ ^3D_1$ -Termen; die beiden Serien konvergieren nach  $^2D_{3/2}$   $(4d)^9(5s)^2$ , dagegen  $m\ ^1P_1$  nach dem niedrigeren Term  $^2D_{5/2}$  als Grenzen. Aus  $(4d)^9(5s)^2\ mf$  wird zu jeder dieser Grenzen eine relativ scharfe Serie beobachtet. (Z. Physik 87. 19—27. 13/12. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.)

ZEISE.

**H. Beutler und K. Guggenheimer**, *Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen*. IV. *Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der (3d)-Schale (Zn I)*. Anhang. *Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I, Cd I und Zn I*. (III. vgl. vorst. Ref.) Mit Entladungen in He, Ar u. H<sub>2</sub> als Lichtquellen werden in Zn-Dampf Absorptionslinien gefunden, die kürzerwellig sind als die Grenze des Bogenspektrums (1321 Å). Die oberen Terme dieser Linien können zu RYDBERG-Serien mit den Grenztermen  $(3d)^9(4s)^2\ ^2D_{3/2}$  u.  $^2D_{5/2}$  des  $Zn^+$  zusammengefaßt werden.

Diese Linien entsprechen den Übergängen aus dem Zn-Grundterm  $(3d)^{10}(4s)^2\ ^1S_0$  nach  $(3d)^9(4s)^2\ mp\ ^1P_1^0$ ,  $^3P_1^0$  u. (schwächer)  $^3D_1^0$  oder auch (schwach) nach  $(3d)^9(4s)^2\ mf\ (^1P_1^0$  oder  $^3P_1^0$ ?). Dies Spektrum wird analog zum Röntgenspektrum  $M_3$  als Zn I<sup>b</sup> bezeichnet. Die Terme jener Serien stimmen gut mit den entsprechenden Termen des Bogenspektrums von Ga überein. Die tiefsten Terme der Serien  $mp\ ^1P_1^0$  u.  $^3P_1^0$  sind diffus; sie werden mit wachsender Höhe über der Seriengrenze schärfer. Dicht über jedem  $m\ ^3P_1^0$ -Term liegt ein scharfer  $mp\ ^3D_1^0$ -Term. Beide Serien konvergieren nach  $^2D_{3/2}$  des Zn<sup>+</sup>; die Serie  $mp\ ^1P_1^0$  zum niedrigeren Term  $^2D_{3/2}$  als Grenze. Aus  $(3d)^9(4s)^2\ mf$  werden einige Linien beobachtet, die zu jeder der genannten Grenzen eine relativ scharfe Serie vermuten lassen. (Z. Physik 87. 176—87. 23/12. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) ZEISE.

**H. Beutler und K. Guggenheimer**, *Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. V. Das Dublett im Kaliumdampf bei 660 Å aus der Anregung der (3p)-Schale. (K I-Resonanzlinien.)* Auf dem He-Kontinuum als Hintergrund wird in K-Dampf die Absorption zweier Linien bei 660 Å beobachtet. Die Entstehung dieses Dubletts wird dem Übergang  $^2S_{1/2}(3p)^6\ 4s \rightarrow ^2P_{1/2, 3/2}^1(3p)^6(4s)^2$  zugeschrieben. Hiermit liegen die längstwelligen Linien des K I<sup>b</sup>-Spektrums vor; nach der Röntgenmenklatur wären es  $M_2$ -Absorptionslinien. (Z. Physik 87. 188—91. 23/12. 1933. Berlin-Dahlem; Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) ZEISE.

**Henry Margenau**, *Asymmetrien von druckverbreiterten Spektrallinien.* (Vgl. C. 1934. I. 507.) In der Intensitätsverteilung von druckverbreiterten Spektrallinien zeigen sich besondere Asymmetrien, die Vf. für den einfachen Fall eines eindimensionalen Gases zu deuten sucht. Er leitet einen Ausdruck für die Begrenzung der Linien ab u. berechnet diese für 3 typ. Wechselwrg.-Kurven. Bei Berücksichtigung der Abstoßungskurven lassen sich die gefundenen Asymmetrien theoret. wiedergeben. (Physic. Rev. [2] 44. 931—34. 1/12. 1933. Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) ZEISE.

**R. De L. Kronig**, *Zur Deutung einer Feinstruktur in den optischen Absorptionsbanden der Metalle.* Nach den Messungen von SMAKULA (C. 1934. I. 824) scheint es sicher zu sein, daß bei Cu, Ag u. Au im Verlauf des Absorptionskoeff. im opt. Gebiet außer den bandenähnlichen Änderungen noch kleine Schwankungen in energet. Abständen von einigen  $1/10$  Volt auftreten. Diese können nicht wie jene auf den Zonencharakter des Energiespektrums der Elektronen im Kristallgitter, sondern vermutlich auf die Schwingungsquanten des Gitters zurückgeführt werden, die maximal etwa die richtige Größe haben. Näheres folgt. (Naturwiss. 22. 11. 5/1. 1934. Groningen, Naturkund. Labor. d. Rijks-Univ.) ZEISE.

**W. de Groot**, *Die Lichtemission bei Gasentladungen. II.* (I. vgl. C. 1933. I. 1578.) In der 1. Arbeit wurde die Integralgleichung für die Zahl  $n_a$  der angeregten Atome in einem Entladungrohr bei Resonanz näherungsweise durch eine Differentialgleichung 2. Ordnung ersetzt. Dies Verf. hat aber zum Teil falsche Ergebnisse geliefert. Die Schwierigkeit beruht auf der Divergenz des Integrals  $\int F(r)r^2 dr$ . Wenn man die Lichtemission durch ein Oberflächenintegral ausdrückt, so macht sich die Unsicherheit in  $n_a$  stärker bemerkbar als bei Verwendung eines Raumintegrals. Das Verh. der D-Linien von Na läßt sich in ähnlicher Weise erklären, obwohl die Überlegungen etwas abgeändert werden müssen. (Physica 1. 28—34. Dez. 1933. Eindhoven, Naturkund. Lab. d. PHILIPS' Glühlampenfabriken.) ZEISE.

**S. Gopalakrishna Murty**, *Das Bogenspektrum von Tellur.* Das Bogenspektrum von Te wird im Spektralbereich vom Sichtbaren bis ins ferne Ultraviolett ( $\lambda = 1600$  Å) in einem Kohlebogen, der einmal in Luft, dann in N<sub>2</sub> brennt, erzeugt. Die Aufnahmen bestätigen das von MC LENNAN (C. 1923. I. 158) vorgeschlagene Termschema für das neutrale Te u. liefern die Termintervalle  $5d\ ^3D_1 - 5d\ ^3D_2 = 196\text{ cm}^{-1}$ ,  $5d\ ^3D_2 - 5d\ ^3D_3 = 789\text{ cm}^{-1}$ . Wenn für den tiefsten Term  $5p\ ^3P_2$  der Wert  $72\ 667\text{ cm}^{-1}$  angenommen wird, dann ergeben sich einige neue tiefe Terme bei 22 624, 20 800, 16 997, 13 923  $\text{cm}^{-1}$  usw. (Current Sci. 2. 210. Dez. 1933. Waltair, Andhra Univ., Science College.) ZEISE.

**L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk jr. und G. Wolfsohn**, *Das Mengenverhältnis der Lithiumisotopen Li<sup>7</sup> und Li<sup>6</sup>.* Durch Intensitätsmessungen an der Li-Resonanzlinie  $\lambda = 6708$  Å wird das Mengenverhältnis der Isotopen Li<sup>7</sup> u. Li<sup>6</sup> neu bestimmt. Es ergibt sich hierfür der Mittelwert  $8,1 \pm 0,4$ . (Physica 1. 53—59. Dez. 1933. Utrecht, Physikal. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**John A. Wheeler und G. Breit**, *Li<sup>+</sup>-Feinstruktur und Wellenfunktionen in der Nähe des Kernes.* Die Feinstruktur des Terms  $(1s\ 2p)\ ^3P$  von Li<sup>+</sup> wird mit Hilfe der

Variationsmethode von RITZ berechnet. Die Abweichungen von den gemessenen Werten sind für die Spin-Spinwechselwrkg. viel kleiner als für die Spin-Bahnwechselwrkg., wie im Falle des He. Dies beruht in beiden Fällen auf dem Umstande, daß die zweite Wechselwrkg. aus 2 entgegengesetzten Effekten gleicher Größenordnung besteht. Vff. bezweifeln, ob die aus Näherungsausdrücken für die Spin-Bahnwechselwrkg. abgeleiteten magnet. Kernmomente korrekt sind. (Physic. Rev. [2] 44. 948. 1/12. 1933. New York, Univ.) ZEISE.

**L. P. Granath und C. M. Van Atta**, *Der Kernspin und das magnetische Moment von Natrium aus der Hyperfeinstruktur*. Die Hyperfeinstruktur der Na-D-Linien, die in einem mit fl. Luft gekühlten SCHÜLERSchen Entladungsrohr erzeugt werden, wird mit einem FABRY-PEROT-Interferometer untersucht. Jede Linie zeigt 2 trennbare Komponenten; deren Abstand beträgt bei der Linie  $D_2$  ( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ )  $0,0555 \text{ cm}^{-1}$  u. bei der Linie  $D_1$  ( $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ )  $0,0612 \text{ cm}^{-1}$ . Die gesamte Hyperfeinstrukturaufspaltung beträgt für den Zustand  $3^2S_{1/2}$   $0,0583 \text{ cm}^{-1}$ , für  $3^2P_{3/2}$   $0,0050 \text{ cm}^{-1}$ , u. für  $3^2P_{1/2}$   $0,0083 \text{ cm}^{-1}$ . Die relativen Intensitätsmessungen sind im Einklang mit einem Kernspin des Na von Betrage  $3/2$ . Für das magnet. Kernmoment ergeben sich  $g = 2,7/1840$  BOHRsche Magnetonen. (Physic. Rev. [2] 44. 935—42. 1/12. 1933. New York, Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

**M. J. Druyvesteyn**, *Über die Konzentration der angeregten Na-Atome und der  $\text{Na}^+$ -Ionen in einem Na-Niedervollbogen*. Die Absorption der D-Linien in einer Na-Dampfampe wird gemessen u. eine etwas abgeänderte Methode zur Best. der Umkehrtemp. angegeben, die die Umkehr der Resonanzlinien von Strahlern mit sehr hoher Temp. (z. B.  $8000^\circ$  absol.) zu messen gestattet (es wird dabei ein Absorptionsgefäß vor das Spektroskop gesetzt). Ergebnis: In einem Na-Niedervollbogen von 4 bis 5 Ampere kommen auf 100 unangeregte Na-Atome im 1 s-Grundzustand 12 angeregte 2 p-Atome, 5 höher angeregte Atome u. 216—537  $\text{Na}^+$ -Ionen. Für die angeregten Atome gilt die BOLTZMANN-Statistik in diesem Falle nicht. (Physica 1. 14—27. Dez. 1933. Eindhoven, Natuurkundig Labor. der Philips Fabrieken.) ZEISE.

**Richard Seiler**, *Quantitative Bestimmung der Anregungsfunktion einiger Terme des Quecksilberatoms*. Die Anregungsfunktion einiger Terme des Hg-Atoms wird nach einer Gegenfeldmethode untersucht, wobei die Zahl der unelast. Elektronenstöße, die ein monochromat. Elektronenstrahl auf dem Wege durch Hg-Dampf erleidet, nach der HERZSchen Diffusionstheorie berechnet wird. Das Maximum der Anregungsfunktion der Linie  $1^1S_0-2^3P_1$  liegt zwischen 6,8 u. 7 Volt. Bei 7 Volt beträgt die Anregungswahrscheinlichkeit 4—5% (bezogen auf gaskinet. Stoßzahl). Die Anregungsfunktion  $1^1S_0-2^3P_1$  besitzt zwei anscheinend getrennte Zweige. Der eine hat die Form eines steilen Maximums bei 7 Volt (Anregungswahrscheinlichkeit ca. 1%/), der andere setzt bei 11 Volt ein u. besitzt ein flaches Maximum zwischen 18 u. 20 Volt. Die Anregungswahrscheinlichkeit des 2. Maximums beträgt ca. 3%. (Z. Physik 83. 789—805. 8/7. 1933. Göttingen, II. Phys. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

**Maximilien Grunfeld**, *Ultraviolettabsorption und Reaktionsfähigkeit einiger organischer Körperklassen*. Es werden die Ultravioletspektren einer großen Reihe von organ. Stoffen aufgenommen, u. die Darst. u. Reinigung der letzteren beschrieben. Die Unterss. führen zu folgenden Ergebnissen: Die einzelnen Glieder der homologen Reihe der *n. aliph.* gesätt. Monocarbonsäuren zeigen ungefähr dieselbe kontinuierliche Absorption zwischen 2600 u. 2100 Å. Daraus wird geschlossen, daß die Gruppen  $\text{CH}_2$  u.  $\text{CH}_3$  im Gebiet  $> 2100 \text{ \AA}$  durchlässig sind. Das Studium der gesätt. Nitrile u. Amine führt zum selben Schluß. In der Reihe der gesätt. aliph. Dicarbonsäuren können an einer Anzahl neu untersuchter Glieder die Ergebnisse von RAMART-LUCAS u. SALMON-LEGAGNEUR (C. 1930. I. 978) bestätigt werden. Das Studium der *Derivv. der trialkylierten Essigsäuren* (Amide der Pinelin-, Azelain- u. Tetradecandicarbonsäure) zeigt, daß diese Prodd. bedeutend stärker absorbieren, als die nicht in  $\alpha$ -Stellung substituierten Säuren. Das wird durch eine gegenseitige Beeinflussung zwischen Chromophor u. Alkylradikal erklärt. Die Messung der Geschwindigkeit der Kondensation der Amine  $R \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  u.  $(R \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$  mit Malonsäureester zeigt, daß diese 2 Serien verschiedenartig reagieren. Die Geschwindigkeit in der 1. Reihe ist größer als in der 2.; innerhalb ein u. derselben Reihe ist sie jedoch gleich. Das Lösungsm. beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch die Absorption. In PAe. ist die Geschwindigkeit viel höher als in A., u. die Absorptionskurven wandern gleichzeitig nach längeren Wellen. Auch die Kondensationsgeschwindigkeiten der Esterreihe vom Typus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  mit Dodecylamin werden verfolgt. Sie sind verschieden für die Glieder mit

$n = 0, 1$  u.  $2$ ; ab  $n = 2$  sind sie gleich groß. Alle Verss. weisen darauf hin, daß ein Parallelismus zwischen Absorption u. Reaktionsgeschwindigkeit besteht; Einflüsse, welche die eine Größe verändern, beeinflussen auch die andere. Folgende chem. Verb., deren Darstellungsweisen in der Literatur bisher nicht vorkommen, werden hergestellt u. ihre Herst. angegeben: *Dimethyl-n-heptylaceto-phenon*, dessen *Oxim* u. *Semicarbazon*, *Dimethyl-n-heptylessigsäure*, *Dimethyl-n-heptylamid*, der *Benzylester* der *Tetradecandicarbonsäure*, *N,N'-Di-n-dodecylloxalamid*, *N,N'-Dicyclohexyloxalamid*, *N,N'-Di-(orthomethylcyclohexyl)-oxalamid*, *N-n-Dodecyl-N'-phenylureat*, *N,N'-Di-n-octylmalonamid*, *N,N'-Bis-(di-n-propylmethyl)-malonamid*, *N,N'-Dicyclohexylmalonamid*, *N,N'-Di-(orthomethylcyclohexyl)-malonamid*, *N-n-Dodecylbenzamid*, *N-n-Dodecyl- $\alpha$ -phenylacetamid*, *N-n-Dodecyl- $\beta$ -phenylpropionamid*, *N-n-Dodecyl- $\gamma$ -phenylbutyramid* u. *N-n-Dodecyl- $\delta$ -phenylvaleramid*. (Ann. Chim. [10] 20. 304—70. Okt. 1933. Paris, Lab. Chim. org. Sorbonne.)

DADIEU.

**Albert Roth**, *Ultrarote Absorption von organischen Substanzen*. III. (II. vgl. C. 1933. II. 669.) Mit einem Quarzprismenspektrometer werden die ultraroten Absorptionsspektren von *Propylchlorid*, *Propylbromid*, *Isopropyljodid*, *Ameisensäure*, *Methyl-* u. *Äthylformiat*, *Benzoylchlorid*, *Benzotrichlorid*, *Methylbenzoat*, *Anisol* u. *Anisaldehyd* im Gebiet von  $0,8$ — $2,6 \mu$  gemessen. Die Ergebnisse werden in Kurven u. Tabellen mitgeteilt u. die auftretenden Absorptionsmaxima bestimmten chem. Bindungen u. Atomgruppierungen zugeordnet. So z. B. werden die verschiedenen CH-Schwingungen, die CO-Bande der Aldehyde, sowie eine Reihe der entsprechenden Obertöne aufgefunden. (Z. Physik 87. 192—205. 23/12. 1933. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

DADIEU.

**J. F. H. Custers** und **C. J. Dippel**, *Die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethyl-anilins*. Es wird die Lichtabsorption wss. Lsgg. von *p-Nitrosodimethylanilin* im Gebiet von  $250$ — $550 m\mu$  lichtelektr. gemessen. Bei Zusatz einer äquivalenten Menge *HCl* ändert sich das Absorptionsspektrum beträchtlich. Das Maximum bei ca.  $435 m\mu$  ist weniger intensiv, dagegen bildet sich ein neues Maximum bei  $350 m\mu$  aus. Von  $286 m\mu$  an ist die Absorption wieder schwächer als die der reinen Nitrosols. Die mit *HCl* versetzte Lsg. ist auch weniger haltbar. (Z. Physik 86. 516—20. 15/11. 1933. Eindhoven.)

DADIEU.

**A. Langseth** und **J. Rud Nielsen**, *Ramanspektren linearer dreiatomiger Moleküle*. Die Ramanspektren von  $N_2O$ ,  $CO_2$ , fl.  $CS_2$ , sowie der Ionen  $SCN^-$  u.  $N_3^-$  in wss. Lsg. werden mit hoher Dispersion aufgenommen. Mit einem Spektrographen niedrigerer Dispersion wurde der Depolarisationsgrad der Hauptlinien (ausgenommen bei  $N_2O$ ) bestimmt. Ebenso wurden die relativen Intensitäten der Linien gemessen. Die Ergebnisse, die an Hand der Theorie von FERMI, DENNISON u. PLACZEK diskutiert werden, führen zum Schluß, daß alle diese Moll. lineare Struktur haben. (Physic. Rev. [2] 44. 326. 15/8. 1933. Kopenhagen, Univ.)

DADIEU.

**J. Rud Nielsen**, *Rotationsstruktur der Ramanbande (0000)  $\rightarrow$  (020  $\pm$  2) in linear symmetrischen Molekülen  $XY_2$* . In der C. 1932. II. 3057 ref. Arbeit von LANGSETH u. NIELSEN werden 6 schwache Linien im Ramanspektrum des  $CO_2$  als Rotationsmaxima gedeutet. Da aber der Q-Ast scheinbar fehlt, sind Zweifel an der genannten Deutung möglich. Es werden daher mit der PLACZEK'schen Polarisierbarkeitstheorie die Intensitäten der einzelnen mit den Übergängen (0000)  $\rightarrow$  (020  $\pm$  2) verbundenen Rotationslinien berechnet. Die Formeln stimmen mit den von PLACZEK u. TELLER (C. 1933. I. 3164) auf anderem Wege abgeleiteten allgemeineren überein. Sie verlangen das Vorhandensein eines Q-Astes, u. damit bleiben die Zweifel an der genannten Deutung des  $CO_2$ -Spektrums bestehen. (Physic. Rev. [2] 44. 326. 15/8. 1933. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

DADIEU.

**Z. Ollano** und **G. Frongia**, *Die Multiplizität einiger Ramanfrequenzen der  $NO_3$ -Gruppe bei den Nitraten mit mehr als einer Valenz*. Vff. untersuchen die Eigenfrequenzen der  $NO_3$ -Gruppe ( $1440 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $980 \text{ cm}^{-1}$  u.  $720 \text{ cm}^{-1}$ ) in den wss. Lsgg. einwertiger Nitrats ( $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $HgNO_3$ ), zweiwertiger Nitrats [ $Mg(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ] u. dreiwertiger Nitrats [ $Al(NO_3)_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ]. Bei den einwertigen Nitraten sind alle 4 Frequenzen einfach, bei den zwei- u. dreiwertigen sind dagegen die Frequenz  $1440 \text{ cm}^{-1}$  breit u. von zusammengesetzter, vielleicht doppelter Struktur, u. die Frequenz  $720 \text{ cm}^{-1}$  verdoppelt mit einem Abstand der Komponenten von 30 oder  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Die Dublettstruktur dieser Frequenzen, die den Schwingungen senkrecht zur Symmetrieachse der  $NO_3$ -Pyramide entspricht, schreiben die Vff. dem Vorhandensein von  $[M(NO_3)]^+$ - bzw.  $[M(NO_3)_2]^+$ - u.  $[M(NO_3)]^{++}$ -Ionen in den konzentrierteren Lsgg. der zwei- bzw. dreiwertigen Nitrats in spektroskop. nachweis-

barer Menge zu. In diesen Ionen soll sich das Metallion M auf der Symmetrieachse der NO<sub>3</sub>-Pyramide befinden. (Nuovo Cimento [N. S.] 10. 306—15. Juli 1933. Cagliari, Physikal. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

**I. Ramakrishna Rao**, *Nachweis der elektrolytischen Dissoziation in Schwefelsäure mit Hilfe des Ramaneffektes*. Die elektrolyt. Dissoziation der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird mit Hilfe des Ramaneffektes studiert. Eine quantitative Best. des Dissoziationsgrades war infolge des starken kontinuierlichen Spektrums, welches die Ramanlinien überlagert, nicht möglich. Das qualitative Studium der reinen konz. Säure liefert 7 Linien bei 416, 562, 742, 910, 1043, 1171 u. 1365 cm<sup>-1</sup>, von denen die bei 562, 910, 1171 u. 1365 mit zunehmender Verdünnung rasch schwächer werden. Die Intensität der Linie 1043 nimmt zu. Sie findet sich in sauren Sulfaten, wird dem HSO<sub>4</sub>-Ion zugeordnet, u. ihre Intensitätszunahme bei Verdünnung ist auf die Bldg. dieses Ions durch Dissoziation zurückzuführen. Bei geringeren Konz. tritt eine Linie  $\Delta\nu = 980$  cm<sup>-1</sup> auf, die auch in Sulfatlsgg. beobachtet wird, u. die dem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion zugehört. Diese Linie wird bei weiterer Verdünnung noch intensiver, entsprechend dem Zerfall des HSO<sub>4</sub>-Ions in H<sup>+</sup> u. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Die Linien 562, 1171 u. 1365 beobachtet man auch in Lsgg. von SO<sub>2</sub>; das spricht dafür, daß der reinen Säure die Formel SO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> zukommt. Dafür spricht auch das chem. Verh., indem z. B. die OH-Gruppen durch Cl ersetzbar sind. Diese Gruppierung ist aber sehr instabil, da schon bei ganz geringer Verdünnung die entsprechenden Linien verschwinden. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 8. 123—35. 7/10. 1933. Waltair, Indien, Andhra Univ.)

DADIEU.

**Hisamitu Nisi**, *Die Ramanspektren von Anhydrit und Anglesit*. Der Ramaneffekt in Anhydrit-(CaSO<sub>4</sub>)- u. Anglesit-(PbSO<sub>4</sub>)-Krystallen wird untersucht. Im Anhydrit ist die der inakt. Hauptschwingung entsprechende Linie nur einfach u. liegt ca. zehn Wellenzahlenheiten höher als im Gips. Die anderen Schwingungen sind doppelt bzw. dreifach aufgespalten, vermutlich infolge einer geringen Asymmetrie des SO<sub>4</sub>-Tetraeders. Um den Einfluß des Kations auf die inneren Schwingungen des SO<sub>4</sub>-Ions der Sulfate vom Barytypus zu untersuchen, wurde ein natürlicher Krystall von Anglesit aufgenommen, der isomorph ist mit SrSO<sub>4</sub> u. BaSO<sub>4</sub>. Das Spektrum unterscheidet sich von dem der genannten Sulfate sehr wesentlich, die Linien erleiden Verschiebungen bis zu 60 cm<sup>-1</sup>. Die Linie 1327 cm<sup>-1</sup> hat nicht die erwartete Feinstruktur, sondern ist einfach, u. eine der 4 Linien des Sulfats scheint überhaupt zu fehlen. Wenn also das SO<sub>4</sub>-Ion in diesem Falle gestört wird, dann vermutlich in anderer Weise als bei den übrigen Sulfaten. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 15. 463—69. Dez. 1933. Kyusyu, Univ.)

DADIEU.

**R. Lespieau und B. Gredy**, *Ramaneffekt und Chemie. Studium einiger  $\alpha$ -Äthylenoxyde*. Ausführliche Darst. der C. 1933. I. 3886 ref. Arbeit. Darüber hinausgehend wird festgestellt: doppelt substituierte  $\alpha$ -Äthylenoxyde zeigen eine Verdopplung der charakterist. Linie bei ca. 1250 cm<sup>-1</sup>, was möglicherweise durch die Existenz von cis-trans-Isomeren (in bezug auf die Ringebene) zu erklären ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 769—82. Juli 1933.)

DADIEU.

**P. L. Bayley**, *Die Ramanspektren von drei Aminen*. Die Ramanspektren von *n*-Butylamin, sek. Butylamin u. *n*-Heptylamin werden mit der WOODSchen Anordnung aufgenommen, u. die relativen Intensitäten angegeben. *n*-Heptylamin zeigt einen starken kontinuierlichen Untergrund im Spektrum, das im übrigen mit dem des *n*-Butylamins nahezu ident. ist. Eine schwache Linie bei 2725 cm<sup>-1</sup> wird gefunden, die bei den Aminen bisher anscheinend nicht beobachtet wurde. Auch über das Spektrum des *Furans* werden einige, allerdings nur vorläufige Mitteilungen gemacht. (Physic. Rev. [2] 44. 510. 15/9. 1933. Bethlehem, Lehigh Univ.)

DADIEU.

**Richard Gans und H. A. Stuart**, *Molekulare Lichtstreuung an binären Gemischen*. (Nach Messungen von Wilhelm Müller.) Nach einem kurzen Überblick über die heutigen theoret. Kenntnisse vom Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad u. opt. Anisotropie von Mischungen werden die Messungen des Depolarisationsgrades an folgenden binären Gemischen mitgeteilt: *Bzl.-Hexan*, *CCl<sub>4</sub>-Bzl.*, *Nitrobenzol-CCl<sub>4</sub>* u. *Nitrobenzol-Hexan*. Um völlige Staubfreiheit der Mischungen zu gewährleisten, wird eine Anordnung verwendet, welche die Dest. u. Mischung der Komponenten in ein u. derselben Vakuumapparat gestattet. Der Depolarisationsgrad wurde in der üblichen Vers.-Anordnung mit einem KÖNIG-MARTENSschen Polarisationsphotometer gemessen. Fluoreszenzlicht als Fehlerquelle war, wie empir. festgestellt wurde, sicher ausgeschlossen. Der Einfluß der Rotationsramanstrahlung wird diskutiert; er ist bei Gasen sicher nicht vorhanden, sein Einfluß auf die Depolarisation bei Fl. ist vorläufig nicht

sicher anzugeben. Die Verss. zeigen, daß sich am Gemisch Bzl.- $\text{CCl}_4$ , wo alle erforderlichen Daten bekannt sind, die Anisotropie nicht nach der Mischungsregel berechnen läßt. (Z. Physik 86. 765—77. 7/12. 1933. Königsberg, Univ., II. Physikal. Inst.) DAD.

**A. Rousset**, *Die Streuung des Lichtes und die Rotationen der Moleküle in den Flüssigkeiten*. Monochromat. (Hg-)Licht fällt auf eine streuende Fl. u. die klass. gestreute Linie 4358 Å, sowie deren Verbreiterung (durch einen Rotationsramaneffekt hervorgerufen) werden untersucht. Der als Funktion der Spaltbreite des Spektrographen bestimmte Depolarisationsgrad  $\rho$  gestattet die Best. der relativen Intensitäten des  $Q$ -,  $P$ - u.  $R$ -Astes, sowie auch die Intensitätsverteilung im  $P$ - u.  $R$ -Aste. Bedeutet  $\lambda$  die eingestrahlte Wellenlänge in Å,  $s$  die Spaltbreite in  $\mu$ ,  $i$  die Intensität,  $\rho$  den Depolarisationsfaktor in der Mitte des Spektrums, u.  $\rho_0$  diesen des  $Q$ -Astes, dann gilt folgende Beziehung:  $\rho = 1 + k \cdot (2A/i_0)[1/\rho_0 + 7/6 k \cdot (2A/i_0)]$  ( $2A =$  Gesamtintensität des  $P$ - u.  $R$ -Astes in  $i$ ;  $i_0 =$  Intensität des  $Q$ -Astes in  $i$ ;  $2kA =$  der Intensitätsanteil des kontinuierlichen Untergrundes zwischen den Wellenlängen  $\lambda - s/140$  u.  $\lambda + s/140$ ). Bei einem  $s$  von 25—2500  $\mu$  u. Bzl.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  u.  $\text{SO}_2$  als streuende Fl. ergeben sich folgende Resultate: Die Werte für  $\rho_0$  stimmen mit denen verschiedener ind. Autoren (z. B. VENKATESWARAN, C. 1932. I. 1056; RANGANADHAM, C. 1933. I. 3054) nicht überein. Sie stimmen dagegen für Bzl. u.  $\text{CS}_2$  überein mit den nach der PLACZEK-TELLERschen Theorie für die Rotation mehratomiger Moll. zu erwartenden Werten. Die von PLACZEK-TELLER angegebene Intensitätsverteilung führt aber zu einer Kurve für  $\rho = f(s)$ , die von der experimentellen stark abweicht. Aus den Werten für  $\rho$  kann man die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Untergrund angeben. Die Methode gestattet aber keine Entscheidung, ob es eine Kurve mit nur einem Maximum oder mit 2 nahe beieinanderliegenden Maximi ist. Letzteres verlangte ein viel höheres Trägheitsmoment für die streuenden Moll., als man sie gewöhnlich errechnet, eine glatte Kurve dagegen führt zur Annahme nicht vollständiger Rotationen der Moll. Für die Fl. mit assoziierten Moll. findet man einen viel niedrigeren Wert für  $2A$ , als die Theorie verlangt. Die Aufnahmen bei sehr engem Spalt zeigen, daß auch der  $Q$ -Ast nicht monochromat., sondern eine Bande von einigen Zehnteln  $A$  Breite ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 1033—35. 6/11. 1933.) DADIEU.

**E. Canals und P. Peyrot**, *Über die molekulare Streuung des Lichtes in den Flüssigkeiten*. Das an reinen Fl. gestreute Licht ist nur teilweise polarisiert. Man schließt daraus, daß die Moll. opt. anisotrop sind, u. man kann daher aus der Messung der Depolarisation auf die molekulare Anisotropie schließen. Es werden deshalb mit der CABANNESschen Anordnung, unter sorgfältigster Vermeidung von störendem Neben-u. Fluoreszenzlicht die Depolarisationsfaktoren des Streulichtes in Äthyl-, Propyl- u. Amylchlorid, Isopropyljodid, Chloroform, Äthylchlorid, Isopentan, Heptan u. Bzl. bestimmt. Als Lichtquellen dienen Sonne bzw. Hg-Lampe, beobachtet wird subjektiv u. photograph. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen untereinander u. mit denen KRISHNANS hinreichend gut überein. Bei den Chloriden u. Bromiden zeigt sich, daß die organ. Reste nur geringen Einfluß auf die Depolarisation ausüben, wogegen Chloride bedeutend höhere Werte ergeben als die entsprechenden Bromide. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 741—44. Juli 1933. Faculté de Pharmacie de Montpellier.) DADIEU.

**O. Jasse**, *Messung des Brechungsquotienten von Wasser nach einer Interferenzmethode*. Der Brechungsquotient von W. für die Hg-Linien 579, 577, 546 u. 436  $m\mu$  wird bei Temp. zwischen 0 u. 94° bestimmt; die Unsicherheit beträgt bei gewöhnlichen Temp. 2 Einheiten der 6. Dezimalen, u. steigt auf das 4-fache dieses Wertes bei 90°. — Werte für 15,00° in der obigen Reihenfolge der Linien: 1,333711; 1,333779; 1,334868; 1,340621. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 163—64. 8/1. 1934.) LORENZ.

**P. Rouard**, *Phasenänderungen bei normaler Reflexion an sehr dünnen Goldschichten*. In ähnlicher Weise wie früher für Ag (vgl. C. 1933. I. 2220) werden nun die Phasenänderungen bei Reflexion in Luft auf Gold u. in Glas auf Gold bestimmt. Im letzteren Fall tritt bei kleinen Dicken Phasenverzögerung, bei größeren Schichtdicken Beschleunigung ein, während bei der Reflexion in Luft auf Gold zuerst Beschleunigung, dann mit steigender Schichtdicke Verzögerung erfolgt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 164—66. 8/1. 1934.) LORENZ.

**I. Peychès**, *Drehvermögen sehr verdünnter Lösungen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des Drehvermögens sehr verd. Lsgg. in einem 4 m langen Polarimeter. Untersucht werden Lsgg. der Tartrate der Alkalimetalle in Konz. von 2 Millimol/l bis 2 Mol/l. Für die Tartrate von Rb, Cs u. K steigen die Kurven Drehvermögen-Konz. mit steigen-

der Konz. konstant an, während sie für die Tartrate von Li u. Na durch ein flaches Maximum bei etwa 200 Millimol/l gehen. Alle Kurven gehen von einem gemeinsamen Punkt aus; dies zeigt die Existenz eines Tartrations mit einem spezif. Drehvermögen  $[\alpha]^{20} = 45,7^{\circ}$  für die grüne Hg-Linie an. — Zur Erklärung der Ergebnisse nimmt Vf. an, daß das Drehvermögen eine lineare Funktion des Ionenpotentials ist; dies läßt sich für die Tartrate von K, Rb u. Cs wahrscheinlich machen. Durch Einführung eines sekundären Ionenpotentials, das je nach der relativen Größe des Anions u. Kations positiv oder negativ sein kann, u. das bei bestimmten Konz. das Vorzeichen wechselt, hofft Vf. das Verh. von Li- u. Na-Tartrat erklären zu können. (J. Physique Radium [7] 4. 594—608. Okt. 1933.)  
LORENZ.

**D. H. Kabakjian**, *Luminescenzabnahme und Lichtabsorption in phosphoreszierenden Materialien*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1933. I. 3542 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 44. 618—24. 15/10. 1933. Univ. of Pennsylvania.)  
ZEISE.

**Berta Karlik** und **K. Prizibram**, *Künstliche Erzeugung der blauen Fluorescenz von Fluorit*. Systemat. Verss. mit synthet. Substanzen haben gezeigt, daß das für die blaue Fluorescenzbande von Fluorit verantwortliche Element eine seltene Erde, wahrscheinlich Eu, ist. Mit  $1^{\circ}/_{100}$  Eu u. geeigneter Wärmebehandlung ergielten die Vf. Präparate, die nach der Bestrahlung durch Ra im Purpurlicht fluorescierten; bei fortgesetzter ultravioletter Bestrahlung verschwand die rote Bande u. das Präparat zeigte eine kräftige blaue Fluorescenz, die derjenigen engl. Fluorite genau glich. Tatsächlich konnten in einem engl. Fluorit u. a. verschiedene Eu-Linien nachgewiesen werden. Auch in verd. Lsg. ergaben die Eu-haltigen Präparate die blaue Bande in größter Intensität. (Nature, London 133. 99—100. 20/1. 1934. Wien, Inst. f. Radiumforsch.)  
ZEISE.

**M. Padoa** und **N. Vita**, *Über die photochemische Wirkung komplexer Strahlungen*. Zurückweisung der in der C. 1933. I. 2368 ref. Arbeit enthaltenen Kritik WINTHERS an den Verss. der Vf. (C. 1928. II. 1654). Kritik an den Verss. WINTHERS. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 32. 185—95. Dez. 1933. Bologna.)  
LESZYNSKI.

**Paul Günther**, *Chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen*. Vortrag über die physikal. Grundlagen u. Besprechung einiger Beispiele. (Angew. Chem. 46. 627—31. 7/10. 1933. Berlin.)  
SKALIKS.

**Horst Teichmann**, *Bemerkungen zu Einwänden gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes*. (Vgl. C. 1934. I. 825.) Zunächst gibt Vf. ein Schema des Auslösungs- u. Rekombinationsmechanismus im belichteten Cupritkristall. Die ausgel. Elektronen lassen ein ionisiertes Atom (ein „positives Loch“) zurück, u. diffundieren nun entweder in Richtung des Elektronenkonz.-Gefälles, oder sie rekombinieren mit den positiven Löchern. Diese wieder werden entweder durch einen Rekombinationssprung eines Elektrons höherer Energie oder durch einen Elektronensprung aus einem Nachbaratom neutralisiert; da im zweiten Falle das Nachbaratom ionisiert zurückbleibt, kommt dieser Vorgang dem Wandern eines positiven Loches gleich. Auf dieser Grundlage nimmt Vf. Stellung zu verschiedenen Einwänden, die gegen seine Theorie des Kristallphotoeffektes (C. 1933. II. 2111. 2112) erhoben worden sind. Nach JOFFÉ (C. 1933. II. 673) u. MÖNCH u. STÜHLER (C. 1933. II. 2644) liefert die Gleichung des Vf. der lichtelektr. Spannung unwahrscheinlich hohe Werte für das Verhältnis von therm. zu lichtelektr. bedingter Elektronenkonz. Dieser Schluß ist jedoch nach Vf. nicht zwingend, da infolge des angegebenen Auslösungs- u. Rekombinationsmechanismus sich überhaupt nur wenige Elektronen als Leitungselektronen betätigen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, nach dem Vorschlag von FRENKEL (C. 1934. I. 348) für Elektronen u. Löcher zwei verschieden große Beweglichkeiten anzunehmen, wobei der belichtete Kristall als Konz.-Element aufgefaßt wird. Den Einwand von SCHOTTKY, daß die Meßbarkeit der lichtelektr. Spannung ohne die Annahme sperrender Grenzschichten nicht erklärt werden kann, anerkennt Vf.; für die Existenz von solchen spricht unter anderem auch die von ihm beobachtete starke Änderung der lichtelektr. Spannung bei verschieden langdauernder Waschung der Kristalloberfläche mit Alkohol. Den Einwand von DEAGLIO (C. 1933. II. 1150), daß die Leitfähigkeit des Cuprits bei Belichtung eine elektrolyt. sei, kann Vf. entkräften, indem er auf Grund eigener Verss. u. anderweitiger Ergebnisse zeigt, daß die von diesem herangezogenen Beobachtungen durch die Temp.-Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes erklärbar sind. Gewisse Schwierigkeiten hierbei dürften durch die genannte FRENKELSche Modifikation der Theorie des Vf. zu beseitigen sein. (Z. Physik 87. 264—72. 23/12. 1933. Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)  
ETZRODT.

**A. Keith Brewer**, *Die Wirkung von Alkaliionen auf die lichtelektrische Emissionsfähigkeit von Wolfram*. (Vgl. C. 1932. I. 1632.) Bekannte Mengen von positiven Natrium-, Kalium-, Rubidium- u. Caesiumionen wurden auf Wolfram niedergeschlagen u. die Photostromänderungen gemessen. Für Wellenlängen unter 2800 Å wächst der Strom proportional dem Bedeckungsgrad, so lange dieser selbst klein ist. Die Emissionsfähigkeit für größere Wellenlängen ist zunächst klein u. steigt dann schnell oberhalb eines krit. Bedeckungsgradwertes, welcher mit der Wellenlänge anwächst. Die Ergebnisse zeigen, daß das Austrittspotential über diesen zusammengesetzten Oberflächen nicht gleichförmig ist. So kommt es, daß sich keine bestimmte Schwelle für verschiedene Bedeckungsgradwerte angeben läßt. Die Emissionsfähigkeit steigt mit der Temp. bis etwa 500°, wo eine Ermüdung merklich wird; in dem Maße, wie der Faden für die photoelektr. Emission ermüdet, steigt die Emissionsfähigkeit für positive Ionen u. erreicht ein Maximum, wenn die Schwelle wieder in die des reinen Wolframs übergeht. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Alkali sehr schnell in dem Wolfram auflöst, so daß die Best. der Abhängigkeit des Austrittspotentials vom Bedeckungsgrad bei Temp. oberhalb 500° unmöglich ist. (Physic. Rev. [2] 44. 1016—19. 15/12. 1933. Washington, Fertilizer investigations, Bureau of chemistry and soils, U. S. Department of agriculture.) ETZR.

**E. Darmais**, Un nouveau corps simple. Le deuterium ou hydrogène lourd. Paris: Hermann et Cie. 1934. (24 S.) Br.: 7 fr.

**Owen Williams Richardson**, Molecular hydrogen and its spectrum. New Haven, Conn.: Yale 1934. (357 S.) 8°. 3.—

**F. W. G. White**, Electromagnetic waves. London: Methuen 1934. (108 S.) 8°. 3 s. net.

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

**Fred Fairbrother**, *Die Bestimmung des elektrischen Moments in Lösung mittels der Temperaturkoeffizientenmethode*. I. Mitt. *Die experimentelle Methode und die elektrischen Momente einiger Benzylverbindungen*. Es wurden die Momente verschiedener Verbb. sowohl durch Messung der DE. u. der D. von Lsgg. über einen weiten Temp.-Bereich (100—140°), als auch durch Messung der Brechungsindices u. der Polarisierung im festen Zustand ( $P_{fest}$ ) ermittelt, um Anhaltspunkte für die Größe der Atompolarisierung ( $P_A$ ) u. für die Änderung des Momentes mit der Temp. in gewissen Fällen zu erhalten. Als Lösungsm. wurden *Dekalin* (20—160°) u. *p-Xylol* (20—120°) angewandt. Die Messungen bei höheren Temp. besitzen gegenüber denen bei tiefen den Vorteil, daß die Luftfeuchtigkeit nicht stört u. die zu messenden Verbb. leichter l. u. weniger stark assoziiert sind. Eine schon früher (C. 1932. I. 1879) beschriebene Resonanzmethode diente zur Messung der DE., Kondensator u. Versuchsanordnung sind im Original ausführlich beschrieben. Zur Messung der Polarisierung im festen Zustand diente ein besonderer Kondensator, in den die Substanzen in geschmolzenem Zustand eingefüllt wurden. Die Brechungsindices wurden zur Berechnung von  $P_E$  mit der Formel  $n_D = n_\infty + a/\lambda^2$  auf unendlich lange Wellen extrapoliert. — Das käufliche *Dekalin* wurde gereinigt u. durch fraktionierte Dest. annähernd in die *cis*- u. die *trans*-Form getrennt. Da die Messung der Temp.-Abhängigkeit der DE. indessen zeigte, daß beide Isomere kein Dipolmoment besitzen, wurde als Lösungsm. das Isomerengemisch verwendet. Beide Dekaline u. ihr Gemisch, ebenso das *p-Xylol* zeigten mit wachsender Temp. ein schwaches Ansteigen der Mol.-Polarisation, wie es auch schon von anderen Autoren bei nichtpolaren Verbb. beobachtet wurde. Aus den Messungen der Temp.-Abhängigkeit der DE. wurden folgende Momente ( $\mu \times 10^{18}$  e. s. E.) erhalten: *Benzylalkohol* in Dekalin 1,6 (Meßbereich nur 100—160°, Assoziation!); *Benzylchlorid* in Dekalin  $1,72 \pm 0,02$ ; *p-Nitrobenzylchlorid* in *p-Xylol*  $3,45 \pm 0,02$  (mit Hilfe der Mol.-Polarisation u. der Mol.-Refr. für die D-Linie bei 20° erhält man für diese drei Verbb. die Werte: 1,7; 1,83 u. 3,56). Der aus der Temp.-Abhängigkeit der DE. für *p-Nitrobenzylchlorid* errechnete Wert für  $P_E + P_A$  stimmt nahezu mit  $P_{fest}$  überein. Die Momente von *m*- u. *o*-Nitrobenzylchlorid lassen sich auf die oben angegebene Weise nicht ermitteln, setzt man vielmehr in diesen beiden Fällen  $P_E + P_A = P_{fest}$ , so erhält man temperaturabhängige Momente:

t =	20°	40°	60°	80°	100°	120°
<i>m</i> -Nitrobenzylchlorid . . . . .	3,71	3,72	3,74	3,76	3,78	3,80
<i>o</i> -Nitrobenzylchlorid . . . . .	3,93	3,93	3,95	3,95	3,96	3,97

Unter Annahme freier Drehbarkeit berechnet sich für die m-Verb. ein Moment von 3,88, für die o-Verb. ein solches von  $4,62 \times 10^{-18}$  e. s. E., die freie Drehbarkeit ist also bei der o-Verb. stark behindert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **142**. 173 bis 197. 2/10. 1933. Manchester, Univ.)

THEILACKER.

**John W. Smith**, *Die Dipolmomente einiger Moleküle mit langen Ketten*. Es wurden die Dipolmomente von *Palmitinsäure* (I) ( $0,72 \times 10^{-18}$  e. s. E.), *Myristinsäure* (II) (0,76) u. *Myristinsäuremethylester* (III) (1,61) bei 25° in Bzl. gemessen, wobei in allen drei Fällen für das Ultrarotglied 15% der Elektronenpolarisation eingesetzt wurden. Das el. Moment von III fällt in den Bereich der von WOLF u. GROSS (C. **1931**. II. 3581) gemessenen Werte für die Methylester der niederen Fettsäuren. Die Dipolmomente von I u. II liegen etwas höher als die von WOLF (C. **1930**. I. 2521) gemessenen Werte für die niederen Fettsäuren, zeigen also an, daß der Assoziationsgrad der Fettsäuren in Bzl. mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt, da die nichtassoziierten Fettsäuremoleküle bedeutend höhere Momente aufweisen. (J. chem. Soc. London **1933**: 1567—70. Dez. London, Univ. Coll.)

THEILACKER.

**J. J. Sämmner**, *Stromleitung in einem Dielektrikum, in dem beide Ionenarten beweglich sind*. Vf. gibt eine Näherungsformel für den zeitlichen Verlauf des Stromes bei konstanter Spannung u. versucht, aus einer vorgegebenen Stromkurve die Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln. (Physik. Z. **35**. 29—33. 1. Jan. 1934. München, Elektrophysikal. Inst. d. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ETZRODT.

**J. Leland Myer**, *Sondennmessungen am Lichtbogen in Luft bei atmosphärischem Druck*. Sondennmessungen am Cu- u. Fe-Lichtbogen in Luft zeigen bei geringer Stromstärke das Vorhandensein eines Kathodenfalles von 16,5 V für Fe u. 20,6 V für Cu. Beide Werte stimmen gut mit den zweiten Ionisierungsspannungen dieser beiden Metalle überein. Der Anodenfall u. der Spannungsabfall an der Säule des Bogens ändern sich mit der Stromstärke des Bogens u. hängen vom Siedepunkt des Anodenmaterials in ähnlicher Weise ab, wie es NOTTINGHAM (C. **1927**. I. 236) für die Spannung des ganzen Lichtbogens nachgewiesen hat. Lichtbögen zwischen ungleichen Elektroden (Fe, Cu, C, Ni, Zn) zeigen, daß der Kathodenfall außer bei Anwendung von Zn-Anoden nicht wesentlich vom Anodenmaterial abhängt. Der Spannungsabfall in der Säule hingegen hängt von dem Material beider Elektroden, im wesentlichen jedoch von dem der Anode ab; für den Anodenfall selbst ist in hohem Maße das Anodenmaterial bestimmend. (Z. Physik **87**. 1—18. 13/12. 1933. Berlin, Phys. Inst. d. T. H.)

KOLLATH.

**Charles J. Brasefield**, *Die Erzeugung von Sekundärelektronen durch positive Argonionen und durch Argonatome*. (Vgl. C. **1933**. II. 1978.) Vf. findet, daß positive Argonionen mit Energien bis zu 150 V sehr unwirksam bei der Ablösung von Sekundärelektronen von einer geschwärtzten Nickeloberfläche sind. Die Elektronenausbeute bei den (wahrscheinlich in einem metastabilen Zustand befindlichen) Atomen betrug etwa 3,5%. Vf. schließt aus seiner Unters., daß positive Ionen als solche nur eine geringe oder keine Rolle spielen bei der Elektronenerzeugung, die für die Aufrechterhaltung einer k. Entladung in Gasen erforderlich ist. (Physic. Rev. [2] **44**. 1002—05. 15/12. 1933. Sloane Physics Lab., Yale Univ.)

ETZRODT.

**H. B. Wahlin** und **L. O. Sordahl**, *Die Emission der Elektrizität von Columbium*. Vf. fanden, daß Columbium bei Erhitzung bis zu der Temp., wo die Verdampfung wahrnehmbar wird, positive Metallionen abgibt. Mit sorgfältig entgasen Proben wurden Bestst. des Austrittspotentials für Elektronen u. positive Ionen vorgenommen. Es ergab sich für Elektronen 3,96 V mit einem  $A$ -Wert von 57 Amp./cm<sup>2</sup>·Grad<sup>2</sup>; der Wert für positive Ionen wurde aus der Relation von FOWLER:  $i = B T e^{-\phi/kT}$  zu 5,52 V bestimmt. Ausführliche Veröffentlichung u. Erweiterung der Arbeit auf Rhodium wird in Aussicht gestellt. (Physic. Rev. [2] **44**. 1030. 15/12. 1933. Madison, Wisconsin Univ.)

ETZRODT.

**W. Meissner** und **H. Westerhoff**, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. XXIII. *Supraleitfähigkeit von Vanadium*. (XXII. vgl. C. **1933**. II. 1979.) 3 V-Proben, die aus der Gasphase auf einen W-Draht niedergeschlagen waren, zeigten den Eintritt der Supraleitung zwischen 4,3 u. 4,4° absol. Damit ist die Supraleitfähigkeit dieses Metalls erwiesen; an Verunreinigungen waren nur 0,5% Fe, sowie Spuren von Zn u. Pt zugegen. (Z. Physik **87**. 206—09. 23/12. 1933. Berlin-Charlottenburg, P. T. R.)

CLUSIUS.

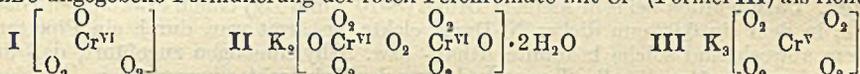
**O. Scarpa**, *Über den Temperaturkoeffizienten des Aluminiums*. Die für den elektr. Widerstand des Al berechneten Temp.-Koeff. zeigen Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metalles u. von der Temp. Für techn. Berechnungen kann als mittlerer Temp.-Koeff. zwischen 0 u. 100° der Wert 0,00438 angenommen werden. Aus dem Verlauf

des elektr. Widerstandes läßt sich auf eine allotrope Umwandlung des Al in der Gegend von 0° schließen. (Alluminio 2. 317—22. Nov.-Dez. 1933. Mailand, T. H., Lab. f. Elektrochemie u. Elektrometallurgie.) R. K. MÜLLER.

**Raymund Sänger**, *Einige Bemerkungen über die Frequenzabhängigkeit von Supraleitung und Ferromagnetismus*. Es wird versucht, die Frequenzabhängigkeiten der Supraleitung u. des Ferromagnetismus als weitere Folge des Skineffektes zu erklären, indem die Existenz einer Oberflächenschicht angenommen wird, die weder Supraleitung noch ferromagnet. Eigg. besitzt. Diese Annahme wird gestützt durch die neueren theoret. Unters. über Kristallstruktur, welche den Anschauungen von EPSTEIN über den Ferromagnetismus (C. 1933. I. 3894) u. der Annahme einer Sekundärstruktur von ZWICKY (C. 1934. I. 649) zugrundeliegen. (Physic. Rev. [2] 44. 302—07. 15/8. 1933. Norman Bridge Lab. für Physik, California-Inst. f. Technologie.) ETZRODT.

**L. Néel**, *Berechnung der Suszeptibilität des Nickels in der Nähe des Curiepunktes*. Vf. hatte früher (C. 1932. II. 3680) gezeigt, daß die nach der Theorie von WEISS, die für das krit. Gebiet des CURIE-Punktes durch Einführung von Schwankungen des molekularen Feldes erweitert wurde, berechneten Magnetisierungskurven den beobachteten analog verlaufen; ein quantitativer Vergleich war noch nicht möglich. Jetzt gelingt es Vf., durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes, die Lsg. für Nickel zahlenmäßig durchzuführen. Die so berechnete Magnetisierungskurve stimmt gut mit der von WEISS u. FORRER (C. 1926. I. 3588) experimentell gefundenen überein. Trotzdem kann das Modell des Vf. zunächst noch nicht sämtliche magnet. Eigg. des Nickels deuten; das gelingt erst, wenn man entweder annimmt, daß die Träger nicht im S-Zustande sind, oder daß die Zahl der Trägergruppen mit der Magnetisierung veränderlich ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 1195—97. 20/11. 1933.) ETZRODT.

**Wilhelm Klemm und Hermann Werth**, *Magnetochemische Untersuchungen. IX. Magnetochemisches über die Konstitution der höheren Chrom-Sauerstoffverbindungen*. (VIII. vgl. C. 1933. I. 1747.) Vff. untersuchen magnet. die „Überchromsäure“ u. das blaue u. das rote Kaliumperchromat, um zu entscheiden, in welcher Wertigkeitsstufe das Cr in diesen Verbb. vorliegt. SCHWARZ u. GIESE (vgl. C. 1933. I. 3180) hatten für alle drei Verbb. sechswertiges Cr angenommen, während von anderer Seite (vgl. C. 1933. I. 3431) die roten Perchromate als Verbb. mit fünfwertigem Cr aufgefaßt wurden. Die Suszeptibilität des roten  $K_2CrO_8$  wurde zwischen 90 u. 293° gemessen; sie ist unabhängig von der Feldstärke, es gilt das CURIEsche Gesetz. Da die Messungen 1,75—1,80 BOHRsche Magnetonen ergaben, kann nur 5- oder 7-wertiges Cr in dieser Verb. vorliegen. Mit den chem. Beobachtungen kombiniert ergibt sich die von GLEU angegebene Formulierung der roten Perchromate mit  $Cr^V$  (Formel III) als richtig.



Die Feststellung von SCHWARZ u. GIESE, daß bei der Titration 3,5 Peroxygruppen angezeigt werden, ist, wie Vff. zeigen, auch mit Formulierung III zu vereinbaren. — In den blauen Perchromaten u. dem höheren Chromoxyd ist nach den Messungen der Vff. in Übereinstimmung mit SCHWARZ u. GIESE  $Cr^{VI}$  anzunehmen. Beide Verbb. haben einen sehr geringen, von der Temp. unabhängigen Paramagnetismus von der gleichen Größenordnung wie die anderen stark gefärbten Verbb. der gleichen Gruppe. Die Verss. ergaben eine Bestätigung der von SCHWARZ u. GIESE angegebenen Formeln I u. II. Die Messungen des blauen Perchromates, die wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz bei  $-10^\circ$  durchgeführt wurden, hatten zwischen der Formulierung II u. der nach dem chem. Befund gleichfalls möglichen Konst.  $[O_2Cr^VO_2]^{1-}$  zugunsten der Formel II entschieden. Es wird darauf hingewiesen, daß die sich ergebenden Konstst. mit den Erfahrungen über die chem. Eigg. der untersuchten Verbb. in gutem Einklang stehen. (Z. anorg. allg. Chem. 216. 127—31. 29/12. 1933. Danzig-Langfuhr, Inst. f. anorgan. Chemie, Techn. Hochsch.) JUZA.

**Robert Schwarz und Hermann Giese**, *Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von W. Klemm und H. Werth*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen kurz auf die vorteilhafte u. in dem vorliegenden Fall für die Konst.-Best. notwendige Ergänzung von chem. u. magnet. Unters. hin. Auch die Beobachtung, daß bei der Bldg. des roten Perchromates aus alkal. Chromatlsgg. u.  $H_2O_2$  selbst bei starker Kühlung eine lebhaft  $O_2$ -Entw. stattfindet, deutet auf einen Übergang des  $Cr^{VI}$  in das  $Cr^V$  bei der Bldg. des

roten Perchromates. (Z. anorg. allg. Chem. 216. 132. 29/12. 1933. Frankfurt a. M., Anorgan. Abt. d. Chem. Inst.)

**A. Schulze**, *Über die Wärmeleitfähigkeit von Legierungen*. (Vgl. C. 1933. I. 1910. 1933. II. 1850.) Ausführliche Zusammenfassung über die Wärmeleitfähigkeit von Legierungen verschiedener Art u. über die Beziehung derselben zur elektr. Leitfähigkeit. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1933. Nr. 1. 32—45. Berlin.)

KLUEVER.

**F. G. Donnan**, *Lebensaktivitäten und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik*. JEANS hat in seinem Buche „The new background of science“ die Ansicht ausgesprochen, daß auf der Erde zahlreiche Anordnungen existieren, die für einen äußeren Beobachter a priori sehr unwahrscheinlich sind u. die eine Verletzung des 2. Hauptsatzes darstellen sollen (Abnahme der Entropie statt Zunahme). Vf. wendet dagegen ein, daß diese Anordnungen (z. B. die Anhäufungen von Gold an einzelnen Stellen) durch die damit zusammenhängenden Maßnahmen in ihrer Wrkg. auf die Entropieänderung überkompensiert werden, so daß eine Entropiezunahme resultiert. (Nature, London 133. 99. 20/1. 1934. London, Univ. Coll., Sir. Will. Ramsay Labor.)

ZEISE.

**V. Njegovan**, *Ein Versuch, die chemische Konstante thermodynamisch auszudrücken*. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 424—26. 1933. Zagreb [Jugoslavia], Univ., Technic. Faculty.)

CLUSIUS.

**V. Njegovan**, *Bemerkungen zum dritten Hauptsatz*. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 415—23. 1933. Zagreb [Jugoslavia], Univ., Technic. Faculty.)

CLUSIUS.

**F. M. Jaeger** und **E. Rosenbohm**, *Die genaue Messung der spezifischen Wärmen von Metallen bei höheren Temperaturen*. XII. Die spezifische Wärme von metallischem Rhenium. (XI. vgl. C. 1933. I. 2064.) Vff. messen zwischen 400 u. 1200°; Endtemp. ca. 20°. Allotropie wird nicht beobachtet, nur oberhalb 1000° eine Ausbauchung des Pt-Tiegels (Gasentw. ? Das Re enthält 0,81% Sauerstoff!). Gemessen wird mit 7,5 g, so daß die Resultate nur auf 0,5% genau sind. Mittlere spezif. Wärme zwischen 0 u. 20° 0,032 62. Wärmehalt pro g zwischen 0 u.  $t^{\circ} Q_0 = 0,032\ 56 \cdot t + 0,000\ 003\ 312 \cdot t^2$ . Wahre Atomwärme bei  $t^{\circ}$  6,0661 + 0,123 42 · 10<sup>-2</sup> t (At.-Gew. 186,31). Der Wert von 3 R wird schon bei —66° überschritten.  $C_v$  kann noch nicht genau berechnet werden. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36. 786—88. Okt. 1933. Groningen, Univ., Lab. f. physikal. u. anorgan. Chemie.)

W. A. ROTH.

**A. Eucken** und **K. Weigert**, *Eine Bestimmung der inneren Rotationswärme des Äthans*. Die innere Rotationswärme des Äthans rührt von der Drehung der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen gegeneinander her. Zu ihrer Best. wurde die Mol.-Wärme des C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> durch Relativmessungen der Wärmeleitfähigkeit gegen Äthylen bis zu 140° absol. hinab ermittelt. Dazu wurden bei sehr kleinem Druck (~10<sup>-2</sup> mm Hg) einem evakuierten Glasgefäß, in dem ein 0,02 mm dicker Ni-Draht elektr. erwärmt war, durch ein Pipettensystem abwechselnd solche bekannte Äthan- bzw. Äthylmengen zugeführt, daß die verschiedenen Zusätze dieselbe Temp.-Änderung des Heizdrahtes hervorriefen. Aus dem Mengenverhältnis, dem Mol.-Gew. u. der genau bekannten spezif. Wärme des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erhielt man direkt  $C_v$  für C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Durch die Relativmessung ließen sich weitgehend die Einflüsse des nur schwer erfaßbaren Akkommodationscoeff. ausschalten. Die  $C_v$ -Daten erlauben den Schluß, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppen nicht völlig frei gegeneinander drehbar sind, sondern daß sie einen „gehemmten“ eindimensionalen Rotator bilden. Die hemmende Potentialmulde entspricht etwa 315 cal ± 20%; die Anregung des ersten Energiequants reicht zum Überwinden der Potentialmulde bereits aus. Bei Zimmertemp. führen etwa 50% der Moleküle Drillungsschwingungen mit der Nullpunktsenergie aus, während 45% mit 1 Quant u. 5% mit 2 Quanten frei rotieren. (Z. physik. Chem. Abt. B. 23. 265—80. Nov. 1933. Göttingen, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

CLUSIUS.

**Einar Brander**, *Eine neue Kompressionsgleichung für Wasser*. Vf. betrachtet unendlich verd. Lsgg. u. die Voll. bei einzelnen bestimmten Temp. Unter Berücksichtigung der Dissoziation u. ihrer Druckabhängigkeit u. des inneren Druckes nach TAMMANN werden Gleichungen abgeleitet, die auf BRIDGMANS Messungen angewendet werden:

$$\log(1 + A \cdot p) = B [v(1)/v(p) - 1];$$

$$B = \Delta v(1) \cdot v(1) : [2 R T \ln 10 \Delta v(1)/d p].$$

Die Konstanten A u. B werden durch Annäherung berechnet. Die von BRIDGMAN beobachtete Abnormität des W. bei 20° u. 6000 at wird durch die Gleichungen nicht wiedergegeben. Für unendlichem Druck wird die Kompressibilität Null. Die Änderung von v durch die Dissoziation ist bei 20° 10—12 cem, nur bei W. selbst 19 cem. Aus der

Formel des Vf.  $\Delta v(1) = -2 RTA$  folgen ganz ähnliche Werte. —  $\Delta v$  ist von der Temp. wenig abhängig (bei 0° u. 80° 12,6—12,7 ccm, Minimum bei etwa 20°). (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 7. Nr. 7. 6 Seiten. Dez. 1933. Helsingfors.) W. A. RO.

**Fusao Ishikawa und Yuji Ueda**, *Thermodynamische Untersuchungen von Quecksilber-1-bromid*. (Vgl. z. B. C. 1933. I. 2067.) Gemessen werden die Ketten (H<sub>2</sub>) | HBr aq | [HgBr] | Hg u. 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Pb-Amalgam | [PbBr<sub>2</sub>] | [HgBr] | Hg. Das HgBr wird elektrolyt. (1-mol. HBr mit Hg-Anode) hergestellt; es wird unter Ausschluß von Licht u. Luft gearbeitet. Die HBr-Lsg. ist mit HgBr gesätt. Meßtemp. 20—30° in 5 Etappen. Für die Ketten mit (H<sub>2</sub>) von 1 at Druck ist:

$$E = 0,26831 + 0,000307 \cdot (t - 25) - 0,00000231 \cdot (t - 25)^2;$$

die HBr ist 0,1012-mol.; für die Ketten mit Bleiamalgam ist:

$$E = 0,41832 + 0,000038 \cdot (t - 25).$$

Die Gleichungen geben die Daten bis auf 0,01 Millivolt wieder. — Die Aktivität des HBr in der ca. 0,1-mol. Lsg. wird zu 0,814 angenommen; dann ist  $E^0$  der Kette = 0,14005 Volt. Für  $\frac{1}{2}(H_2) + Br = HBr$  (Aktivität 1) wird  $E^0 = 1,0659$  V gesetzt, daraus folgt: für  $Hg + Br = [HgBr]$  wird  $E^0$  zu 0,92585 V ( $\Delta F^0_{298} = -21363$  cal). Dieser Wert wird durch andere Rechnungsarten (s. Original) nachgeprüft, als definitiver Wert wird  $\Delta F^0_{298}$  zu **-21350** cal angenommen. Nimmt man als Bildungswärme von (HBr) das Mittel der Werte von THOMSEN u. BERTHELOT, so folgt aus  $E$  u.  $dE/dT$  die Bildungswärme von [HgBr] zu **-24360** cal, wenn man für die Lösungswärme von (HBr) zu einer 0,1012-mol. Lsg. **-19920** cal setzt. THOMSENS Wert für die Bildungswärme von [HgBr] fällt heraus. Der wahrscheinlichste Wert ist **-24470** cal (alle Vorzeichen thermodynam.). Die Entropie von [HgBr] wird auf zwei Wegen abgeleitet: Aus  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  u. der Entropie des Broms u. des Hg folgt  $S_{HgBr} = 25,7$  cal pro Grad. Aus der Zelle mit Pb-Amalgam u. der aus spezif. Wärme abgeleiteten Entropie von PbBr<sub>2</sub> folgt 28,6; Mittel **27,2** (nach LATIMERS Gleichung 27,0). Vgl. nachst. Ref. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 22. 249—62. Mai 1933. Tokio, Univ., Anorgan. Lab.)

W. A. ROTH.

**Fusao Ishikawa und Yuji Ueda**, *Thermodynamische Untersuchungen an Cadmiumbromid*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichungen von v. STEINWEHR (1920) über die theoret. Lösungswärme eines Salzhydrats sind erst 2-mal (CdSO<sub>4</sub>·<sup>3</sup>/<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O u. CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) verifiziert. Gemessen werden die Ketten 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd-Amalgam | gesätt. CdBr<sub>2</sub>-Lsg. mit Bodenkörper | HgBr | Hg, dasselbe mit bei 25° gesätt. Lsg. ohne Bodenkörper u. mit C<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. (ohne Bodenkörper). Die Ketten mit CdBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O als Bodenkörper (A) werden zwischen 20 u. 31° bzw. zwischen 35,5 u. 38°, die ohne Bodenkörper (B) zwischen 25 u. 35°, die mit C<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Salz (C) zwischen 46,3 u. 52,9° gemessen. Für die Ketten A ist:  $E = 0,55616 - 0,0004237 \cdot (t - 25) - 0,00000589 \cdot (t - 25)^2$  [20—35°], für die Ketten B:  $0,55630 + 0,0003346 \cdot (t - 25) - 0,00000034 \cdot (t - 25)^2$  [20—35°], für die Ketten C ist  $E = 0,57230 + 0,00055908 \cdot C - 0,000162924 \cdot C^2$  [C = 46,34—52,90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> CdBr<sub>2</sub>]. Die Formeln geben die Resultate bis auf einige Hundertstel Millivolt wieder. Der *Umwandlungspunkt* ist 36,0° (auch aus Löslichkeiten!). — Die *Löslichkeit* wird zwischen 20 u. 38° bestimmt:

$$C_i = 52,88 + 0,653 \cdot (t - 25) + 0,00243 \cdot (t - 25)^2$$
 [20—35°].

$C_i$  ist der <sup>0</sup>/<sub>10</sub>-Geh. an anhydr. Salz der bei  $t^0$  gesätt. Lsg. Die Löslichkeit des anhydr. CdCl<sub>2</sub> steigt mit der Temp. kaum an [35° (instabil) 60,32<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, 38° 60,41<sup>0</sup>/<sub>10</sub>]. Die theoret. Lösungswärme der bei 28° gesätt. Lsg. wird nach v. STEINWEHR zu **-7,35** kcal (endotherm!) abgeleitet. Oberhalb 36,0° ist nur das Anhydrid stabil, nicht die früher angegebenen Salze mit 1 oder 1,5 H<sub>2</sub>O. — Die *Dampfdrucke der gesätt. Lsgg.* werden nach BREMER-FROWEIN kathetometr. auf 0,01 mm genau zwischen 20 u. 42,5° gemessen; auch diese Verss., sowie Analysen u. Hydratationsverss. ergeben, daß sich das Tetrahydrat direkt in das Anhydrid umwandelt. Für die an CdBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O gesätt. Lsg. ist zwischen 20 u. 35°  $\log p_{mm} = 1,32491 - 2095,4(1/T - 1/298,1)$ ; bei Ggw. von Tetrahydrat u. Anhydrid ist  $\log p_{mm} = 1,42102 - 2731,1(1/T - 1/298,1)$ . — Für die Ketten vom Typus A ist  $\Delta F^0_{298} = -25665$ ,  $\Delta H^0_{298} = -31494$  cal (COHENS Wert für die Amalgamation); mit den im vorst. Ref. angegebenen Daten für [HgBr] ist für die Rk.:  $[Cd]_{\alpha} + Br_2 = [CdBr_2]$   $\Delta F^0_{298} = -70083$  cal. — Um  $\Delta H$  zu berechnen, werden die *Lösungswärmen* von CdBr<sub>2</sub> u. CdBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O bei 25° zur gesätt. Lsg., u. die *Verdünnungswärme* auf CdBr<sub>2</sub>·400H<sub>2</sub>O gemessen [analog COHEN, HELDERMAN u. MOESVELD (1920); Wasserwertsberechnung additiv]. *Hydratationswärme* 7,90 kcal, *Lösungswärmen* +0,76 bzw. **-7,14** kcal (thermochem. Vorzeichen). *Verdünnungswärme* **-0,04** kcal. *Bildungswärme* von [CdBr<sub>2</sub>] **-74,47** kcal (thermodynam.!) (Lite-

raturwerte 75—84 kcal!). Die *Entropie* von  $[\text{CdBr}_2]$  wird aus der Rk. der Ketten zu 36,8 cal pro Grad abgeleitet (nach LATIMERS Formel 37,4). (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 22. 263—87. Mai 1933. Tokio, Univ., Anorgan. Lab.) W. A. ROTH.

**Wilhelm Brüll**, *Über die Abhängigkeit des Volumens und Erstarrungspunktes von Tetrachlorkohlenstoff von der thermischen Vorbehandlung*. Nach Versuchen von **E. Nümann**. (Vgl. C. 1932. II. 1759 u. NIEUWENHUIS, C. 1933. II. 2506, wo die früheren Verss. des Vf. kritisiert werden.) Durch Ggw. von kleinen Luftmengen, die beim Erstarren nur schwer entweichen, wurden Vol.-Veränderungen vorgetäuscht. Entfernen von gel. Luft durch Ausfrieren ist also nicht immer sicher. BECKMANN-Thermometer zeigen, wenn sie großer Abkühlung ausgesetzt werden, starke u. mit der Eintauchtiefe wechselnde Hysteresis. In reinstem W. werden Beeinflussungen der Gleichgewichtstemp. durch therm. Vorbehandlung gefunden, die halb so groß sind wie die bei  $\text{CCl}_4$  beobachteten; sie sind zum Teil auf Hysteresis des Thermometers zurückzuführen. Aus Aufschmelzmessungen nach Art der therm. Analyse lassen sich anscheinend für das vorliegende Problem keine sicheren Schlüsse ziehen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 8—10. Jan. 1934. Göttingen, Univ., allgem. chem. Lab.) W. A. ROTH.

**M. Neumann und V. Estrovich**, *Einfluß des Druckes auf die spontane Entflammung der Kohlenwasserstoffe*. Bei der genaueren Wiederholung früherer Messungen finden die Vf. für das Gemisch  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2$  in einer eisernen u. einer innen vergoldeten Bombe in den  $p$ - $T$ -Kurven ( $T$  = Entflammungstemp.) einen scharfen Knick bei einem Druck von ca. 60 cm Hg. Vf. folgern hieraus, daß die Oxydation je nach dem Druckbereich auf 2 verschiedenen Wegen erfolgt. Dieses Ergebnis sowie die Befunde von KOVALSKY u. a. (vgl. C. 1932. II. 2784) stützen die von TOWNEND u. MANDLEKAR (vgl. C. 1933. II. 3819) für Butan-Luftgemische aufgestellte Hypothese, wonach die Entflammung bei hohen Drucken u. ca. 300° C wahrscheinlich durch schnelle Oxydation eines Aldehyds oder anderer Zwischenprod., dagegen bei niedrigen Drucken mehr durch therm. Zers. dieser Verb. in  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  usw. erfolgt, deren Entflammung nur bei viel höheren Temp. möglich ist. (Nature, London 133. 105—06. 20/1. 1934. Leningrad, Inst. of Chem. Physics.) ZEISE.

**F. D. Leicester**, *Entzündungstemperaturen von Gemischen von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Luft*. Vf. arbeitet nach der pyrometr. Methode von MALLARD u. LE CHATELIER, bestimmt außerdem die Zeit zwischen Gaseintritt u. Explosion u. approximativ die Zündungsgeschwindigkeit; auf das Auftreten von Leuchterscheinung u. die Färbung der Flamme wird geachtet. Besondere Verss. ergeben, daß  $\text{CS}_2$ -Luftgemische bis ca. 32%  $\text{CS}_2$  den Gasesetzen fast genau gehorchen. Ein Gemisch aus 60%  $\text{H}_2\text{S}$  u. 40% (feuchter) Luft entzündet sich bei 487°, Erniedrigung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Geh. erniedrigt die Entzündungstemp. linear bis etwa 12%  $\text{H}_2\text{S}$ , wo das Minimum von 290° erreicht wird (etwa  $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2$  entsprechend), mit weiter abnehmendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Geh. steigt die Zündungstemp. wieder regelmäßig an (1%  $\text{H}_2\text{S}$  ~ 373°). Bei dem Minimum dauert es am längsten, bis Zündung eintritt, aber die Zeit der vollständigen Verbrennung ist am kleinsten. Stets tritt 30—40° unter der Zündungstemp. Aufleuchten ein. — Gemische von 32%  $\text{CS}_2$  u. Luft entzünden sich bei 332°, Erniedrigung des  $\text{CS}_2$ -Geh. setzt die Zündungstemp. kontinuierlich, aber nicht linear herab, 0,5%  $\text{CS}_2$  ~ 81°. Aufleuchten tritt 10—20° unterhalb der Zündungstemp. nur ein, wenn sich auf der Röhrenwand ein brauner Film absetzt oder Staub vorhanden ist. Die Verzögerung u. die Explosionsdauer ist bei ca. 7,5%  $\text{CS}_2$  am kleinsten. — Oberhalb von 30%  $\text{H}_2\text{S}$  setzt Zusatz von  $\text{CS}_2$  die Zündungstemp. stetig hinauf; bei geringerem Ausgangsgeh. an  $\text{H}_2\text{S}$  sind die Erscheinungen kompliziert: anfangs starkes Ansteigen der Zündungstemp. mit scharfem Maximum, bei steigendem  $\text{CS}_2$ -Zusatz Absinken zu einem Minimum u. Wiederanstieg (bei 1%  $\text{H}_2\text{S}$  u. 4%  $\text{CS}_2$  Entzündungstemp. 184° als tiefster beobachteter Wert). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 341—46. 20/10. 1933. Widnes, Centr. Lab. I. C. I.) W. A. ROTH.

**L. Gay et P. Jaulmes**, *Exposés de Thermodynamique et chimie*. T. I. Dissociation électrolytique. Cryoscopie des électrolytes forts. Paris: Hermann et Cie. 1934. (55 S.) Br.: 15 fr.

**L. Gay et P. Jaulmes**, *Exposés de Thermodynamique et chimie*. T. II. Dissociation électrolytique. Méthode distillatoire. Paris: Hermann et Cie. 1934. (34 S.) Br.: 10 fr.

[russ.] **Nikolai Alexandrowitsch Kapzow**, *Physikalische Erscheinungen im Vakuum u. verd. Gasen*. Moskau-Leningrad: Gos. techn.-theoret. isd. 1933. (368 S.) Rbl. 5.50.

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

**Joseph Beatty Parke**, *Die Phasenvolumentheorie und die Homogenisierung von konzentrierten Solen*. Unter der Annahme, daß in Emulsionen die disperse Phase in der Form kleiner, gleichgroßer Kügelchen vorliegt, errechnet sich aus ster. Gründen, daß die Emulsion maximal 74% der emulgierten Substanz enthalten kann. Bei dieser Berechnung ist jedoch eine Deformation der Emulsionstropfen u. die Möglichkeit, daß die Kügelchen verschiedenen Durchmesser haben, nicht berücksichtigt. Um diese Verhältnisse zu überprüfen, stellt Vf. Verss. an, um homogene Emulsionen mit mehr als 74% der dispersen Phase herzustellen. Es wurden Gemenge, enthaltend 90% Bzl., ferner Ölsäure, W. u. NaOH geschüttelt, die erhaltenen 90%ig. Emulsionen hatten, wie Mikroaufnahmen zeigten, Tröpfchen von ungleichmäßigem Durchmesser. Die Emulsionen wurden sodann in einem Homogenisator behandelt, dadurch wurden sie zum Teil entmischt. In der neuen Emulsion, deren Teilchengröße einheitlich war, wurde ein Benzolgeh. von durchschnittlich 72% gefunden. Den Verss. ist zu entnehmen, daß es sehr schwierig ist, den Geh. einer Emulsion an dispersem Stoff über den Prozentsatz von etwa 72% hinaus zu erhöhen. (J. chem. Soc. London 1933. 1458 bis 1459. Nov. Belfast, Sir DONALD CURIE Lab., Queen's Univ.) JUZA.

**C. La Rotonda**, *Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften von Kolloiden*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1932. II. 2158.) Zur Sicherung der in I. erhaltenen Ergebnisse werden nun drei weitere Tone untersucht. Gemessen werden  $p_H$ , Viscosität, Leitfähigkeit u. Koagulation nach Behandlung der Tone mit NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> u. mit HCl u. folgender Elektrodialyse (H-Ion). Die Ergebnisse stimmen mit den früher erhaltenen überein u. bestätigen die Schlußfolgerungen. Ferner kann gesagt werden, daß in sauren Böden (H-Ton) zugeführte Elektrolyte (Dünger) stark koagulierend auf die suspendierten Teilchen wirken, so daß der physikal. Zustand der Böden verbessert wird. (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A. 30. 269—84. 1933. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtschaftl. Hochschule, Inst. f. Chemic.) LORENZ.

**Torbjörn Caspersson**, *Zur Kenntnis der Optik weißer Sole*. II. *Die diffuse Seitenstrahlung*. (I. vgl. C. 1932. II. 2939.) Aus der Theorie von MIE wird die Strahlung eines einzelnen Teilchens unter verschiedenen Verhältnissen wie verschiedenen Durchmessern, Brechungsindices, Wellenlängen des einfallenden Lichts, u. verschiedenen Richtungen im Raum abgeleitet. Tabellen u. Kurven werden angegeben, die in gewissen Grenzen eine einfache Berechnung der Strahlung unter diesen verschiedenen Verhältnissen ermöglichen. Das Aussehen des Strahlungsdiagramms, das die Verteilung im Raum angibt, wird für verschiedene Teilchendurchmesser beschrieben u. gewisse Möglichkeiten, die Teilchengröße in einem Sol zu bestimmen, werden aufgezeigt. Das Zusammenwirken einer größeren Anzahl von Teilchen (wie z. B. in einer kolloiden Lsg.) wird berechnet, u. ein Ausdruck für den Verlauf der nephelometr. Kurve abgeleitet. Schließlich wird das Gültigkeitsgebiet des BEERSchen Gesetzes besprochen u. eine gewöhnliche Fehlerquelle der üblichen Meßmethoden (zu hohe gemessene Werte der Lichtintensität infolge Einfallens von diffusum Licht in das Meßsystem bei zu geringem Meßabstand) wird nachgewiesen, deren quantitative Berechnung möglich ist. (Kolloid-Z. 65. 162—70. Nov. 1933. Stockholm, Karolin. Institut, physiolog.-chem. Abteilung.) ERBE.

**Torbjörn Caspersson**, *Zur Kenntnis der Optik weißer Sole*. III. *Die optischen Verhältnisse bei der Koagulation*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Deutung der Experimentalergebnisse der zahlreichen bisherigen Unterss. über die opt. Verhältnisse bei einem koagulierenden Koll. machte bisher große Schwierigkeiten. Aus der in den vorhergehenden Teilen dieser Arbeit entwickelten MIESchen Theorie für weiße Sole (die bei biolog. Arbeiten besonders häufig vorkommen) läßt sich aber jetzt der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption u. Teilchengröße berechnen, u. mit Hilfe dieser Werte ist ein theoret. exakter Ausdruck für die Veränderung der Absorption während der Koagulation nach der Koagulationstheorie von SMOLOUCHOWSKI abgeleitet worden. Dieser Ausdruck ist allerdings mathemat. recht kompliziert u. kann nur bei ganz besonderen Verhältnissen durch die einfachen Formeln beschrieben werden, die von mehreren Forschern empir. aufgestellt worden sind. Besonders wird auf die wichtige Einw. hingewiesen, die der absol. Wert des Teilchendurchmessers in der Ausgangslg. auf den Verlauf der Absorptionskurve hat, was in früheren Unterss. fast nie beachtet worden ist. Es wird ein Beispiel für die Durchführung der Berechnung für einen be-

sonderen Fall angeführt. (Kolloid-Z. 65. 301—07. Dez. 1933. Stockholm, Karolin. Institut, physiolog.-chem. Abteilung.) ERBE.

E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, *Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. II. Doppelschicht und Stabilität undialysierter AgJ-Sole.* (I. vgl. C. 1929. I. 619.) Durch Mischen von Lsgg. von AgNO<sub>3</sub> u. KJ wurden AgJ-Sole hergestellt, die einen Überschuß an J<sup>-</sup> (negative Sole) oder Ag<sup>+</sup> (positive Sole) enthielten. Ihre Teilchengröße (als Würfelkante) wurde unter Annahme gleichgroßer, kub. Teilchen, durch Auszählung im Ultramikroskop bestimmt. 1. Negative Sole: Die Würfelkante *K* verschiedener Sole nahm linear ab von 74 bis 58 m $\mu$ , wenn der Überschuß an KJ zunahm von 0,65% auf 3,8% des AgJ. Die Menge der adsorbierten J<sup>-</sup>-Ionen am AgJ der negativen Sole wurde durch colorimetr. oder potentiometr. Best. des freien J<sup>-</sup> im Ultrafiltrat der Sole festgestellt. Diese Adsorption nahm bei demselben Sol stark ab mit zunehmendem Alter u. zunehmendem Geh. an freiem J<sup>-</sup>. Der Adsorptionsrückgang ist unmittelbar nach der Herst. der Sole am stärksten u. steigt stark durch Temperaturerhöhung. Die Adsorption an frischen Solen pro Flächeneinheit des AgJ nimmt bei verschiedenen Solen mit zunehmendem KJ-Überschuß zuerst zu, dann wieder ab. 2. Positive Sole: Es fand sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen *K* u. dem Überschuß an AgNO<sub>3</sub>. Ein Rückgang der Adsorption der Ag-Ionen war nur während der ersten Stdn. nach der Solherst. deutlich bemerkbar. Die positiven Sole flockten, im Gegensatz zu den hitzebeständigen negativen, durch Erwärmen auf 70° aus, dabei trat ein starker Adsorptionsrückgang auf. — Der Adsorptionsrückgang bei AgJ-Solen läßt sich nicht zurückführen auf eine Abnahme des Dispersitätsgrades, denn eine solche tritt z. B. bei negativen Solen in beträchtlicherem Maße erst auf, wenn ein großer Überschuß an freiem J<sup>-</sup> vorhanden ist, besonders bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung, sonst halten sich die Sole monatelang unverändert. Vff. erblicken die wahre Ursache des Adsorptionsrückganges in einer Strukturänderung der Einzelteilchen, die sie röntgenograph. zu erforschen suchten (Abtrennung des AgJ der Sole durch Ultrafiltration oder Flockung mit Al<sup>+++</sup>). Dabei fanden sie: In stabilen Solen wandelten sich, bei unveränderlicher Teilchengröße, hexagonale Teilchen langsam in kub. (stabile Modifikation) um; bei KJ-reichen Solen zeigte sich, unter Teilchenvergrößerung bis zu grobkristalliner Ausfällung, beim Erhitzen umgekehrt ein Übergang der kub. Modifikation in die hexagonale (diese hexagonalen Krystalle wandeln sich beim Zerreiben im Achatmörser wieder in kub. um!), was damit in Übereinstimmung steht, daß auch aus KJ-Lsg. umkristallisiertes AgJ stets hexagonal ist. Aus diesen Ergebnissen ziehen Vff. folgende Schlüsse: Der Unterschied der Gitterenergien der beiden Modifikationen muß klein sein, es ist also nicht wahrscheinlich, daß sie sehr verschiedenes Adsorptionsvermögen für J<sup>-</sup> besitzen. Die beobachtete Änderung des Gittertypus kann also nicht die Ursache des Adsorptionsrückganges sein. Letzterer ist vielmehr nur bedingt durch eine Umwandlung der anfänglich sehr unregelmäßig gebauten Teilchen zu solchen von vollkommenerer, energet. wahrscheinlicherer u. geometr. einfacherer Gestalt u. besser ausgebildetem Gitter. Die Adsorptionsschicht umhüllt die Teilchen nicht an ihrer ganzen Oberfläche, sondern ist auf wenige Punkte (z. B. Lockerstellen, Baufehler, Kanten, Ecken) beschränkt, deren Anzahl mit zunehmender Vervollkommnung der Teilchen stark (stärker als die Oberfläche) abnimmt. In Sinne dieser Theorie muß man dann annehmen, daß bei höherer Konz. an freiem J<sup>-</sup> das AgJ schon von Anfang an in besser ausgebildeten Krystallen entsteht, so daß die Adsorption geringer ist. — AgJ wird auch durch Cl<sup>-</sup>, nicht aber durch OH<sup>-</sup> (auch nicht durch H<sup>+</sup>) peptisiert, obwohl Cl<sup>-</sup> nur wenig, OH<sup>-</sup> aber stark adsorbiert wird. Das Peptisationsvermögen eines Ions wird also nicht durch seine Adsorbierbarkeit bedingt. Die Fähigkeit, AgJ zu peptisieren spezif. nur solche Ionen, die in das Gitter aufgenommen werden, also potentialbestimmende Ionen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 167. 137—48. Dez. 1933. Groningen, Univ., Labor f. anorgan. u. physikal. Chemie u. Utrecht, van't Hoff-Labor.) ERBE.

E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, *Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. III. Doppelschicht und Stabilität dialysierter AgJ-Sole.* (II. vgl. vorst. Ref.) Hochkonz. u. reine negative AgJ-Sole wurden auf folgende Weise hergestellt: Durch Mischen von Lsgg. von AgNO<sub>3</sub> mit solchen von KJ, NH<sub>3</sub>J oder HJ konnten Sole erhalten werden, die bis zu 80 (evtl. 100) mMol AgJ/l enthielten. Diese wurden in einem dem PAULISCHEN ähnlichen App. der Elektrodialyse zwischen Ultrafeinfiltern unterworfen. Dabei wurden sie vorübergehend sauer bis pH 2—3; der Reinigungsgrad wurde durch potentiometr. Titration des freien J<sup>-</sup> im Sol kontrolliert. Das verwendete

W. hatte eine spezif. Leitfähigkeit von  $< 10^{-6}$  rez. Ohm. Am 3. Tage der Elektrodialyse, nachdem schon der größte Teil der Salze entfernt war, wurde die Rührung abgestellt u. das Sol der Entmischung überlassen, wobei durch wiederholtes Abgießen der oberen klaren Schicht eine beschleunigte Reinigung erzielt wurde („Elektrodekantation“ nach PAULI u. Mitarbeitern; Vff. beschreiben Verss. zur Aufklärung dieser Erscheinung, aus denen folgt, daß es sich um einen elektrokinet. Effekt handelt, dem Strömungen unter dem Einfluß der Schwere folgen). So wurden schließlich Sole erhalten mit ca. 160 g AgJ (= 700 mMol) pro kg Sol, bei einer Konz. an freiem  $J^-$  ( $C_{J^-}$ ) von  $1-2 \cdot 10^{-7}$ . Diese Sole koagulieren weder bei kräftigem Rühren noch bei mehrtägigem Erhitzen. — Wenn zu solchen reinen AgJ-Solen nach u. nach bekannte Mengen KJ zugegeben wurden u.  $C_{J^-}$  jedesmal potentiometr. gemessen wurde, so ergab sich, daß die Anzahl der am AgJ adsorbierten Äquivalente  $J^-$  (=  $a$  pro kg Sol oder =  $x$  pro g AgJ), die gleich der Zahl der Ladungen der Doppelschicht ist, proportional  $\log C_{J^-}$  zunahm. Dieser Zusammenhang bedeutet, daß die Kapazität der Doppelschicht vom gesamten Potentialsprung unabhängig ist. Vff. bezeichnen als „Adsorptionsvermögen“ die Größe  $d a/d \log C_{J^-}$  (pro kg Sol, bei einem gemessenen Sol z. B.  $0,17 \cdot 10^{-3}$ ) oder  $d x/d \log C_{J^-}$  (pro g AgJ, z. B.  $1,40 \cdot 10^{-6}$ ). Diese Größen wechseln von Sol zu Sol. — Der früher (vgl. vorst. Ref.) beobachtete „Adsorptionsrückgang“ läßt sich auch bei diesen dialysierten Solen, wenn auch in geringerem Maße, feststellen; ihr „Adsorptionsvermögen“ vermindert sich mit der Zeit, besonders stark bei höherer Temp., es ist um so kleiner, je länger das AgJ in Kontakt mit  $J^-$ -reicher Lsg. war. Dieser Adsorptionsrückgang ist auch die Ursache dafür, daß man durch Dialyse prakt. nicht unter  $C_{J^-} = 10^{-7}$  kommt, da die Doppelschicht dauernd  $J^-$  abgibt. — Die Messung der absol. Größe der  $J^-$ -Adsorption (d. h. der Doppelschichtladung) konnte nicht durch potentiometr. Titration mit  $AgNO_3$  geschehen, da dabei (infolge von an die AgJ-Teilchen adsorbierten  $J_2$ -Molekülen) anomale Titrationskurven erhalten wurden; deshalb geschah sie indirekt durch Messung der in gleich großer Zahl vorhandenen Gegenionen. Da letztere zum größten Teil  $H^+$  sind, so konnten sie, allerdings nur in ziemlich konz. Solen, konduktometr. (in platinierter Zelle kleinster Kapazität) oder potentiometr. (Glaselektrode u. Binantelektrometer nach CURIE-DOLEZALEK) mit sehr verd. NaOH oder KOH titriert werden. Ein gemessenes Sol zeigte dabei einen Knickpunkt bzw. Wendepunkt in der Titrationskurve bei 0,34 Milliäquivalenten  $H^+$  pro kg Sol. Da dieses Sol ein  $p_H$  von 3,50 hatte, berechnete sich für seine  $H^+$ -Aktivität 0,30 Milliäquivalente  $H^+$  pro kg Sol. 90% der H-Ionen der Doppelschicht sind also elektrometr. zu messen. Trotzdem hat die potentiometr. Titrationskurve nicht die gleiche Form wie die einer starken Säure, sondern zeigt starke Pufferung; auch liegt der „Neutralisationspunkt“ bei  $p_H$  5,0. Es überlagern sich also offenbar zwei Grenzflächenrkk.: 1. Substitution des Gegenions  $H^+$  durch das Alkaliion, 2. Adsorption der OH-Ionen. Diese Adsorption ist sehr stark u. setzt schon bei niedrigen  $p_H$ -Werten ein; der Knickpunkt bzw. Wendepunkt der Titrationskurven ist also eigentlich der Punkt, an dem die beiden Vorgänge 1 u. 2 ihre Rollen als Haupt- u. Nebenvorgang tauschen. Obwohl die H-Ionen der Doppelschicht fast alle elektrometr. wirksam sind, wird ihre Wanderungsgeschwindigkeit in der Doppelschicht offenbar ziemlich stark gebremst, da die experimentell gefundene spezif. Leitfähigkeit der Sole (z. B.  $57 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm) nur ungefähr die Hälfte der berechneten (z. B.  $122 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm) ist (für diese Berechnung wurden die experimentell mit dem Spaltultramikroskop gemessenen Werte der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der AgJ-Teilchen benutzt, z. B.  $v = 25$ ). — Aus diesen elektrochem. Messungen folgt, daß das Kolloidäquivalent der dialysierten AgJ-Sole sehr hoch ist, d. h. daß die Doppelschichtladung äußerst gering ist. Z. B. ergab sich als „Teilchenladung“ 900 Elektronen u. als „freie Ladung“ (nach PAULI) 330 Elektronen pro Teilchen; bei älteren Solen können diese Zahlen infolge des Adsorptionsrückganges noch kleiner sein. Eine solche geringe Anzahl Ladungen könnte bequem an den Kanten der würfelförmig gedachten AgJ-Teilchen Platz finden, wodurch die Ansicht der Vff. (vgl. Mitt. II) bestätigt wird, daß sich die Doppelschicht nur an wenigen Aktivstellen der Teilchenoberfläche befindet. — Weitere Folgerungen dieser Messungen sind: Die PAULISCHE Theorie der Aufladung der Teilchenoberfläche durch Komplexionen (z. B.  $[AgJ_2]^-$ ) in der Oberfläche besitzt keinen Vorteil. Die Ladung der Teilchen ist durch die  $J^-$ -Konz. des Solmediums streng gegeben. Sie ist bei gegebener Kapazität der Doppelschicht nur durch das Verteilungsgleichgewicht des potentialbestimmenden Ions zwischen AgJ u. Lsg. bedingt. Unter der Annahme, daß das oben erwähnte logarithm. Gesetz bis zum Ladungsmullpunkt gültig bleibt, läßt sich die Lage des letzteren be-

rechnen: Er liegt etwa bei  $C_{Ag^+} = \sim 10^{-9}$  ( $= C_{J^-} = \sim 5 \cdot 10^{-10}$ ), d. h. etwa 2 Zehnerpotenzen nach der positiven Seite vom Äquivalenzpunkt ( $C_{Ag^+} = C_{J^-}$ ) entfernt. Daraus folgt, daß jede potentiomet. AgJ-Titration stets mit einem systemat. Fehler behaftet sein muß, der der Größe der J-Adsorption im elektrometr. Äquivalenzpunkt entspricht. Die große Stabilität der negativen AgJ-Sole u. die geringe der positiven erklärt sich ebenfalls daraus, daß das AgJ erst ungeladen ist in einer Lsg., deren Konz. an  $Ag^+$  100-mal so groß ist als die im Äquivalenzpunkt. Die hohe Stabilität der dialysierten negativen AgJ-Sole mit ihrer geringen Anzahl Ladungen der Doppelschicht rührt daher, daß das für die Stabilität maßgebende  $\zeta$ -Potential in der elektrolytarmen Lsg. einen beträchtlichen Teil des bei  $C_{J^-} = 10^{-7}$  noch großen Gesamtpotentialsprunges AgJ/Lsg. ausmacht. (Z. physik. Chem. Abt. A. 167. 149—63. Dez. 1933.) ERBE.

**E. J. W. Verwey** und **H. R. Kruyt**, *Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. IV. Die Aufnahme von Ionen flockender Elektrolyte durch die Teilchen des Silberjodidsols.* (III. vgl. vorst. Ref.) Hochkonz. u. dialysierte negative AgJ-Sole (vgl. Mitt. III) sind sehr gut geeignet zur Unters. der Elektrolytflockung. Trotz ihrer geringen Doppelschichtladung nehmen sie höherwertige Kationen in solcher Menge auf, daß deren Konzentrationsänderung direkt zu messen ist. — Zu gewogenen Solmengen wurden gewogene Mengen Elektrolytsg. gegeben. Nach 24 Stdn. wurde ultrafiltriert oder zentrifugiert (bei  $Pb^{++}$ ) oder (wenn Flockung eingetreten war) dekantiert u. in der erhaltenen AgJ-freien Fl. das Kation bestimmt.  $UO_2^{++}$  u.  $Ce^{+++}$  wurden dabei colorimetr. (mit  $K_4Fe[CN]_6$  bzw.  $H_2O_2 + NH_3$ ) genügend genau bestimmt,  $Pb^{++}$  konnte selbst in geringsten Mengen radioskop. (mit  $Th\ B^{++}$  als radioakt. Indicator) sehr gut bestimmt werden. Das Gleichgewicht stellte sich nach der Elektrolytzugabe in weniger als 2 Min. ein (geprüft nur bei  $Pb^{++}$ ).

**Versuchsergebnisse.** Die aufgenommenen indifferenten Ionen verdrängten eine äquivalente Anzahl gleichgeladener Ionen (fast stets  $H^+$ ) aus der Doppelschicht. Man kann also die aufgenommene Menge eines indifferenten Kations bestimmen durch Messung der verdrängten Menge  $H^+$ . Auf diese Weise wurden z. B.  $Ba^{++}$  u.  $Cs^+$  geprüft. Trägt man die aufgenommene Menge der Kationen als Funktion der zugegebenen Menge auf, so erhält man Kurven, die zuerst ansteigen u. dann horizontal verlaufen. Dieser Grenzwert der Kationenaufnahme ist dann erreicht, wenn alle vorhandenen Gegenionen verdrängt sind, denn die in den horizontalen Kurvenstücken aufgenommenen Kationemengen sind ungefähr äquivalent der durch elektrometr. Methoden gefundenen  $H^+$ -Aktivität der Sole. Bei dieser vollständigen Verdrängung flocken aber die Sole meist noch nicht, sondern erst bei erheblich größerem Elektrolytzusatz. Obwohl also die aufgenommene Kationenmenge der gesamten Ladung der Teilchen äquivalent ist, werden die Teilchen dadurch nicht „entladen“. In Gegensatz zur älteren FREUNDLICHschen Theorie ist die Kationenaufnahme also nicht wesentlich für die Koagulation, denn die aufgenommenen Kationen sind nicht adsorbiert, sondern verbleiben im äußeren u. zum Teil beweglichen Teil der Doppelschicht. Sie werden durch einen großen Überschuß von  $H^+$  umgekehrt wieder aus der Doppelschicht verdrängt. Wurde das gleiche Kation ( $Pb^{++}$ ) von 2 Solen aufgenommen, deren Konz. sich wie 1 : 11 verhielten, so erwies sich die relative Aufnahme unabhängig von der Verdünnung; auch das widerspricht der älteren FREUNDLICHschen Theorie, die die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme  $x/m = a \cdot c^b$  ( $x$  = adsorbierte Menge,  $m$  = Menge des Adsorbens,  $c$  = Gleichgewichtskonz.,  $a$  u.  $b$  = Konstanten) zur Voraussetzung hat. Dagegen ist die Aufnahme der Kationen vollkommen vergleichbar mit dem z. B. an Permutiten u. Bodenkoll. studierten „Basenaustausch“; beide Vorgänge folgen dem Gesetz  $x/m = f(c/m)$ . Die untersuchten Kationen ordnen sich in bezug auf die Austauschfähigkeit in der AgJ-Doppelschicht in folgende Reihe:  $Ce^{+++} > UO_2^{++} = Pb^{++} > Ba^{++} > H^+ > Cs^+ > K^+$ , wobei jedes Ion leichter in die Doppelschicht eintritt bzw. schwerer daraus zu entfernen ist als das folgende. Welche von allen in einem System vorhandenen Kationen sich im Gleichgewicht in der Doppelschicht befinden, hängt also nur ab von dem Mengenverhältnis der Kationen untereinander u. ihrer Stellung in obiger Reihe. — Die Flockung der Sole dagegen wird bedingt durch die Konz. nur der freien flockenden Ionen. Es hängt deshalb z. B. von der Solkonz. ab, ob im Flockungsgebiet der Austausch schon vollständig ist oder noch nicht. Geflockte Sole verringern mit der Zeit wieder die aufgenommene Menge Kation, wahrscheinlich infolge einer dauernden Oberflächenverkleinerung. — Der Austausch läßt sich auch zur Best. der Teilchenladung verwenden. Man bestimmt für ein stark eintauschendes Ion einige Punkte des horizontalen Kurvenstückes, die so erhaltene „Aus-

tauschkapazität“ des Sols ist zugleich seine Gegenionenkonz., d. h. seine Teilchenladung. — Die mitgeteilten Tatsachen beweisen die Unhaltbarkeit der älteren FREUNDLICHschen Theorie. Schon die Ergebnisse von FREUNDLICH, JOACHIMSON u. ETTISCH führen zu dem Schluß, daß kein direkter Zusammenhang zwischen aufgenommenen Ionen u. Änderung der kataphoret. Ladung besteht. Bei den dialysierten AgJ-Solen zeigt sich, daß die Aufnahme der entgegengesetzt geladenen Ionen als Austauschkr. gar keine Bedeutung für eine allgemeine Theorie der Flockung hat. Die Flockung kommt im allgemeinen nicht dadurch zustande, daß die kataphoret. Ladung durch eine Adsorption der entgegengesetzt geladenen Ionen herabgesetzt wird („Entladung“), sondern das  $\zeta$ -Potential wird bei Erhöhung der Elektrolytkonz. wahrscheinlich nur durch die Zusammendrückung der GOUYschen Ionenschwärme herabgesetzt, im Sinne der MÜLLERSchen Theorie. Nur durch große, stark polare (organ.) Ionen, also solche, die Ausnahmen von der SCHULTZE-HARDYSchen Regel bilden, kann im Sinne der alten Theorie eine „Entladung durch Adsorption“ stattfinden. Auch die Koagulationstheorien von WEISER u. GRAY u. von BOLAM u. BORDEN müssen deshalb abgelehnt werden. Dagegen sind die Betrachtungen von RABINOWITSCH u. WASSILIEV besser mit denen der Vff. in Einklang. (Z. physik. Chem. Abt. A. 167. 312—28. Dez. 1933.)

ERBE.

**Thérèse Meyer**, *Leitfähigkeit isolierender oder wenig leitender Flüssigkeiten in dünner Schicht*. Die Leitfähigkeit von 20  $\mu$  dicken Schichten von KW-stoffen, Chlorverb., Alkoholen, Anilin, Aceton u. Ä. wird zwischen Stahlelektroden bei Spannungen bis 750 V bestimmt. Mit wachsender Stromstärke nimmt im allgemeinen der Widerstand, der sich mit der Schichtdicke ändert, ab. Ein Geh. der Verb. an W. beeinflußt die Leitfähigkeit nur wenig. Die Leitfähigkeit der Verb. im fl. Zustand ist wenig temperaturabhängig, beim F. nimmt die Leitfähigkeit meist sehr rasch ab. Die Leitfähigkeit der Verb. im festen Zustand nimmt mit sinkender Temp. ab u. sinkt unter  $10^{-12}$  für alle untersuchten Verb. (mit Ausnahme von Glykol) u. für Eis. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 193. 160—63. 8/1. 1934.)

LORENZ.

**Russel J. Fosbinder** und **Eric K. Rideal**, *Reaktionskinetik in Filmen*. Die Hydrolyse von  $\gamma$ -Stearolacton. (Vgl. C. 1933. II. 326.) Im Anschluß an die Unters. über die Oxydationsgeschwindigkeit von höheren ungesätt. aliph. Säuren, die als Filme auf wss. Lsgg. ausgebreitet waren, wurde von den Vff. nun die Hydrolyse von  $\gamma$ -Stearolacton — Filmen auf der Oberfläche von mäßig konz. NaOH-Lsgg. untersucht. Es wurden zunächst die Luft-Flüssigkeitspotentiale u. die Oberflächenspannung von Filmen des  $\gamma$ -Stearolacton u. der  $\gamma$ -Hydroxystearinsäure gemessen. Die Oberflächenspannung der letzteren Säure wurde zwischen 4 u. 33° auf  $1/100$ -n. HCl in Abhängigkeit von der Expansion des Filmes untersucht. Die Oberflächenbeanspruchung eines Mol., extrapoliert auf die Oberflächenspannung 0, ist 60 Å<sup>2</sup>; dieser Wert liegt höher als der für Myristin oder Oleinsäure gefundene. Auf alkal. Lsgg. bildet  $\gamma$ -Hydroxystearinsäure keine Filme. Ferner wird die Änderung der Vertikalkomponente des elektr. Momentes in Abhängigkeit von der Oberflächenbeanspruchung, zwischen 5 u. 17,5° angegeben. Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die >CHOH-Gruppe bei Kompression des Filmes aus der Oberfläche herausgedreht wird. — Die analoge Unters. für das  $\gamma$ -Stearolacton führte zu 30 Å<sup>2</sup> Oberflächenbeanspruchung. Der Film wurde auf 4- u.  $1/100$ -n. HCl,  $1/10$  u.  $1/100$ -n. NaOH-Lsgg. hergestellt. Das Oberflächenpotential u. das elektr. Moment steigt systemat. mit dem pH der Lsgg. Es wird dies mit der Bldg. eines ionisierten Komplexes in der konz. Salzsäure u. mit einem Oxoniumkomplex in der alkal. Lsg. erklärt. — Die Unters. der Hydrolyse des  $\gamma$ -Stearolactons auf wss. NaOH mit Hilfe der Oberflächenpotentialmethode zeigt ein Abfallen des Oberflächenpotentials im Verlauf von 2 Stdn. bis auf den Wert einer W.-Oberfläche. Der Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Zeit ähnelt dem einer unimolekularen Rk. Die Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit liefert die Aktivierungsenergie von 12500 cal; der NaOH-Konz. ist die Geschwindigkeit der Rk. linear proportional. Es wird gezeigt, daß die Hydrolyse der Behandlung durch die kinet. Theorie, angewendet auf Lsgg. zugänglich ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 143. 61—75. 4/12. 1933. Cambridge, Colloid Science Lab.)

JUZA.

**S. A. Moss** und **E. K. Rideal**, *Über den Dampfzustand von Myristinsäurefilmen auf wässrigen Lösungen*. (Vgl. C. 1925. II. 2133.) Vff. messen die Oberflächenspannung von Myristinsäurefilmen auf W. bei 17° in Abhängigkeit von der scheinbaren Oberflächenbeanspruchung der Säuremoll. (1000—14 000 Å<sup>2</sup>/Mol.). Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der Messungen bis zu dieser starken Expansion des Filmes

exakt durchgeführt werden können. Der erhaltene Kurvenverlauf folgt der Gleichung:  $F A = K$  (in der  $F$  die Oberflächenspannung u.  $A$  die reziproke Konz. des Filmes ist), wenn  $K = \alpha RT$ . Die Konstante  $\alpha$  ist für  $17^\circ$  0,5. Das Ergebnis ist so zu deuten, daß der Myristinsäurefilm, wie das bei den untersuchten kleinen Konz. u. damit kleinen Oberflächenspannungen auch zu erwarten ist, den Gasgesetzen folgt. Der Faktor 0,5 läßt darauf schließen, daß zwei Myristinsäuremoll. assoziiert, u. zwar sehr fest assoziiert sind, da auch bei der hohen Verd. keine Dissoziation zu beobachten ist. (J. chem. Soc. London 1933. 1525—28. Nov.) JUZA.

**W. H. Keesom und G. Schmidt**, *Über die Adsorption von Neon an Glas bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes*. Die Adsorptionsisothermen von Ne an Glas werden bei  $20,28^\circ$ ,  $16,99^\circ$ ,  $15,86^\circ$  u.  $14,45^\circ$  absol. durch Vergleich der Drucke zweier Gasthermometer, von denen das eine leer u. das andere mit den adsorbierenden Glas-capillaren gefüllt ist, in einem Druckgebiet aufgenommen, das von  $10^{-3}$  bis 2,7 mm Hg reicht, also den gesamten Adsorptionsbereich von der teilweisen bis zur vollständigen Besetzung der Oberfläche umfaßt. Die völlige monomolekulare Besetzung wird ungefähr beim Sättigungsdruck des Gases erreicht. Bei den kleineren Besetzungsgraden ( $< 0,5$ ) lassen sich die Isothermen gut durch die LANGMUIRSche Gleichung

$$q = c_1 c_2 p / (1 + c_2 p)$$

darstellen, wenn die Druckabhängigkeit der mittleren Verweilzeit der adsorbierten Atome (infolge der Verschiedenheit der adsorbierenden Oberflächenbezirke) durch die Einführung von  $c_2/q^2$  an Stelle von  $c_2$  berücksichtigt wird. Bei den größeren Besetzungsgraden ( $q > 0,5$ ) müssen die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den adsorbierten Atomen u. der Glaswand in Rechnung gesetzt werden, denn die Messungen weisen deutlich auf einen Zusammenhang der Sättigungen in der Adsorptionsschicht u. in der Gasphase hin. Durch Probieren finden die Vff., daß in diesem Gebiete die Adsorptionsisothermen gut durch die Formel  $q^3 = p/[0,7(p_s - p) + p]$  wiedergegeben werden, wo  $p_s$  den Sättigungsdruck bedeutet. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36. 825—32. Nov. 1933. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) ZEISE.

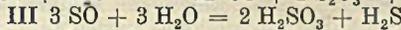
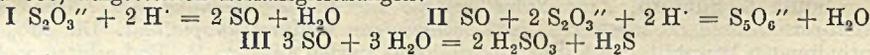
**W. H. Keesom und G. Schmidt**, *Messungen der Adsorption von Helium an Glas bei Temperaturen des flüssigen Heliums*. Nach derselben Methode wie die Adsorption von Ne (vgl. vorst. Ref.) wird diejenige von He an Glas bei  $3,56^\circ$ ,  $3,06^\circ$ ,  $1,71^\circ$  u.  $1,13^\circ$  absol. bei Drucken zwischen 0,01 u. 1,00 mm Hg gemessen. Ferner wird eine einzelne Adsorptionsmessung mit  $H_2$  bei  $15,1^\circ$  absol. ausgeführt. Die Ergebnisse mit He, die wegen der hier sehr großen thermomolekularen Druckdifferenz weniger genau als die früheren sind, lassen sich ziemlich gut durch die empir. Formel  $q^4 = p/[0,26(p_s - p) + p]$  wiedergeben. — Ein Vers., Messungen mit dem He-Thermometer unterhalb  $1^\circ$  absol. durch Zumischung von Ne möglich zu machen, verläuft negativ. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36. 832—35. Nov. 1933. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) ZEISE.

## B. Anorganische Chemie.

**Peter W. Schenk und H. Platz**, *Über das Schwefelmonoxyd*. 3. Mitt. *Die Entstehung des Schwefelmonoxyds bei einigen chemischen Umsetzungen*. (2. vgl. C. 1933. II. 2508.) Es werden eine Reihe von chem. Rkk. auf die Bldg. von SO hin untersucht. *Thionylchlorid* reagiert unter Bldg. von SO nach  $SOCl_2 + 2 Me = 2 MeCl + SO$  vorzugsweise mit solchen Metallen, die eine hohe Bildungswärme der Chloride im Verhältnis zu der der Oxyde besitzen. Zur Unters. der Rkk. wurde  $SOCl_2$ -Dampf über die erhitzten Metalle geleitet u. die Bldg. des SO, wie bei allen folgenden Verss., spektroskop. verfolgt, vgl. C. 1933. I. 3062. Trocken es molekulares Ag beginnt bei  $150^\circ$  unter Bldg. von SO zu reagieren; bei  $200^\circ$  entsteht soviel SO, daß es in der Vorlage ausgefrorenes  $SOCl_2$  rot färbt. Ähnlich reagieren metall. Na, Sb u. Sn; bei den beiden letzteren werden die flüchtigen Halogenide in einer mit Eiskochsalz gekühlten Falle zurückgehalten. Es gelingt nicht, das  $SOCl_2$  durch Ausfrieren von dem SO zu trennen, anscheinend weil dieses sich in  $SOCl_2$  zu leicht in S u.  $SO_2$  zers. Zn, Mg u. Al scheinen mit  $SOCl_2$  im wesentlichen nach  $SOCl_2 + Me = MeO + SCl_2$  zu reagieren, aber erst bei Temp., bei denen die Zers. des  $SOCl_2$  schon beträchtlich ist. Zn liefert bei  $300^\circ$  noch gut nachweisbare Mengen von SO. Bei Verss. mit Mg konnte SO zwischen  $300$  u.  $450^\circ$  eben noch nachgewiesen werden, was bei Verss. mit Al nicht mehr möglich war. Bei der therm. Zers. von Thionylchlorid allein war kein SO nachzuweisen. — Weder bei der therm. Zers. von *Natriumhyposulfit* (vgl. O. v. DEINES u. G. ELSTNER, C. 1930. II. 2242) noch bei der Zers. von Hyposulfit mit konz.  $H_2SO_4$  u. auch nicht

bei der Zers. von Thioschwefelsäure konnten Vff. SO im Gasraum über den Rk.-Prodd. nachweisen. Vgl. E. GRUNER, (C. 1933. II. 1001). — Nachdem gezeigt werden konnte, daß SO nicht so schnell mit  $H_2O$ -Dampf reagiert, daß es nicht noch spektroskop. nachzuweisen ist, untersuchten Vff. die Rk. von mäßig getrocknetem Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd. Bei verschiedenen Bedingungen war niemals das Auftreten von SO festzustellen. Daraus wird geschlossen, daß es in der WACKENRODERSchen Fl. nicht als erstes Zwischenprod. gebildet wird. Der Annahme von FOERSTER u. HORNIG (vgl. C. 1923. I. 571) wird zugestimmt, daß primär  $H_2S_2O_2$  entsteht u. zwar nach  $H_2SO_3 + H_2S = H_2S_2O_2 + H_2O$ . — Bei der Zers. von Schwefelsequioxyd konnten Vff. ebenso wie L. WÖHLER u. O. WEGWITZ (vgl. C. 1933. II. 1162) kein SO nachweisen. Sie setzen deshalb das  $S_2O_3$  in Parallele zu dem orangefarbenen einmal kondensierten u. nicht erneut verdampfbaren Polymeren von SO, das sie als  $S_2O_2$ , das Anhydrid der Thioschwefelsäure, ansprechen. — Zur Unters. der therm. Dissoziation von  $SO_2$  wurde dieses einmal gegen eine hoch erhitze Pt-Spirale geblasen u. bei anderen Verss. durch eine mit Pt-Wicklung beheizte Pythagorascapillare oder durch ein im TAMMANN-Ofen auf  $1400^\circ$  erhitztes Pythagorasrohr geleitet. SO war dabei nie festzustellen. — Die Schwefelverbrennung liefert bei kleinen O-Drucken bequem nachweisbare Mengen von SO. Ein Gemisch von Luft,  $SO_2$  u. S-Dampf, das bei Atmosphärendruck auf  $700^\circ$  erhitzt wurde, bildete ein Gasgemisch, das etwa 1% SO enthielt. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 113—28. 17/11. 1933. Frankfurt a. M., Anorg. Abt. d. Chem. Inst.) ELSTNER.

**A. Kurtenacker und Elisabeth Fürstenau, Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. III. Gesetzmäßigkeiten bei der Ausfällung von Arsen- oder Antimonsulfid.** (II. vgl. C. 1930. I. 1281.) Es werden Lösungsgemische untersucht, die in bezug auf As- oder Sb-Salz ( $Na_2HASO_4 \cdot 12 H_2O$  bzw.  $K_2H_2SbO_7 \cdot aq$ ) 0,01—0,02-n. u. in bezug auf Thiosulfat 0,10—0,12-n. sind. In neutraler Lsg. wirken die Salze nicht aufeinander ein. Bei Zusatz von Mineralsäuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  u.  $HClO_4$ ) scheidet sich mit zunehmender Acidität mehr Sulfid aus, bis bei einem Maximum bei ca. 0,1-n. Säure in der Hitze das Antimonsulfid quantitativ u. das Arsensulfid zu etwa 80% ausfällt. Bei höherer Acidität zeigt sich ein Unterschied, je nachdem, ob man  $HCl$  einerseits oder  $H_2SO_4$  u.  $HClO_4$  andererseits anwendet. In 2-n. salzsaurer Lsg. wird die Sb-Fällung 0; vom As werden auch in konz. Lsgg. geringe Mengen ausgefällt. In 2—3-n.  $H_2SO_4$ -saurer u. in 1-n.  $HClO_4$ -saurer Lsg. kommt es zu einem Minimum der Sulfidfällung, in 8-n.  $H_2SO_4$  u. in 4—5-n.  $HClO_4$  wird dagegen die Fällung in der Siedehitze noch einmal fast quantitativ. Darüber hinaus nimmt die Sb-Fällung wieder ab. Die Unters. der Sb-Sulfidfällung bei Raumtemp. zeigt, daß sich das Fällungsminimum u. das zweite Maximum gegen höhere Aciditäten hin verschiebt. Vff. untersuchen die Einw. der Polythionate in sauren Lsgg. auf As- bzw. Sb-Salze, um die Wrkg. des zunächst in Polythionsäuren übergehenden Anteils der Thioschwefelsäure beurteilen zu können. Trithionat fällt die Metallsulfide aus sauren Lsgg. bei gelindem Erwärmen, kommt aber nur in  $< 0,15$ -n. sauren Lsgg. als Zers.-Prod. aus Thiosulfat in Frage. Tetra- u. Pentathionat sind in 0,08—3,2-n.  $H_2SO_4$ -saurer Lsgg. u. in 0,1—1-n.  $HClO_4$ -saurer Lsgg. kaum wirksam, werden aber in stärker sauren Lsgg. plötzlich reaktionsfähig u. fallen in 8-n.  $H_2SO_4$  bzw. 4,5-n.  $HClO_4$  Arsensulfid quantitativ u. Antimonsulfid annähernd quantitativ aus. Diese Befunde sind in Übereinstimmung zu bringen mit den von FOERSTER u. STÜHMER (vgl. C. 1932. II. 688) aufgestellten Zerfallsgleichungen:



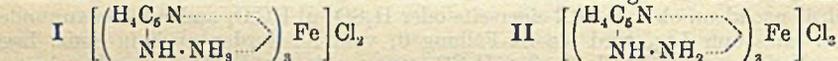
nach denen nach schnell erreichtem Maximum ein Minimum der  $H_2S$ -Bldg. zu erwarten ist, wenn infolge der beschleunigenden Wrkg. der  $H'$ -Ionen III gegenüber II zurücktritt. Es wird angenommen, daß in den stark sauren Lsgg. vom Fällungsminimum ab die Sulfidfällung in der Hauptsache auf der Umsetzung Polythionsäuren + Metallsalz beruht. Da aus diesen beiden neben dem Sulfid Sulfat entsteht, u. da Sulfat ein Hydrolysenprod. des Trithionats nach  $S_3O_6'' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2 H'$  ist, wird angenommen, daß die in den sauren Thiosulfatlsgg. zum Teil über höhere Polythionsäuren entstehende Trithionsäure über das aus ihr nach dieser Gleichung entstehende  $S_2O_3''$  den  $H_2S$  liefert. Die Rk. von Tetra- u. Pentathionat in stark saurer Lsg. mit den Metallsalzen wird ebenfalls auf die bei ihrer Zers. entstehende  $S_3O_6''$  zurückgeführt. Das Ausbleiben des Wiederanstieges der Sulfidfällung in  $HCl$ -saurer Lsg. wird damit in Verb. gebracht, daß in diesen Polythionate + Metallsalz nicht unter Sulfidbldg. reagieren, was auf die Entstehung wenig reaktionsfähiger Komplexe des As u. Sb zurück-

geführt wird. In essigsaurer Lsg. nimmt die Fällung von Sb-Sulfid innerhalb eines weiten Säurebereiches nicht ab, da es fast nicht zur Bldg. von Polythionat kommt. Die Ansicht von BASSETT u. DURANT (vgl. C. 1928. I. 790)  $2 \text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{H}^+ = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{H}_2\text{S}$  u. von HANSEN (vgl. C. 1933. II. 1325)  $2 \text{S}_2\text{O}_3'' + 3 \text{H}^+ = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{HSO}_3' + \text{H}_2\text{S}$  sehen Vff. dadurch widerlegt, daß in Lsgg. mit Thiosulfatüberschuß u. steigender Acidität, wobei  $\text{H}_2\text{S} + 4 \text{HSO}_3 = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + 3 \text{H}_2\text{O}$  nur langsam verlaufen kann, die Sulfidfällung nicht zunimmt, also nicht mehr  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 257—70. 1/12. 1933. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. analyt. Chem.) ELSTNER.

**Rush Fox Mc Cleary und Ed. F. Degering, Wiedergewinnung von Jod aus metallischen Jodiden durch Oxydation mit technisch reiner Salpetersäure.** Der J-Rückstand wird mit roher konz.  $\text{HNO}_3$  übergossen u. das gebildete J durch einen Luftstrom in ein eisgekühltes Gefäß getrieben, wo es kondensiert. Das unreine J wird in derselben Apparatur resublimiert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 420. 15/11. 1933. Lafayette, Ind., Purdue-Univ.) ECKSTEIN.

**Thomas G. Pearson und Percy L. Robinson, Die Elektronenstruktur von Hexafluoriden.** Vff. bestimmen D. u. Oberflächenspannung von  $\text{SF}_6$  u. berechnen aus diesen Werten den Parachor zu 143,3. Ein Vergleich dieses experimentellen Wertes mit den auf Grund der verschiedenen möglichen Elektronenstrukturen berechneten Parachorwerten führt zu dem Ergebnis, daß die nebenst. Struktur mit dem berechneten Parachor 148,6 anzunehmen ist. Es wurde ferner der Parachor für  $\text{SeF}_6$  u.  $\text{TeF}_6$  aus den DD. u. Kpp. zu 159,5 bzw. 173,4 berechnet; für die beiden letzteren Verbb. ergibt sich die gleiche Struktur wie für  $\text{SF}_6$ . (J. chem. Soc. London 1933. 1427—29. Nov. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong College, Univ. of Durham.) JUZA.

**Bruno Emmert und Oskar Schneider, Komplexe Eisenverbindungen des  $\alpha$ -Pyridylhydrazins.** Vff. lassen  $\alpha$ -Pyridylhydrazin u.  $\text{FeCl}_2$  in methylalkoh. Lsg. unter Luftausschluß aufeinander einwirken u. erhalten dabei nach Zugabe von Ä. u. Filtrieren



im  $\text{CO}_2$ -Strom bräunlichgelbe Krystalle von I, das die analoge Zus. wie das von BLAU (Mh. Chem. 19 [1898]. 647) mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridil erhaltene Salz besitzt, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, daß es weniger beständig als das entsprechende violette Fe(III)-Salz II ist, in das es bei der Oxydation an der Luft leicht übergeht. (Ber. dtseh. chem. Ges. 66. 1875—76. 6/12. 1933. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) ELSTNER.

**Kosaku Masaki, Studien über Komplexsalze durch Messung der elektromotorischen Kraft. I. Studien über Silberkomplexsalze.** Hierzu diente die Zelle:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(c)/\text{Alkalisalze}$  oder  $\text{NH}_3(c)/\text{KCl}(c)/\text{AgCl}/\text{Ag}$ . Die EK. entspricht der Gleichung:  $E = 0,0591 \log [K c / (C - n c)^n] \cdot [c / S]$  ( $K$  = Dissoziationskonstante,  $S$  = Löslichkeitsprod. von  $\text{AgCl}$ ,  $n$  = Anzahl der an das Ag-Ion gebundenen Radikale). Nach dieser Gleichung wurde unter Annahme verschiedener Werte für  $n$  die Dissoziationskonstante  $K$  berechnet. So wurde die Bldg. folgender Komplexe nachgewiesen:  $\text{Ag}(\text{CNS})_1$ ,  $\text{AgJ}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$  u.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . (J. electrochem. Ass. Japan 1. 25—28. 1/7. 1933. Yokohama, Techn. Hochsch.) BUCHERT.

**Louis L. Shapiro, Eine Schnellmethode zur Wiedergewinnung des Platins aus chloroplatinsäuren Lösungen und Niederschlägen von Kaliumchloroplatinat.** Die 80% A. enthaltenden Waschfil. der K-Pt-Chloridfällung werden auf dem W.-Bad erhitzt, wobei Pt metall. ausfällt. Filtrieren, Glühen, die Pt-haltigen Rückstände hinzugeben, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. anfeuchten, schwach glühen, mehrfach mit konz.  $\text{HNO}_3$  dekantieren u. auf dem W.-Bad in Königswasser lösen. Die Lsg. wird filtriert u. zur Krystallisation eingengt. (Chemist-Analyst 22. Nr. 3. 11. Juli 1933. Philadelphia, Pa.) ECKSTEIN.

[russ.] Nikolai Leonidowitsch Glinka, Anorganische Chemie. 4. umgearb. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (528 S.) Rbl. 7.50.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**F. Coles Phillips, Einige Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen sulfidischer Erzminerale.** (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 458—62. Dez. 1933. — C. 1933. I. 3165.) ENSZLIN.

**H. Chudoba** und **F. David**, *Der Einfluß der Kalifeldspatkomponente auf die Optik der Plagioklasse. I. Die Mallardsche Formel und ihre Umformung auf drei Komponenten.* Die theoret. Berechnung der Optik der Plagioklasse aus der Optik der Endglieder Albit u. Anorthit nach der Theorie von MALLARD kann für die Berechnung der Optik von Plagioklassen erweitert werden, wenn die letzteren aus den drei Komponenten Albit, Anorthit u. Orthoklas bestehen. (Noues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 67. Beilage-Bd. 196—216. 29/9. 1933.) ENSZLIN.

**László Tokody**, *Asterismus der Hessit-Röntgenogramme.* Einzelne LAUE-, DEBYE-SCHERRER- u. Drehaufnahmen des bei n. Temp. monoklinen Hessit weisen deutlichen Asterismus auf in Form radialer Schwärzungen, welche vom Primärstrahl ausgehen. Bei LAUE- u. Drehaufnahmen erscheinen verstärkte, zu Sichelu verbreitete Interferenzpunkte. Die Ursache dürfte in einer Gitterstörung liegen, hervorgerufen durch orientierte Rekrystallisation, wodurch die Bausteine des Hessitgitters ein gewisses Schwanke innerhalb eines kleinen Winkelbereichs um eine mittlere Richtung aufweisen. (Földtani Közlemény 62. 210—13. 1932. [Orig.: ungar. Ausz.: dtseh.].) ENSZLIN.

**Pierre Le Roux**, *Untersuchung des Pleochroismus von isländischem Doppelspat im Ultrarot.* (Ann. Physique [10] 20. 518—535. Dez. 1933. — C. 1933. I. 2364.) ENSZ.

**H. Ungemach**, *Über einige neue Mineralien.* Die sulfat. Mineralien von Tierra Amarilla (Chile) wurden einer genauen Prüfung unterzogen. Der *Copiapit*, welcher der clinorhomb. Klasse zugezählt wurde, ist in Wirklichkeit triklin mit  $a : b : c = 0,4134 : 1 : 1,3280$  u.  $\alpha = 100^\circ 10'$ ,  $\beta = 86^\circ 47'$  u.  $\gamma = 90^\circ 32'$ . Ebenso gehört der *Quenstedtit* nicht zum monoklinen, sondern zum triklinen System mit den Achsenverhältnissen  $a : b : c = 0,2621 : 1 : 0,2776$  u.  $\alpha = 94^\circ 10'$ ,  $\beta = 101^\circ 44,5'$  u.  $\gamma = 96^\circ 18,5'$ . Dieser tritt in sehr flächenreichen, lilarosa Kryställchen auf. Der von LINCK beschriebene *Coquimbit* mit einer unvollkommenen Spaltebene nach den Flächen der hexagonalen Pyramide (1011) hat das Achsenverhältnis  $1 : 1,5643$ , während eine rhomboed. Abart, der *Paracoquimbit* das Achsenverhältnis  $1 : 2,3464$  aufweist. Er ist hellviolett. Der *Amarillit* hat dieselbe chem. Zus. wie der Tamarugit, nämlich  $\text{Na}_3\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Er bildet hellgelbe, glänzende monokline Krystalle mit dem Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,7757 : 1 : 1,1482$  u.  $\beta = 84^\circ 23'$ . Der *Lapparentit*, ein bas. Al-Sulfat, in welchem bis zu einem gewissen Grad Al durch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ersetzt sein kann, hat die Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle — ähnlich den Gipskrystallen — gehören dem monoklinen System an mit den Achsen  $a : b : c = 0,2919 : 1 : 0,2415$  u.  $\beta = 85^\circ 10'$ . Der hexagonale *Leukoglaukit*, ein saures Fe-Sulfat, der Zus.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ist hellblaugrün mit dem Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 0,5589$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 1132—1134. 13/11. 1933.) ENSZLIN.

**S. R. Nockolds** und **E. G. Zies**, *Über einen neuen Barium-Plagioklasfeldspat.* Der Bariumplagioklas hat die D. 2,872 u. ist unl. in HCl. Der opt. Achsenwinkel beträgt  $2V = 78^\circ$  u. die Lichtbrechung  $\alpha = 1,571$ ,  $\beta = 1,580$  u.  $\gamma = 1,585$ . Er ist opt. negativ. Die chem. Zus. 44,6  $\text{SiO}_2$ , 33,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14,0  $\text{CaO}$ , 5,7  $\text{BaO}$ , 2,0  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 0,7  $\text{K}_2\text{O}$ . Danach gehört er in die Gruppe  $\text{Or}_4\text{Ab}_6\text{C}_6\text{Ca}_{14}\text{An}_{69}$  u. ist als ein Ba-Anorthit einzureihen. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 448—457. Dez. 1933.) ENSZLIN.

**Johann Széki** und **Alfred Romwarter**, *Die Strukturformel des Enargits.* Zur Nachprüfung, ob dem Enargit die Strukturformel  $4 \text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (I) oder  $3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (II) zukommt, wurde derselbe mit konz. KOH in der Wärme zersetzt. Die Zers. geht bei Formel I nach:  $4 \text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 6 \text{KOH} \rightarrow 4 \text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} + \text{K}_3\text{AsS}_3 + \text{K}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  u. die Formel II nach  $3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 5 \text{KOH} \rightarrow 3 \text{Cu}_2\text{S} + \text{K}_3\text{AsS}_4 + \text{K}_3\text{AsO}_3\text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Tatsächlich enthielt der Rückstand der Cu-Sulfide 11,7—12,4% S entsprechend Formel II. Auch stimmen die Befunde des As u. S-Geh. in der Lsg. mit Formel II überein, so daß als sicher angenommen werden kann, daß der Enargit als Kuprothioorthoarseniat der Zus.  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$  aufzufassen ist. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-Forstwes., Sopron, Ungarn 5. 57—60. 1933.) ENSZLIN.

**Max H. Hey**, *Untersuchungen über Zeolithe.* Teil V. *Mesolith.* (Unter Mitarbeit von **F. A. Bannister.**) (IV. vgl. C. 1933. I. 3301.) *Mesolith* ist eine besondere Art Zeolithe, welche mit Natrolith u. Skolezit strukturgleich aber nicht isomorph ist. Die Einheitszelle hat die Dimensionen  $a = 56,7 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,56 \text{ \AA}$  u.  $c = 18,44 \text{ \AA}$  mit  $\beta = 90^\circ 0'$  u. enthält 8 Moll. der Zus.  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Die Raumgruppe ist  $C_{2v}^3$  mit einer sehr großen Annäherung an die orthorhomb. Raumgruppe  $C_{2v}^{19}$ . Die goniometr. Messungen stimmen mit den röntgenograph. Unters. sehr gut überein u. zeigen eine ausgezeichnete Entw. der Vizinalflächen. Der Achsenwinkel wurde zwischen  $0$  u.  $70^\circ$  für verschiedene Wellenlängen bestimmt (vgl. Original). Bei  $56$ — $62^\circ$  wird der *Mesolith*

opt. einachsig. Ebenso wurde die Lichtbrechung für verschiedene Wellenlängen festgelegt. Aus den neu aufgestellten Entwässerungskurven wurde die Hydratationswärme berechnet. Mesolith läßt sich von Natrolith durch röntgenograph. Unters. unterscheiden. Basenaustauschrkk. wurden durchgeführt u. die erhaltenen Prodd. röntgenograph. untersucht. Dabei ergab sich, daß beim Schmelzen mit  $KCN$ ,  $LiNO_3$  u.  $AgNO_3$  aus dem Mesolith dieselben Körper gebildet werden, wie aus dem Natrolith. Diese haben in beiden Fällen die Natrolithstruktur. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 421—447. Dez. 1933.) ENSZLIN.

**S. I. Tomkeieff**, *Tommineralien und bauxitische Mineralien. Eine Übersicht und Einteilung auf Grund einer statistischen Methode.* Die verfügbaren Analysen von Ton- u. Bauxitmineralien werden in Dreiecksdiagrammen eingetragen u. aus den Häufigkeitswerten eine Einteilung abgeleitet. Aus den Mineralgruppen lassen sich nur wenige definierte Mineralarten herausarbeiten, während andere nur Gemische mehrerer Mineralien oder ihrer Hydratationsprodd. oder kolloidale Hydrate verschiedener Zus. darstellen. Als bestimmte Mineralarten werden angegeben: Pyrophyllit  $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ , Kaolin u. Isomere  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ , Diaspor u. Isomere  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  u. Gibbsit u. Isomere  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ . Andere Mineralien wie Termierit, Anauxit, Allophan usw. sind wahrscheinlich auch eigene Mineralarten, jedoch treten sie statist. nicht klar hervor. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 463—82. Dez. 1933.) ENSZLIN.

**Ferenc Papp**, *Neuere Angaben über ungarische Erze.* Beschreibung der Erze nach ihren opt. Eigg. u. Vork. (Földtani Közlöny 62. 57—64. 1932 [Orig.: dtseh.]) ENSZ.

**Andrea Sanna**, *Über das Vorkommen von Quecksilber und Kalomel in Portotorres.* Da für das 1931 bei Portotorres auf Sardinien entdeckte Hg- u.  $Hg_2Cl_2$ -Vork. keine plausible petrograph.-geolog. Erklärung möglich ist, nimmt Vf. an, daß es sich um Zers.-Prodd. von zufällig dort abgelagerten Rückständen techn. oder medicin. verwendeter Hg-Verbb. handelt. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 812—16. 1933. Sassari, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Franz Ed. Suess**, *Wie gestaltet sich das Gesamtproblem der Meteoriten durch die Einreihung der Tektite unter die meteorischen Körper?* In der vor kurzem erschienenen Arbeit über die Tektite Indochinas (Arch. du Museum Nat. d'Histoire Nat., 6. Serie, Tl. VIII. 1932. 193) spricht sich LACROIX entschieden zugunsten der kosm. Abstammung der Tektite aus. Im Anschluß an diese Unters. diskutiert Vf. einige Hauptfragen der allgemeinen Meteoritenkunde u. kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Das Fallen der Meteoriten ist nicht als eine vorübergehende Ausnahmeerscheinung anzusehen, sondern mit größerer Wahrscheinlichkeit als ein dem kosm. oder planetar. Systeme zugeordneter Dauervorgang. Von den verschiedenen im Raum schwärmenden, meteor. Körpern erreicht nur eine schwer oder nicht oxydierbare Auslese die Erdoberfläche. Die petrograph. Beschaffenheit der Meteoriten u. ihre stoffliche Zus. sprechen entschieden zugunsten ihrer Herkunft aus dem Planetensystem u. gegen die Herkunft aus dem interstellaren Raum. Die Geschichte der Meteoriten ist sehr phasenreich; es wird eine allgemein anwendbare Abgrenzung der einzelnen Phasen u. eine entsprechende Bezeichnungswiese mitgeteilt. (Naturwiss. 21. 857—61. 8/12. 1933. Wien.) SKALIKS.

Alfred Lacroix, Contribution à la connaissance de la composition chimique et minéralogique des roches éruptives de l'Indochine. Paris, Nancy, Strasbourg: Berger-Levrault 1933. (208 S.) 4<sup>o</sup>.

[russ.] Nikolai Dmitrijewitsch Ssobolew, Der Asbest, seine Eigg., Entstehung, Lagerstätten u. Anwendung. 2. Aufl. Moskau-Leningrad-Nowossibirsk: Gos. nautsch-techn. gorno-geol.-neft. isd. 1933. (83 S.) 1 Rbl.

## D. Organische Chemie.

**Darwin Harris**, *Ammoniak als Neutralisierungsmittel bei der Darstellung organischer Nitroverbindungen.* (Chemist-Analyst 22. Nr. 2. 11. März 1933. Grand Rapids, Mich.) ECKSTEIN.

**H. R. Duffey, R. D. Snow und D. B. Keyes**, *Die Wirkung von Katalysatoren auf die Reaktion zwischen Olefinen und Schwefelwasserstoff.* Die Bldg. von Äthyl- bzw. Propylmercaptan aus Äthylen bzw. Propylen u. Schwefelwasserstoff war bei Versuchsbereich 200—300° ohne Katalysatoren minimal. Die besten Katalysatoren waren Ni auf Kieselgur u. Phosphorsäure auf Holzkohle. Die Ausbeuten, Maximum 17%

Umsatz, fallen mit steigenden Temp. Auch für Äthylen war Ni auf Kieselgur der beste Kontakt u. gab bei 250° 22,2% Umsatz. Daneben waren Bentonit u. „Hydral“ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wirksam. (Ind. Engng. Chem. 26. 91—93. Jan. 1934. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.)

J. SCHMIDT.

**Erich Strack und Herbert Schwaneberg**, Zur Darstellung der Diaminobutane.

II. *d,l*-1,3-Diamino-2-methylpropan; *d,l*-1,3-Diaminobutan; 1,4-Diaminobutan. (I. vgl. C. 1933. II. 2969.) Diese Diamine wurden nach dem in der I. Mitt. beschriebenen Verf. durch katalyt. Hydrierung der entsprechenden Nitrile dargestellt. Die Verwendung von absol. wasserfreier Lsgg. (vgl. SKITA u. KEIL, C. 1932. I. 2167) ist durchaus nicht immer nötig. Im Gegenteil ließ sich die Ausbeute in Ggw. von W. steigern u. gleichzeitig die Hydrierung beschleunigen. In einzelnen Fällen wurde in 80%ig. A. mit bestem Erfolg hydriert. Nur  $\beta$ -Iminobutyronitril wurde selbst in 96%ig. A. nur teilweise zum Diamin reduziert (Abspaltung von NH<sub>3</sub> u. Bldg. anderer bas. Prodd.), während in absol. A. u. CH<sub>3</sub>OH gute Ausbeuten erhalten wurden. Die vorgebildete Iminogruppe scheint also besonders labil zu sein. Auch in den vorliegenden Fällen sind die Ausbeuten an Diaminen um so größer, je geringer die Konz. der Nitrile in den Hydrierlsgg. ist, jedoch nicht so ausgesprochen wie bei den  $\alpha$ -Aminonitrilen (I. Mitt.). Ein größerer Katalysatorüberschuß beschleunigt die Hydrierung erheblich.

Versuche. Ausführung der Hydrierungen u. Best. der FF. wie 1. c. — 1,4-Diaminobutan. Aus 0,25 g Äthylendicyanid in 200 ccm 80%ig. A. mit 2 g Pd u. 3,2 ccm 2-n. alkoh. HCl. Dauer ca. 8 Stdn., bei absol. A. bis 20 Stdn. Erhalten 1,3 g reines Pikrat = 76%. —  $\alpha$ -Cyanpropionamid. 213 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, 105 g KCN u. 130 ccm absol. A. 5 Tage erhitzen, Filtrat mit W. fällen, Ester trocknen u. dest., Fraktion 140—230° 3-mal mit konz. NH<sub>4</sub>OH ausschütteln, wss. Lsg. nach 24 Stdn. im Vakuum einengen. Aus A. + PAe. Nadeln. — Methylmalonitril. 40 g des vorigen mit 65 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> langsam auf 150°, dann im Vakuum auf 200° erhitzen, Destillat in stark gekühlter Vorlage auffangen. Aus Lg. Nadeln. — *d,l*-1,3-Diamino-2-methylpropan. Aus 0,25 g des vorigen in 200 ccm 98—99%ig. CH<sub>3</sub>OH mit 1 g Pd u. 3,2 ccm 2-n. alkoh. HCl. Erhalten 1,57 g Pikrat = 92%. Hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl, aus A. Prismen, F. 201°. Sulfat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Prismen, F. > 300°. Chloroplatinat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangene Blätter, Zers. 237°. Chloroaurat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HAuCl<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, aus verd. HCl gelbe Prismendrusen oder Blättchen, wasserfrei bei ca. 195° sinternd, F. 203—205°. HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HgCl<sub>2</sub>, Blättchendrusen, F. 196—198° (nicht klar). Pikrat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus W. hellgelbe Prismen, Zers. 252°. Pikrolonat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus 50%ig. A. hellgelbe Nadelbüschel, Zers. 269—271°. Dibenzoylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. A. Nadeln, F. 145°. Di-[*m*-nitrobenzoyl]-deriv., aus A. Prismen, F. 187°. —  $\beta$ -Iminobutyronitril. 10 g Na-Pulver unter 150 ccm absol. Ä. langsam mit 28 g Acetonitril versetzen, 2 Stdn. kochen, Na-Salz absaugen, in 200 ccm Ä. suspendieren, unter Rühren u. Kühlen W. eintropfen, bis der Nd. eben sirupös ist, Sirup mit Ä. ausziehen. Aus PAe.-Ä. (2:1) Nadeln. — *d,l*-1,3-Diaminobutan. 1. Aus 0,25 g des vorigen in 200 ccm absol. CH<sub>3</sub>OH mit 3 g Pd u. 3,1 ccm 2-n. alkoh. HCl; erhalten 1,55 g Pikrat = 93%. 2. Aus vorigem in sd. absol. A. mit Na (3-fache ber. Menge); Ausbeute 90%. Hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl, aus A. Prismen, F. 177°. Sulfat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erst sirupös, im Exsiccator langsam krystallin, sehr hygroskop., F. > 300°. Chloroplatinat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, aus W. orangegelbe Prismen, Zers. 250°. Chloroaurat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HAuCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, aus verd. HCl gelbe Tafeln, wasserfrei gegen 200° sinternd, F. 210—212°. HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 HgCl<sub>2</sub>, körnige Drusen, F. ca. 200° (nicht klar). Pikrat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus W. oder A. gelbe Nadeln, Zers. 251°. Pikrolonat, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus 50%ig. A. hellgelbe Nadeln, ab 245° dunkel, Zers. ca. 260°. Dibenzoylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 80%ig. A. derbe Prismendrusen, F. 168—170°. Di-[*m*-nitrobenzoyl]-deriv., aus wss. Pyridin weiße Nadeln oder Stäbchen, F. 201°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 39—45. 10/1. 1934. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

F. Govaert, Über Acetamid und Benzamid. Durch Einw. von Acetylchlorid (Benzoylchlorid) auf fl. NH<sub>3</sub> wurde Acetamid (Benzamid) in Ausbeute von 88 (98)% erhalten. Noch einfacher erwies sich Einw. von NH<sub>3</sub>-Gas auf die in Ä. von —20° gel. Chloride bei fast quantitativer Ausbeute. Das Verf. erlaubt Darst. großer Mengen in kurzer Zeit, auch in techn. Maßstabe. (Naturwetensch. Tijdschr. 15. 149—53. 10/10. 1933. Gent, Univ.)

GROSFELD.

J. C. Smith, Addition von Bromwasserstoff an Olefine. Im Anschluß an die Arbeiten von KHARASCH (C. 1933. II. 850. 852) teilt Vf. mit, daß der wechselnde Verlauf der Einw. von HBr auf Undecylensäure, bei der man bald die  $\alpha$ -Bromsäure,

bald die *c*-Bromsäure erhalten kann, auf die Abwesenheit bzw. Ggw. von O zurückzuführen ist. Leitet man HBr in eine 10%ig. Lg.-Lsg. von Undecylensäure, so erhält man fast reine *z*-Bromundecylsäure in 70–80%ig. Ausbeute; entfernt man O durch Einleiten von H oder Zufügen von Diphenylamin, so erhält man ein Gemisch, in dem *c*-Bromundecylsäure überwiegt. (Nature, London 132. 447. 1933. Oxford, Dyson Perrins Labor.) OSTERTAG.

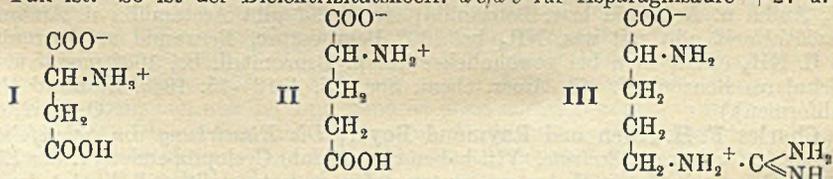
**R. P. Linstead** und **H. N. Rydon**, *Addition von Bromwasserstoff an Olefinsäuren*. (Vgl. C. 1933. II. 1863.) Während KHARASCH (C. 1933. II. 850. 852) u. SMITH (vorst. Ref.) fanden, daß die Richtung der Addition von HBr an ungesätt. Säuren durch Anwesenheit von Peroxyden beeinflusst werden kann, stellten Vff. fest, daß der Peroxydeffekt bei der Addition von HBr an *Allylessigsäure* anscheinend von untergeordneter Bedeutung ist, man erhält in Hexanlsg. normalerweise reine  $\delta$ -Brom-*n*-valeriansäure; H, Diphenylamin oder Hydrochinon beeinflussen die Rk. nicht. Bei Abwesenheit von Lösungsmm. liefern sowohl frische als auch ältere, Peroxyde enthaltende Präparate  $\gamma$ -Brom-*n*-valeriansäure; durch Zusatz von Benzoylperoxyd läßt sich die Rk. umkehren, so daß man auch bei Abwesenheit von Lösungsmm. die  $\delta$ -Bromsäure erhält. In dieser Beziehung erinnert die *Allylessigsäure* an das von KHARASCH untersuchte Propylen. Es scheint demnach, daß der Peroxydeffekt bei verschiedenen Säuren verschieden stark auftritt u. die Lösungsmittelwrkg. bei *Allylessigsäure* nicht erklärt. (Nature, London 132. 643. 1933. South Kensington, Imp. Coll. of Science.) OG.

**H. T. Clarke**, **H. B. Gillespie** und **S. Z. Weisshaus**, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Amine und Aminosäuren*. Das bequeme, von SOMMELET u. FERRAND (Bull. Soc. chim. France [4] 35 [1924]. 446) angegebene Verf. zur Darst. von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  aus  $\text{HCO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{HCO}_2\text{H}$  läßt sich auch sehr gut zur Methylierung von Aminen verwenden. Die Rk. scheint für  $\text{CH}_2\text{O}$  spezif. zu sein; ein Gemisch von  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$  u.  $\text{HCO}_2\text{NH}_2$  gibt beim Erhitzen kein  $\text{CO}_2$  u. liefert an Basen nur 2-Methyl-5-äthylpyridin. Die Rk. versagt ferner bei Verbbl., bei denen stark polare Gruppen an N gebunden sind, wie Amide, Harnstoff, Guanidin u.  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ . Sie läßt sich ferner nicht zur Methylierung von Anilin verwenden, das überwiegend in Kondensationsprodd. übergeht, während 2,4,6-Tribromanilin, in dem die reaktiven Stellungen besetzt sind, glatt in das Dimethylderiv. verwandelt wird. — Bei der Darst. von tert. Aminen reicht 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  für jedes einzuführende  $\text{CH}_3$  aus; der nötige H wird hauptsächlich von  $\text{HCO}_2\text{H}$  geliefert. — Tetraalkyldiaminourethane,  $[\text{R}_2\text{N}]_2\text{CH}_2$ , werden durch Erwärmen mit  $\text{HCO}_2\text{H}$  in äquimolekulare Mengen Dialkylamin u. Methylalkylamin gespalten. *Hexamethylenetetramin* liefert mit w.  $\text{HCO}_2\text{H}$  hauptsächlich  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , neben geringen Mengen  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ; nur  $\frac{3}{4}$  des Methylen-C treten im Rk.-Prod. als  $\text{CH}_3$  auf. — Bei den Rkk. treten nur ca.  $\frac{2}{3}$  der  $\text{CO}_2$ -Menge auf, die sich aus der Annahme von  $\text{HCO}_2\text{H}$  als alleinige H-Quelle berechnet; anscheinend liefert auch  $\text{CH}_2\text{O}$  einen Teil des H. — Aminosäuren reagieren mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in w.  $\text{HCO}_2\text{H}$  oder Eg. u. geben dabei einen Teil des N in Form flüchtiger Basen ab. Glycin,  $\beta$ -Aminopropionsäure,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure u.  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylbuttersäure geben Dimethylderiv. Andere Aminosäuren geben teils Abbauprodd., teils Kondensationsprodd. von wechselnder Komplexiertheit;  $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure liefert Benzaldehyd,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylbuttersäure gibt Propiophenon, Phenylalanin liefert  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-phenyl-2,3-diketopyrrolidyl]-propionsäure (I). Theoret. Einzelheiten s. Original.

**Versuche**. Alle FF. sind unkorrt. Methylierung prim. Amine durch Erhitzen von 1 Mol. Amin mit 5 Moll. 90%ig.  $\text{HCO}_2\text{H}$  u. 2,2 Moll. 35%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg.; bei sek. Aminen genügt die Hälfte; Überschuß ist unschädlich. Man erhitzt unter Rückfluß bis 2–4 Stdn. nach dem Aufhören der Gasentw., fügt etwas mehr als 1 Mol. HCl zu u. dampft auf dem Wasserbad ein, macht alkal. u. dest. *Dimethyl-*n*-butylamin*, Kp. 94°. *Dimethylbenzylamin*, Kp. 176–180°. *Methylpiperidin*, Kp. 106. *1,4-Tetramethyldiaminobutan*, aus 1,4-Diaminobutanhydrochlorid,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_2\text{O}$  (35 Stdn. kochen). Kp. 167°. *Pikrat*, F. 198–199°. — *Anilin* gibt ein bei 295–300° sd., öliges tert. Amin, dessen Perbromid bei 124–125° (Zers.) schm. — *Dibenzylamin* gibt Methyl-dibenzylamin, Dimethylbenzylamin u. etwas Benzaldehyd. — *Tetramethyldiaminomethan* (F. 99–101°) gibt beim Erhitzen mit  $\text{HCO}_2\text{H}$  45,6% tert. Amin u. nur Spuren Benzaldehyd. *Methylendipiperidin* gibt 52,1% Piperidin u. 45,3% Methylpiperidin. — *Benzalbenzylamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ , aus Benzaldehyd u. Benzylamin in verd. A. Kp. 143–144°. Wird durch 90%ig.  $\text{HCO}_2\text{H}$  momentan hydrolysiert; beim Kochen tritt  $\text{CO}_2$  nicht auf. — *2-Methyl-5-äthylpyridin*, beim Erwärmen von 90%ig.  $\text{HCO}_2\text{H}$ , 28%ig.  $\text{NH}_3$  u. Acetaldehyd auf dem Wasserbad. *Pikrat*, F. 162–164°. — Verss. über die Bldg. flüchtiger

Basen bei der Einw. von  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Eg}$ . auf verschiedene Aminosäuren s. Original. Ferner wurde die Einw. von Heptylaldehyd in  $\text{HCO}_2\text{H}$  oder  $\text{Eg}$ . auf Alanin u.  $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure untersucht. Letztere gibt in  $\text{Eg}$ . als flüchtige Base ausschließlich Benzylamin; daneben entsteht eine bei 10 mm destillierbare N-haltige Verb., Blättchen, F. 57°. — *Dimethylglycin*, aus Glycin,  $\text{HCO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_2\text{O}$ . Sehr hygroskop. M.  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{O}_2\text{N}$ , HCl, Nadeln, F. 189—190°. *Äthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 149°. Alanin gibt mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}_2\text{H}$  Trimethylamin, mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Eg}$ . Mono-, Di- u. Trimethylamin. —  $\beta$ -*Dimethylaminopropionsäure*, aus  $\beta$ -Aminopropionsäure,  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{HCO}_2\text{H}$ .  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ , Krystalle, F. 188—191°.  $\alpha$ -*Dimethylaminoisobuttersäure*, aus  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ , Nadeln, F. 264° (Zers.). *Methylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 154—155°, l. in W., unl. in konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg.  $\alpha$ -*Dimethylamino- $\alpha$ -phenylbuttersäure*, aus  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylbuttersäure (neben Propiophenon u. flüchtigen Basen). Nadeln aus wss. Aceton, F. 220° (Zers.).  $\alpha$ -*Aminophenyllessigsäure* wird durch  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Eg}$ . unter Bldg. von Benzaldehyd zers.; daneben entstehen  $\text{NH}_3$ , Mono-, Di- u. Trimethylamin. —  $\alpha$ -[4-Phenyl-2,3-diketopyrrolidyl]- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  (I), aus d,l-Phenylalanin durch Erhitzen mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}_2\text{H}$  (neben  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ ), mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Eg}$ . oder mit Phenylbrenztraubensäure,  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{Eg}$ . Sechsecke oder Nadeln aus A., F. 245 bis 246°. Gibt in A. blaugrüne  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unverändert l. Gibt bei 255° 1 Mol.  $\text{CO}_2$  ab. Liefert mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  Benzoesäure u. geringe Mengen Benzaldehyd u. Phenylbrenztraubensäure, mit alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  Benzoesäure u. Phenyllessigsäure. Alkalischemelze gibt  $\text{NH}_3$  u. Styrol. Red. der CO-Gruppe läßt sich nur mit Zn-Staub u.  $\text{Eg}$ . bewirken; das amorphe Red.-Prod. gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. mehr.  $\text{BaC}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ , mkr. Tafeln. — *Opt.-akt.* I, aus l-Phenylalanin ( $[\alpha]_D^{20} = -11,7^\circ$  in W., also zu  $>2/3$  racemisiert). F. 250—251°,  $[\alpha]_D^{20} = -37,6^\circ$ . — I gibt mit Acetanhydrid *Verb.*  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  (isomeres Anhydrid einer Monoacetylverb.); Nadeln aus Bzl. + Äthylenchlorid, F. 192—194°, mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl} + \text{NaOH Verb.}$   $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (harzig, F. ca. 60°, gibt mit alkoh. Lauge Äthylbenzoat). *Methylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , aus I u. methylalkoh. HCl, Prismen, F. 118°, gibt in A. blaugrüne  $\text{FeCl}_3$ -Rk. *Methyläther*, aus I mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. NaOH. Amorph.  $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N})_2$ , gallertig. Daraus *Methylätheranilid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_2$  (mit h. Anilin), Prismen aus Methanol, F. 208°, u. *Methyläthermethylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ , Prismen, F. 78°. *Anilid des Anils*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus I u. sd. Anilin. Nadeln aus Aceton, F. 215°. — I reagiert nicht mit Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin u. Semicarbazid;  $\text{NH}_2\text{OH}$  liefert die *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$  (wird bei 160° gelb, F. 185—186° [Zers.]), deren Eigg. mehr auf ein unbeständiges Deriv. vom enol. Charakter als auf ein Oxim deuten. —  $\alpha$ -[4-p-Methoxyphenyl-2,3-diketopyrrolidyl]- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$  (analog I), aus l-p-Methoxyphenylalanin,  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Prismen aus absol. A., F. 231° (Zers.).  $[\alpha]_D^{21} = -31,0^\circ$  in 1-n. NaOH. — *Verb.*  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$  (Mono-p-methoxyderiv. von I), aus l-p-Methoxyphenylalanin, Phenylbrenztraubensäure u.  $\text{CH}_2\text{O}$  in  $\text{Eg}$ . Krystalle aus absol. A., F. 239—240°,  $[\alpha]_D^{21,5} = -135,5^\circ$  in 1-n. NaOH. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4571—87. 1933. New York, Columbia Univ.) OSTERTAG.

**Giovanni Devoto, Die Struktur von Arginin in wässriger Lösung.** Die Best. der Dielektrizitätskonstanten wurde benutzt, um die Struktur verschiedener Aminosäuren in wss. Lsg. festzustellen. Es läßt sich mit dieser Methode insbesondere zeigen, welche Arten der Polarität bei solchen Aminosäuren vorliegen, bei denen mehrere Möglichkeiten gegeben sind, wie dies bei Asparaginsäure, Glutaminsäure, Arginin u. Lysin der Fall ist. So ist der Dielektrizitätskoeff.  $d\epsilon/dc$  für Asparaginsäure +27 u. für



Glutaminsäure +26. Da für Glykokoll ebenfalls +26 gefunden wurde, hierbei aber nur die  $\alpha$ -polare Form  $\text{NH}_3^+\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}^-$  in Frage kommt, sind Asparaginsäure u. Glutaminsäure nach I u. II zu formulieren. Für eine  $\beta$ -polare Verb. wie  $\beta$ -Alanin ist  $d\epsilon/dc = +34$ , also deutlich abweichend. Die Best. des Dielektrizitätskoeff. von d-Arginin in wss. Lsg. lieferte  $d\epsilon/dc = +62$ . Da die zum Vergleich herangezogene

$\delta$ -Aminovaleriansäure den Wert +63 aufweist, muß Arginin nach III als  $\delta$ -polare Verb. formuliert werden. Eine  $\gamma$ -polare Aminosäure müßte einen Wert für  $d\epsilon/dc$  von etwa +51 besitzen, während er bei  $\epsilon$ -polaren Körpern +73 erreicht. — Es wird darauf hingewiesen, daß Messungen an Polyglycylverb. (bis zum Heptapeptid) Werte ergaben, aus denen hervorgeht, daß eine etwa mögliche Deformation der Moll. in wss. Lsg. durch die entgegengesetzten Ladungen nicht stattfindet. (Hoppe-Seyley's Z. physiol. Chem. 222. 227—28. 30/12. 1933.)

HEYNS.

**Melville Sahyun** und **Carl L. Alsberg**, *Glykogenstudien. Die Hydrolyse des Glykogens mit Säuren verschiedener Konzentration und die Hydrolyse des Glykogens mit Takadiastase*. In Teil 1 der Arbeit werden die Hydrolyse des Glykogens (I) durch verschiedene Säuren u. die Kinetik der Rk. untersucht. Ergebnisse: Bei der Einw. von  $H_2SO_4$  oder HCl auf I wird zunächst die Teilchengröße des I so verkleinert, daß ein nicht opaleszierendes I entsteht. Aus diesem werden dann ein oder mehrere ultrafiltrierbare Polysaccharide gebildet, daraus wieder das Endprod. der Hydrolyse, nämlich Glucose. Obwohl die Vers.-Ergebnisse die I-Hydrolyse durch Säuren als pseudomolekulare Rk. erscheinen lassen, kann noch nicht der Schluß gezogen werden, daß Glucose direkt aus Glykogen entsteht. — In Teil 2 der Arbeit wird die Einw. von Takadiastase (II) auf I untersucht; es zeigte sich, daß nach Einstellung des Rk.-Gleichgewichts II 52% des I in reduzierende Zucker umgewandelt hatte. Ob ein anderer reduzierender Zucker als Glucose dabei entsteht, ist noch ungewiß; die Bldg. eines ultrafiltrierbaren Polysaccharids wurde festgestellt. Zusatz von Fructose zu einer Mischung von I u. II verursacht schnelles Verschwinden der Opalescenz, beeinflusst die Rk. zwischen Enzym u. I sonst aber nicht. Zusatz von Glucose zu einer Mischung von I u. II verringert die bei der Hydrolyse entstehende Menge reduzierenden Zuckers. Galaktose scheint einen ähnlichen Einfluß wie Glucose zu haben. — Schließlich wird noch die Reinigung eines Handelspräparats von II mittels Ultrafiltration beschrieben. (J. biol. Chemistry 93. 235—54. California, Stanford Univ., Food Research Inst. u. Dep. of Chem.)

PANTKE.

**Edward C. Franklin**, *Einige ammonolytische Reaktionen. Cyanamid* ist eine Ammonocarbonsäure, die sich von  $NH_3$  in gleicher Weise ableitet wie  $H_2CO_3$  von  $H_2O$ . Die Alkyl- u. Arylderivv. des Cyanamids sind also Ammonocarbonsäurederivv. Die Methoden zur Darst. von Diäthylcyanamid z. B. sind in Einklang mit der Auffassung als Diäthylammonocarbonat. Dementsprechend werden auch *Diäthyl-, Dipropyl- u. Diisobutylcyanamid* durch  $KNH_2$  in fl.  $NH_3$  bei 35° in Kaliumcyanamid u. Dialkylamin gespalten. — Alkyl- u. Arylguanidine sind Ammonocarbonsäureester. Bisher ist nur *N,N',N''-Triphenylguanidin* auf sein ammonolyt. Verh. untersucht worden; es gibt mit  $KNH_2$  in fl.  $NH_3$  auch beim Erhitzen nur ein Dikaliumsalz (FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc. 44 [1922]. 490); beim Erhitzen mit  $NH_4Cl$  u.  $NH_3$  auf 200° erfolgt Ammonolyse zu Guanidin u. Anilin. —  $KNH_2$  u.  $NaNH_2$  vereinigen sich mit Dialkylcyanamiden in k. fl.  $NH_3$  zu bisher noch nicht genauer untersuchten, kristallin. Alkalisalzen von Dialkylguanidinen. Auf diese Weise wurden hergestellt: *K-Dimethylguanidin, K- u. Na-Diäthylguanidin, K-Diisopropylguanidin, K- u. Na-Diisobutylguanidin u. K-Diisobutylguanidin*. — *N-Methylharnstoff* gibt bei der Ammonolyse  $CH_3 \cdot NH_2$ , Harnstoff u. Guanidin. *N,N'-Diphenylharnstoff* liefert beim Erhitzen mit  $NH_4Cl$  in fl.  $NH_3$  Anilin, Harnstoff u. Guanidin; beim Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  auf 150° erhält man Anilin u. Harnstoff. — Beim Erhitzen von  $NH_4$ -Acetat oder Acetamid mit  $NH_4Cl$  in fl.  $NH_3$  erhält man *Acetamidin*. Dieses wird andererseits leicht zu Acetamid u. Essigsäure hydrolysiert. *Diphenylacetamidin u. benzamidin* geben mit  $NH_4Cl$  in fl.  $NH_3$  Anilin u. Acetamid bzw. Benzanilid; *Acetanilid* gibt Acetamidin u. Anilin. — *Benzotrithlorid* gibt mit wss.  $NH_3$  bei 130° Benzoesäure, Benzamid u. Benzotrithlorid; mit fl.  $NH_3$  erhält man bei gewöhnlicher Temp. Benzotrithlorid, bei 100° mono- u. trimolekulares Benzotrithlorid. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4912—15. 1933. Stanford Univ. [Californien].)

OSTERTAG.

**Charles F. H. Allen** und **Raymond Boyer**, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf gewisse Cyclopropanderivate*. Vff. haben eine Anzahl Cyclopropanderivv. der Einw. von  $H_2SO_4$ , allein oder in Essigsäure, unterworfen, u. festgestellt, daß die Art der Rk. im wesentlichen die gleiche ist wie bei anderen ringspaltenden Agenzien (HBr). Zur Erklärung der Ringspaltung von Cyclopropylalkoholen (vgl. STÖRMER u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 1176), die sich von der der meisten anderen Cyclopropanderivv. unterscheidet, wird ein Rk.-Mechanismus entwickelt.

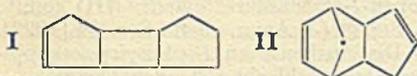
Versuche. Die meisten der untersuchten Cyclopropanderivv. wurden nach

Literaturangaben dargestellt. Folgendes ist zu ergänzen: *Benzoylcyclopropan* (I). Darst. aus  $\gamma$ -Chlorbutyrophenon (vgl. CONANT u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **46** [1924]. 1882), KCN (statt wie früher angegeben KOH) in absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  in 10 Tagen. Ausbeute 93% der Theorie. Kp.<sub>760</sub> 248°. Oxim, Semicarbazon, 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Bzl. rote Nadeln, F. 151°. — 1,3-Diphenyl-2-benzoylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (II) wurde anlässlich einer anderen Arbeit dargestellt u. wird später beschrieben. — 1-Cyanocyclopropan-1-carbonsäureäthylester (III) konnte nach geringer Änderung der Methode JONES u. SCOTT (J. Amer. chem. Soc. **44** [1922]. 407) in 76%ig. Ausbeute erhalten werden. — Die Ausbeute an Diphenylcyclopropylcarbinol (IV) nach LIPP (C. **1932**. II. 3698) war sehr schlecht (5% der Theorie). — Behandlung mit Schwefelsäure. 1. I in Eg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 Min. gekocht, liefert nach Aufarbeitung des Rk.-Gemisches  $\gamma$ -Acetoxybutyrophenon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Kp.<sub>10</sub> 195—200° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Bzl. rote Krystalle, F. 165°). Ringspaltung in 1:2- oder 2:3-Stellung. 2. 3-Phenyl-2-benzoylcyclopropan-1,1-dicarbon säure dimethylester in Eg. wurde mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 Stdn. am Rückfluß erhitzt u. das Rk.-Gemisch in W. gegossen. Wurde der daraus gewonnene Ä.-Extrakt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gewaschen u. angesäuert, so fiel eine kleine Menge einer Säure (F. 118°) aus, die sehr leicht in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  u. Phenacylmalonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , F. 164—165° (Identifizierung) zerfiel. Beim Erhitzen auf 180° entstand aus letzterer unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung  $\beta$ -Benzoylpropionsäure — neben  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  — als endgültiges Spaltprod. des Cyclopropanderiv. Die Ringspaltung hatte wahrscheinlich in 1:3-Stellung stattgefunden, allerdings ist auch eine Spaltung in 2:3-Stellung nicht ausgeschlossen. — 3. II wurde weder durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eg. noch durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein verändert. — 4. 1,2-Dibenzoyl-3-phenylcyclopropan [die beiden stereoisomeren Formen (FF. 116° u. 151°) verhielten sich gleich]. Durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eg. unter den verschiedensten Bedingungen wurde stets nur ein hellgelber, aus Chlf. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  fällbarer Körper erhalten, F. 205°, Mol.-Gew. 586. — 5. 1-Phenyl-1-nitro-2-benzoylcyclopropan. Das Isomere vom F. 131° blieb mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Eg. unverändert; das Gemisch vom F. 80° wurde ganz in die 131°-Form überführt. Konz. Lsgg. entwickelten beim Erwärmen N-Oxyde u. hinterließen ein braunes Öl, aus dem nichts isoliert werden konnte. — 6. 1-Nitro-2-(p-chlorbenzoyl)-3-phenylcyclopropan wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (in Eg.-Lsg.) leicht angegriffen (Entw. von N-Oxyden). Die Isolierung eines Zwischenprod. gelang nicht. Als Endprod. der Ringspaltung (in 2:3-Stellung) wurde 2-Phenyl-5-(p-chlorphenyl)-furan, aus Methylalkohol Krystalle vom F. 123°, erhalten, das aber die nach DIELS u. ALDER für einfache Furane typ. Additionsverb. mit Maleinsäureanhydrid nicht gibt. — 7. III wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein (wie alle Nitrile — o h n e Ringspaltung) lediglich zum Ester-Amid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , aus Methylalkohol Krystalle vom F. 126°, hydrolysiert. Durch Verseifung mit wss. NaOH entsteht aus diesem das Säure-Amid  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ , rechteckige Plättchen, F. 190° (Zers.). Daneben wurden Spuren eines anderen festen Körpers der Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  erhalten, aus Bzl. Krystalle vom F. 127° (1 Mol. Amidsäure + 1 Mol. Di-Säure). Die Amid-Säure hydrolysiert mittels wss.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zur bekannten Cyclopropan-1,1-dicarbon säure, F. 136°, deren Di-(p-bromphenacyl)-ester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$ , aus A. lange Nadeln vom F. 146°, dargestellt wurde. — 8. 1,3-Diphenyl-2-benzoyl-1-cyanocyclopropan. 3 stereoisomere Formen dieser Verb. geben bei Rk. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dasselbe Amid  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus Essigsäure Krystalle vom F. 179°. Seine Hydrolyse gelang nicht. (Daneben wurde in kleiner Menge ein in Essigsäure unl., aus Methylalkohol umkrystallisierbares isomeres Amid vom F. 198° isoliert, über das in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden wird.) Wird das Amid vom F. 179° mit 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Essigsäureanhydrid bei 100° behandelt, so erhält man das Amid vom F. 198°. Die Umkehrung der Isomerisierung gelingt durch Behandlung des letzteren mit HCl in methylalkoh. Lsg. Durch Behandlung des Amids vom F. 179° mit  $\text{PCl}_5$  in trockenem Xylol am Rückfluß erfolgt Dehydratation zum Nitril (F. 165—166°). — 9. IV löst sich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Orangerotfärbung, die langsam in Grün übergeht); aus der Lsg. kann es nicht zurückgewonnen werden. Es restierte ein ungesätt. Öl, aus dem nichts isoliert werden konnte. — 1,2-Dibenzoyl-1-phenylcyclopropan, 2-Benzoylcyclopropan-1,1-dicarbon säure(ester) u. 2-Benzoylcyclopropan-1-carbonsäure wurden durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert. (Canad. J. Res. **9**. 159—68. 1933. Montreal, Canada, Mc GILL Univ.)

PANGRITZ.

Josef Pirsch, Konstitutionsermittlung durch Bestimmung der molaren Schmelzpunktniedrigung. (Zur Konstitution der Polymeren des Cyclopentadiens.) Während KRÄMER (Ber. dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 558) u. STAUDINGER (Helv. chim. Acta **7** [1924]. 23) die Polymerisation von Cyclopentadien durch 1,2-Addition erklären,

konnten ALDER u. STEIN zeigen, daß bei der Polymerisation die Addition nach dem Prinzip der Diensynthesen in 1,4 erfolgt (C. 1931. I. 2610). Vf. sucht nun aus der Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung  $E$  Rückschlüsse auf die Konst. der Polymeren des Cyclopentadiens zu ziehen. Es hatte sich nämlich ergeben, daß alle Verb. bicycl. Struktur von räumlicher Symmetrie besonders hohe  $E$ -Werte aufweisen (vgl. C. 1934. I. 18; 1933. II. 515). Bei der Annahme der KRÄMER-STAUDINGERSchen Formulierung



I wären  $E$ -Werte von 8–12 zu erwarten, dagegen bei Annahme der ALDER-STEINSchen Formulierung II höhere  $E$ -Werte, z B für das annähernd kugelförmige  $\alpha$ -Dicyclopentadien Werte für  $E$  zwischen 30 u. 50. — Ster. käme dem  $\alpha$ -Dicyclopentadien u. seinen Hydrierungsprodd. der KW-stoff Isocamphan am nächsten. Für  $\alpha$ -Dicyclopentadien u. für Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien wird der gleiche  $E$ -Wert (44,5) gefunden wie für Isocamphan, für Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien ein etwas niedrigerer Wert (35,0) — Bei der Addition eines dritten Cyclopentadienmol tritt Verlängerung des Mol. in nur einer Richtung ein. Der Bau von Tricyclopentadien u. seiner Hydrierungsprodd. weicht daher schon von der Kugelform ab. Dementsprechend werden für  $E$  niedrige Werte erhalten:  $\alpha$ -Tricyclopentadien  $E = 8,9$ , Dihydro- $\alpha$ -tricyclopentadien  $E = 10,4$ , Tetrahydro- $\alpha$ -tricyclopentadien  $E = 8,1$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 101—04. 10/1. 1934. Wien, Univ., Pharmazent.-Chem. Labor.) LORENZ.

**M. W. Lichoscherstow**, *Über eine neue Methode zur Halogenierung organischer Verbindungen. Chlorierungen mittels Dichlorharnstoff*. In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1930. I. 1294) wird über Halogenierungen mit Hilfe des durch Chlorierung von Harnstoff in wss. Lsg. bei  $-5^\circ$  in Ggw. von ZnO, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MgO usw. bequem darstellbaren u. haltbaren Dichlorharnstoffs, CO(NHCl)<sub>2</sub> (I) berichtet. Während die Chlorierungen mit I in neutraler oder schwach alkal. Lsg. nur langsam u. unter Bldg. von gas- u. harzförmigen Nebenprodd. verlaufen (nur Urotropin liefert glatt Dichlorpentamethylentetramin), läßt sich in saurer, speziell salzsaurer Lsg. die Rk. glatt ausführen. — Bzl., Toluol u. Xylol reagieren mit I in Ggw. von Jod als Katalysator beim Kochen. Eg. kann durch I in Ggw. von S chloriert werden. Die Einw. von I auf C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH liefert anscheinend einen chlorierten polymeren Aldehyd. Aromat. Amine reagieren mit I außerordentlich heftig; in verd. wss. Lsgg. werden Farberscheinungen beobachtet. So kann Dimethylanilin durch seine Gelbfärbung mit I in Verdünnungen von 1:100 000 nachgewiesen werden. Acetanilid liefert mit I glatt *p*- neben wenig *o*-Chloracetanilid. — Resorcin gibt mit I in W., CH<sub>3</sub>OH oder Eg. in Ggw. von HCl in guter Ausbeute 4-Chlorresorcin, Kp. 259,5°, F. 102°; daneben entsteht in geringer Menge 2-Chlorresorcin, F. 94°. Bei Anwendung größerer Mengen von I wurde 4,6-Dichlorresorcin, F. 113,2°, mit Krystallwasser F. 70°, erhalten. Die nach REINHARD (J. prakt. Chem. [2] 17 [1878]. 321) dargestellten Chlorresorcine zeigten dieselben FF. Schließlich konnte durch Einw. entsprechender Mengen von I auf Resorcin in wss. Lsg. auch Trichlorresorcin, F. 83°, erhalten werden. — 4-Bromresorcin liefert mit I in verd. salzsaurer Lsg. 4-Brom-6(?)chlorresorcin, F. 108,5° u. bei Anwendung größerer Mengen von I 4-Brom-2,6(?)dichlorresorcin, F. 78,5°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 164—71. 1933. Woronesh.) BERSIN.

**M. W. Lichoscherstow**, *Über eine neue Methode zur Halogenierung organischer Verbindungen. Bromierungen mittels Dichlorharnstoff und Kaliumbromid*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Bromierung organ. Verb. in wss. Lsg. mit CO(NHCl)<sub>2</sub> (I) u. KBr bildet sich vermutlich durch Hydrolyse von entstandenem Dibromharnstoff HOBr, das als das wirksame Agens anzusehen ist. Chlorverb. werden nicht gebildet. Je nach der angewandten Menge von I u. KBr wurden bei der Bromierung von Resorcin in verd. schwefelsaurer Lsg. erhalten: 4-Bromresorcin, F. 99°; 4,6-Dibromresorcin, F. 115°, mit Krystallwasser F. 75°; Tribromresorcin, F. 110°. Aus Dichlorresorcin, F. 113°, wurde unter analogen Bedingungen 4,6-Dichlor-2-bromresorcin, F. 101° aus W., erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 172—76. 1933.) BERSIN.

**M. W. Lichoscherstow** und **W. I. Zimbalist**, *Über eine neue Methode zur Halogenierung organischer Verbindungen. Jodierungen mittels Dichlorharnstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Jodierung von Resorcin mit Dichlorharnstoff (I) u. KJ läßt sich am zweckmäßigsten in wss. schwefelsaurer Lsg. durchführen. Die schnell verlaufende Rk.:  $2 C_6H_3(OH)_2 + 2 KJ + CO(NHCl)_2 \rightarrow 2 C_6H_3J(OH)_2 + 2 KCl + CO(NH_2)_2$ , ge-

stattet, wie bei der Bromierung, eine vollständige Ausnutzung des Halogens u. liefert wieder verwertbaren Harnstoff zurück. In alkal. oder neutraler Lsg. bilden sich auch bei einem Unterschub an I u. *KJ* Trijodderiv. Ein Überschub von  $H_2SO_4$  muß vermieden werden, da sich sonst Jod abscheidet. Ebenso ist ein Überschub von *KJ* infolge der dann eintretenden Nebenr.:  $CO(NHCl)_2 + 4 KJ + H_2SO_4 \rightarrow 2 KCl + K_2SO_4 + CO(NH_2)_2 + J_2$  zu vermeiden. Chlorideriv. werden infolge der sehr schnell verlaufenden Jodierung in schwefelsaurer Lsg. nicht gebildet.

Versuche. 4-Jodresorcin, F. 100°, mit Krystallwasser F. 63° in zugeschmolzener Capillare. Eine Lsg. von 2,2 g Resorcin u. 4 g *KJ* in 25 ccm W. wird mit 3 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  u. portionsweise mit 1,4 g I versetzt. Nach Zugabe von etwas  $Na_2SO_3$  wird ausgeäthert, der Auszug verdampft u. aus W. krystallisiert. — 4,6-Dijodresorcin, F. 84°. Zu einem Gemisch von 5,5 g Resorcin, 16 g gepulvertes *KJ* u. 75 ccm Eg. 6,8 g I portionsweise zugeben, mit 400 ccm W. u. etwas  $Na_2SO_3$ -Lsg. versetzen, vom Trijodderiv. abfiltrieren, Filtrat ausäthern u. weiter verarbeiten. — 2,4,6-Trijodresorcin, F. 154° (Zers.). — 4-Chlor-2,6-dijodresorcin, F. 106°. Durch Jodierung von 4-Chlorresorcin in neutraler wss. Lsg. neben einer Anzahl von Nebenprodd. (halogeniertes Diphenylchinon ?). — 4-Chlor-6-jodresorcin, F. 71,4°. Aus 4-Chlorresorcin in schwefelsaurer Lsg. scheidet beim Kochen mit W. Jod ab. — Bei der Jodierung von 4,6-Dichlorresorcin wurde ein Dichlorjodresorcin, F. 94°, bei der Chlorierung von Jodresorcin ein Isomeres, F. 92,6° erhalten. — 4-Jod-6-bromresorcin, F. 87,6°. Durch aufeinanderfolgende Jodierung u. Bromierung von Resorcin. Monohydrat, F. 65°. — 4-Jod-2,6-dibromresorcin, F. 112,2°. Durch Bromierung von Jodresorcin. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 177—82. 1933.) BERSIN.

M. W. Lichoscherstow und A. Petrow, Über eine neue Methode der Rhodanierung aromatischer Verbindungen mittels Dichlorharnstoff. (Vgl. vorst. Ref.) Nach einer Übersicht über Rhodanierungsmethoden wird über die versuchte Darst. u. die Eigg. von Dirhodanharnstoff berichtet. Dichlorharnstoff (I) u.  $NH_4SCN$  liefern in verd. wss. Lsg. unter schwacher Gelb- bzw. Rotfärbung u. Ausfallen von wenig Pseudorhodan (II) Harnstoff,  $SO_4''$ ,  $CN'$ ,  $SCN'$  u.  $Cl'$ . In konz. Lsgg. wird unter starker Erwärmung viel II gebildet, während in Aceton fast quantitativ  $NH_4Cl$  u. Harnstoff neben II entsteht. In  $CH_3OH$  entsteht bei der Umsetzung eine farblose, reduzierend wirkende Verb. von hohem C-Geh. Es wird angenommen, daß die Umsetzungen in wss. Lsg. nach:

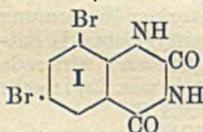
1.  $CO(NHCl)_2 + 2 NH_4SCN \rightarrow CO(NH \cdot SCN)_2 + 2 NH_4Cl$
2.  $CO(NH \cdot SCN)_2 + 2 HOH \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2 HOSCN$
3.  $2 HOSCN \rightarrow HSCN + NC \cdot SO_3H$
4.  $NC \cdot SO_3H + HOSCN \rightarrow HSCN + NC \cdot SO_3H$
5.  $NC \cdot SO_3H + H_2O \rightarrow HCN + H_2SO_4$

unter Bldg. von Dirhodanharnstoff,  $CO(NH \cdot SCN)_2$ , verlaufen. In der Tat lieferte das in Ä. l. Rk.-Prod. von I u.  $Hg(SCN)_2$  (Dirhodanharnstoff) bei der Umsetzung mit Dimethylanilin in Ä. unl. Harnstoff u. *p*-Rhodandimethylanilin. Auch die Umsetzung von I mit  $Fe(SCN)_3$  in Ä. liefert eine Lsg. von  $CO(NH \cdot SCN)_2$ , die aus *KBr* kein Br ausscheidet. Durch W. findet allmählich Hydrolyse unter Bldg. von  $Fe(SCN)_3$  u.  $SO_4''$  statt. Eine Isolierung des Dirhodanharnstoffs gelang nicht. — Die nach:  $2 RH + 2 NH_4SCN + CO(NHCl)_2 \rightarrow 2 R \cdot SCN + 2 NH_4Cl + (NH_2)_2CO$  verlaufenden präparativen Rhodanierungen werden am zweckmäßigsten bei hydroxyhaltigen Verb. in Eg. oder bei Aminen in Ä. oder Aceton, bei Diaminen u. arom. Aminosäuren in Eg. oder wss. Ä. ausgeführt. Am vorteilhaftesten ist das Aceton, welches von I nur sehr langsam angegriffen wird. Einige Tropfen  $H_2SO_4$  pflegen die Umsetzungen zu beschleunigen, so daß reinere Prodd. in größerer Ausbeute entstehen. Für Abkühlung muß Sorge getragen werden. Die Best. der Rhodangruppe wurde vorzugsweise nach PANTSCHENKO u. SMIRNOW (C. 1933. I. 2285) ausgeführt. Schließlich werden die Vorzüge der neuen Methode gegenüber der von KAUFMANN u. OEHRING (C. 1926. I. 2084) hervorgehoben.

Versuche. Rhodanierung von Aminen. Aromat. prim. Monoamine u. fettaromat. Amine mit Alkyl-, jedoch nicht Acylgruppen, werden am leichtesten rhodaniert. Sek. u. tert. arom. Amine geben daneben Oxydationsprodd. Aromat. Diamine u. Aminosäuren müssen in Eg. oder  $CH_3OH$  rhodaniert werden, da die entstehenden Rhodanderiv. in Aceton ll. sind. *p*-Rhodandimethylanilin,  $C_6H_4N_2S$ . Eine Lsg. von 5,63 g Dimethylanilin u. 3,54 g  $NH_4SCN$  in 40 ccm Aceton portionsweise unter Kühlung mit einer Lsg. von 3 g I in 20 ccm Aceton versetzen,  $NH_4Cl$  abfiltrieren, eindampfen. F. 73—74°. — *p*-Rhodananilin, F. 56—57°, 2,4-Dirhodananilin, F. 108°, 4-Rhodan-1-

aminonaphthalin, F. 146° u. 2,4-Dirhodan-1-aminonaphthalin, F. 204° wurden analog in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lsg. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt. — 4-Rhodan-1,3-diaminobenzol, F. 160 bis 161° u. 4,6-Dirhodan-1,3-diaminobenzol, F. 170—172°. Aus m-Phenylendiamin in essigsaurer Lsg. Das Monorhodanderiv. ließ sich nach der Methode des Verf. (zweitvorst. Ref.) zu 4-Rhodan-6-brom-1,3-diaminobenzol, silberglänzende Kristalle, bromieren. — Dirhodanbenzidin, Zers.-Punkt 250°. — 2-Amino-5-rhodanbenzoesäure, F. 168—170°. Aus Anthranilsäure in Aceton. — 3-Amino-6-rhodanbenzoesäure. Aus m-Aminobenzoesäure; zers. sich beim Erhitzen. — Rhodanierung von arom. Oxyverb. Monophenole lassen sich nicht rhodanieren. Hydrochinon u. Brenzcatechin werden zum Chinon oxydiert, das mit der gebildeten HSCN unter W.-Anlagerung Thiocarbaminsäureester liefert. Resorcin gibt ein Monorhodanderiv. Naphthole lassen sich leicht rhodanieren. 4-Rhodan-1-oxynaphthalin, F. 112—113° u. 2,4-Dirhodan-1-oxynaphthalin, F. 118° (Zers.). Aus  $\alpha$ -Naphthol in Eg. — Bei der Rhodanierung von  $\beta$ -Naphthol entsteht neben dem feuchtigkeitsempfindlichen 1-Rhodan- $\beta$ -naphthol eine tiefrote Verb., welche allmählich in ein farbloses rhodanfreies Prod. übergeht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 183—97. 1933.) BERSIN.

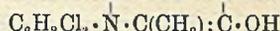
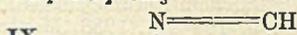
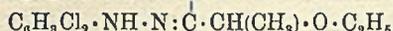
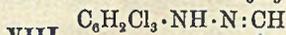
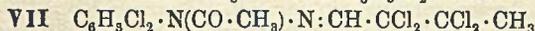
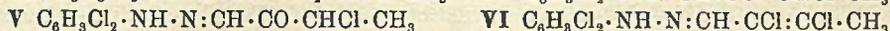
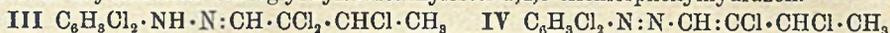
F. E. Sheibley und D. P. Turner, 6,8-Dibrombenzoylenharnstoff und die Konstitution des Dinitrobenzoylenharnstoffs. Die Konst. des als 6,8-Deriv. aufgefaßten Dinitrobenzoylenharnstoffs von BOGERT u. SCATCHARD (J. Amer. chem. Soc. 33 [1916]. 1606. 41 [1919]. 2052) wird durch Red. u. Überführung des erhaltenen Diamins in 6,8-Dibrombenzoylenharnstoff bestätigt. Der Dibrombenzoylenharnstoff entsteht auch beim Schmelzen von 3,5-Dibromanthranilsäure mit Harnstoff. Verss. zur Darst. der intermediären 3,5-Dibrom-2-uraminobenzoesäure aus Dibromanthranilsäure u. KNCN waren erfolglos, während 5-Bromanthranilsäure leicht reagiert. Im Gegensatz dazu reagiert 3,5-Dinitroanthranilsäure nicht mit Harnstoff. Bei Verss. zur Kondensation von Harnstoff mit 3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure entstand nur 3,5-Dinitroanthranilsäure. — Im Gegensatz zum Dinitroderiv. ist 6,8-Dibrombenzoylenharnstoff alkylierbar. — 6,8-Dibrombenzoylenharnstoff,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$  (I), aus 6,8-Dinitrobenzoylenharnstoff



wl. in h. W., l. in verd. A. (1: 1).  $\text{LiC}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , Nadeln aus W. oder verd. A. Weitere Salze s. Original. — 6-Brombenzoylenharnstoff, aus 5-Bromanthranilsäure u. Harnstoff. F. 357—358° (korr., Zers.). — 3-Äthyl-6,8-dibrombenzoylenharnstoff,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus I mit  $\text{LiOH}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in sd. verd. A. oder mit  $\text{KOH}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in w. Glykol. Nadeln aus Glykol, F. 251° (korr.). 3-Methyl-6,8-dibrombenzoylenharnstoff, mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. Alkalilauge, F. 268° (korr.). 3-Propyl-6,8-dibrombenzoylenharnstoff, mit  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$  u.  $\text{LiOH}$  in verd. Propylalkohol. F. 225° (korr.). Die Stellung des Alkyls in diesen Verbh. ergibt sich aus der Analogie mit anderen derartigen Alkylierungsprodd. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4918—23. 1933. Cleveland [Ohio], Case School of Applied Science.) OG.

F. D. Chattaway und Allan Adair, Die Umsetzungen von chlosubstituierten Aldehyden mit chlosubstituierten Arylhydrazinen. (Vgl. C. 1932. I. 1772.) Die Rkk. von Chloral u. Butylchloral mit 2,5-Dichlor- u. 2,4,5-Trichlorphenylhydrazin (I u. II) verlaufen im allgemeinen wie die mit den früher daraufhin untersuchten Hydrazinen. Einige Beobachtungen sind von erheblichem Interesse. Salzsäures I gibt mit Butylchloralhydrat in k. A. oder in h. W. zunächst ein Kondensationsprod.; das gelbliche Hydrazon III gibt aber rasch  $\text{HCl}$  ab u. geht in ein rotes Azobutylen IV über. Die  $\text{HCl}$ -Abspaltung ist umkehrbar. In sd. A. erhält man als Endprod. V. In sd. A. oder Bzl. geht IV bei Ausschluß von  $\text{HCl}$  in ein gelbliches Isomeres VI über (F. 90°); eine bei 116° schm. Form von VI erhält man aus salzsäurem I u. Butylchloralhydrat in Eg. bei gewöhnlicher Temp. Die beiden Verbh. VI geben Monoacetylverbh. (F. 150 u. 139°) u. sind zweifellos cis-trans-Isomere; die Acetylverbh. geben mit Cl VII. II reagiert mit Butylchloral in gleicher Weise; das Analoge von IV ist aber nicht isolierbar. Die Trichlorverb. V gibt mit I in A. ein Osazon (VIII), in dem das  $\beta$ -Chloratom durch  $\text{OC}_2\text{H}_5$  ersetzt ist; mit h. alkoh.  $\text{NaOH}$  erfolgt Pyrazolringschluß zu IX. — Chloral reagiert mit I u. II wie mit anderen Halogenarylhydrazinen (C. 1928. I. 693); es entsteht zunächst ein gelbliches Hydrazon, dann ein rotes Azoäthylen; in sd. A. wird die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe des

Hydrazons hydrolysiert u. verestert, u. man erhält ein Glyoxylsäureesterhydrazon. Bei Einw. von Cl auf die Glyoxylsäureesterhydrazone wird das H-Atom durch Cl ersetzt; bei dem Hydrazon aus I erfolgt zugleich Kernsubstitution in IV, u. man erhält aus beiden Hydrazonen Chlorglyoxylsäureäthylester-2,4,5-trichlorphenylhydrazon.



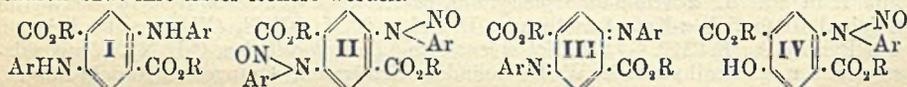
Versuche. 2,5-Dichlorbenzolazo- $\beta$ , $\gamma$ -dichlor- $\alpha$ -butylen,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_4$  (IV), aus salzsäurem I u. Butylchloralhydrat in A. bei gewöhnlicher Temp. Rote Prismen aus PAc., F. 101°. Geht beim Aufbewahren in VI (F. 116°) über. Liefert mit HCl in Bzl. das unbeständige III. —  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlorcrotonaldehyd-2,5-dichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_4$  (VI). Niedrigerschw. Form, aus IV beim Kochen einer Lsg. in Bzl. Fast farblose Prismen mit schwach blauem Reflex, F. 90°. Acetylverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_4$ , Prismen aus A., F. 150°. Höhereschw. Form, aus salzsäurem I u. Butylchloralhydrat in Eg. oder aus IV beim Aufbewahren. Gelbliche Prismen aus A., F. 116°. Acetylverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_4$ , Prismen aus A., F. 139°. —  $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tetrachlorbutyraldehyd-2,5-dichlor-N-acetylphenylhydrazon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_6$  (VII), aus den beiden Acetylverb. von VI u. Cl in h. Chlf. F. 154°. Gibt mit Sn u. HCl in sd. Eg. 2,5-Dichloranilin. —  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlorcrotonaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_5$  (wie VI), aus Butylchloralhydrat u. salzsäurem II in W. bei 40–50°. Gelbliche Prismen aus A., F. 86°. Acetylverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_5$ , Prismen aus A., F. 123°. —  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -ketobutyraldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_4$ , aus salzsäurem II u. Butylchloralhydrat in sd. A. Gelbliche Prismen aus A., F. 162°. Liefert mit I in sd. A.  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -äthoxybutyraldehyd-2,4,5,2',5'-pentachlordiphenylosazon (im Original irrtümlich  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -methoxy- D. Ref.),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{Cl}_5$  (VIII), gelbe Prismen aus Pyridin-A., F. 212°. — 2,5-Dichlorbenzolazo- $\beta$ , $\beta$ -dichloräthylen,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_4$ , aus salzsäurem I u. Chloralhydrat in W. bei gelindem Erwärmen. Orangerote Nadeln aus A., F. 93°. Glyoxylsäureäthylester-2,5-dichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus Chloralhydrat u. salzsäurem I in sd. A. Gelbe Tafeln aus A., F. 90°. Glyoxylsäureäthylester-2,4,5-trichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ , analog aus II, fast farblose Tafeln aus A., F. 102°. Chlorglyoxylsäureäthylester-2,4,5-trichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ , aus den beiden vorigen u. Cl in Chlf. ohne Kühlung. Gelbliche Nadeln aus A., F. 115°. Gibt mit Sn u. HCl in sd. Eg. 2,4,5-Trichloranilin; liefert in A. mit konz. wss.  $\text{NH}_3$  Aminoglyoxylsäureäthylester-2,4,5-trichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_3$ , dünne Prismen aus verd. A., die bei Berührung mit der Mutterlauge in sechsseitige Tafeln übergehen. F. 140°. (J. chem. Soc. London 1933. 1488–90. Oxford, Queens College Lab.) OSTERTAG.

C. F. H. Allen, W. L. Ball und D. M. Young, Dihydro-*p*-toluylaldehyd. Bei der Kondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd entsteht als Nebenprod. in geringer Menge ein gelbes Öl. Vff. stellen fest, daß es sich durch Vakuumdest. in 2 Hauptfraktionen A (Kp.<sub>10</sub> 68°) u. B (Kp.<sub>10</sub> 77°) zerlegen läßt, die sie auf Grund ihrer Rkk. — sie entfärbten Brom augenblicklich, entwickelten aber nach kurzer Zeit HBr, reduzierten schnell  $\text{KMnO}_4$ , ferner FEHLINGSche Lsg., bildeten mit  $\text{NaHSO}_3$  Additionsprodd., lieferten mit Semicarbazid, Hydrazinen u. Cyanessigsäure die gleichen Derivv., wurden durch  $\text{HNO}_3$  zu *p*-Toluylsäure, durch  $\text{KMnO}_4$  zu Terephthalsäure oxydiert — als Dihydro-*p*-toluylaldehyde identifizierten. Eine nähere Konst.-Best. war aber weder an Hand der (vollständig gleichen) Derivv. noch nach DIELS-ALDER mit Malcinsäureanhydrid oder  $\alpha$ -Naphthochinon möglich, da beide Fraktionen nicht reagierten (vgl. hierzu COFFMAN u. CAROTHERS, C. 1933. II. 364). Die einzige Unterscheidungs-möglichkeit für A u. B boten die physikal. Eigg. (vgl. unten). BERNHAUER u. Mitarbeiter (C. 1933. I. 2388 u. früher) berichteten über die Entstehung von Dihydro-toluylaldehyden (besonders der o-Verb.) bei der Herst. von Crotonaldehyd. Ein von Vff. aufgestelltes Rk.-Schema der eingangs genannten Kondensationsrk. zeigt auch die Bldg.-Möglichkeit sowohl von Dihydro-o-, als auch -*p*-toluylaldehyd auf. In den von Vff. untersuchten Ölen konnte aber keine Spur o-Aldehyd aufgefunden werden.

Versuche. Nach der Vakuumdest. zeigte Fraktion A: Kp.<sub>10</sub> 68°;  $d_4^{20}$  = 1,0035;  $n_D^{20}$  = 1,5182;  $M_D$  = 36,854. — Fraktion B: Kp.<sub>10</sub> 77°;  $d_4^{20}$  = 1,0150;  $n_D^{20}$  = 1,5279;  $M_D$  = 37,006. Aus beiden  $\text{NaHSO}_3$ -Additionsprodd. entstand bei Regeneration nur Aldehyd B mit wenig veränderten Eigg.: (Kp.<sub>10</sub> 77°) Kp.<sub>760</sub> 202°;  $d_4^{20}$  = 1,0176;

$n_D^{20} = 1,5408$ ;  $M_D = 37,661$ . — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{14}H_{14}O_4N_4$ , Krystalle vom F. 239°. — *Semicarbazon*, sinterte bei 215°, schm. bei 219°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, amorph, kristallisierte nicht. — *Cyanessigsäurederiv.*,  $C_7H_5CH=C(CN)COOH$ , aus verd. A. Nadeln, F. 212—213°. — *Aldazin*,  $(C_7H_5 \cdot CH=N-)_2$ , aus n-Propylalkohol Prismen vom F. 157°. — Durch Oxydation mit  $HNO_3$ , Ozonisation bzw. Autoxydation entstand p-Toluylsäure (F. 176—177°), durch Oxydation mit  $KMnO_4$ , Terephthalsäure. — Durch Kondensation mit Aceton entstand ein ungesätt. Keton vom Kp. 25 177—185° mit benzal-acetonähnlichem Geruch; dessen *Semicarbazon* schm. bei 206—210° unter Zers. (Canad. J. Res. 9. 169—74. 1933. Montreal, Canada, MC GILL Univ.) PANGRITZ.

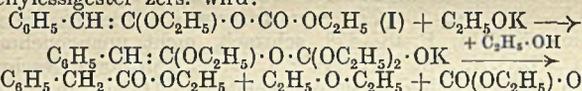
**Hans Liebermann und Bernhard Schulze**, *Über 1,4-Chinondi-[arylimid]-2,5-dicarbon-säuren und ihre Ester*. Die bekannten *2,5-Di-[arylamino]-terephthalsäureester* (I; vgl. Liebigs Ann. Chem. 404 [1914]. 272) lassen sich leicht zu den Estern II nitrosieren, u. diese werden durch  $SO_2$ , Zn-Staub in Eg. usw. oder auch durch prim. Amine in Eg. wieder zu I reduziert. Bei ca. 120° spalten die Ester II NO ab u. gehen in die Ester III über, deren Lsgg. in organ. Solventien intensiv violettrot oder blurot, in konz.  $H_2SO_4$  smaragdgrün sind. Auch die Ester III werden durch Zn-Staub in Eg. usw. zu I reduziert. Mit sd. alkoh. KOH liefern die Ester III nicht die zugehörigen Säuren, sondern die Säuren I (R = H). Die Säuren III (R = H) sind aber durch therm. Zers. der Säuren II (R = H) erhältlich; ihre Lsgg. in Chlf. sind tief rotviolett oder blau, in konz.  $H_2SO_4$  kornblumenblau. Einige Säuren II gehen fast quantitativ, andere nur etwa zur Hälfte in III über; hier entstehen auch andere, in Chlf. unl. Säuren, darunter I. — Die Salze von III sind ebenfalls tief gefärbt u. gehen langsam freiwillig, schnell beim Erwärmen ihrer wss. Lsgg. in die hellgrünen Salze von I über. — Auch die Säuren u. Ester IV spalten in sd. Xylol oder Nitrobenzol die NO-Gruppe quantitativ ab; jedoch konnten aus den dunkelroten Lsgg. bisher nur die 2-[Arylamino]-5-oxyterephthal-säuren bzw. ihre Ester isoliert werden.



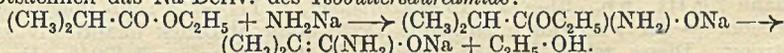
**Versuche.** *2,5-Di-[nitroso-p-toluidino]-terephthalsäurediäthylester* (nach II),  $C_{26}H_{26}O_6N_4$ . Lsg. von I (Ar = p-Tolyl) in h. Eg. schnell abkühlen,  $NaNO_2$  einrühren, bis der rote Nd. gelb geworden ist, mit W. u.  $CH_3OH$  waschen. Aus sd. Chlf. + w.  $CH_3OH$  gelbliche Nadeln, ab 100° rot, F. 146° (Zers.). — *1,4-Chinondi-[p-tolyl-imid]-2,5-dicarbon-säurediäthylester* (nach III),  $C_{26}H_{26}O_4N_2$ . Vorigen in Toluol oder Xylol unter Durchleiten von  $CO_2$  erhitzen, dann einengen. Dunkelrotbraune Kryställchen, F. 124°. Lsg. in Aceton wird, mit Anilin u. Eg. erwärmt, tief kornblumenblau. — *2,5-Di-[nitroso-p-anisidino]-terephthalsäurediäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_8N_4$ , aus Chlf. +  $CH_3OH$  goldgelbe Krystalle. — *1,4-Chinondi-[p-methoxyphenylimid]-2,5-dicarbon-säurediäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2$ , braunviolette Blättchen, F. 136°. -*dimethylester*, F. 159°. — *2,5-Di-[p-diphenylamino]-1<sup>1</sup>,4-dihydroterephthalsäurediäthylester*,  $C_{36}H_{34}O_4N_2$ . Durch 3-std. Kochen von Succinyloberstein-säureester u. p-Aminodiphenyl in A. + Eg. Aus Xylol rosafarbene Nadeln, F. 235°. — *2,5-Di-[p-diphenylamino]-terephthalsäure-diäthylester* (nach I),  $C_{36}H_{32}O_4N_2$ . Aus vorigem mit J in Amylalkohol. Aus Xylol carminrote Prismen, F. 234°. — *Dinitrosoderiv.* (nach II),  $C_{36}H_{30}O_6N_4$ , gelbliche Nadeln, ab 120° rot, F. 160°. — *1,4-Chinondi-[p-diphenylimid]-2,5-dicarbon-säurediäthylester*,  $C_{36}H_{30}O_4N_2$ . In sd. Toluol. Dunkelrotbraune, metallglänzende Prismen, F. 185°. — *2,5-Di-[nitrosoanilino]-terephthalsäurediäthylester*,  $C_{21}H_{22}O_4N_4$ , aus Chlf. +  $CH_3OH$  gelbliche Blättchen. — *1,4-Chinondi-[phenylimid]-2,5-dicarbon-säurediäthylester*,  $C_{21}H_{22}O_4N_2$ , dunkelrotbraun, amorph, sll., F. 93—95°. — *2,5-Di-[nitroso-tethylamino]-terephthalsäure-diäthylester*,  $C_{16}H_{22}O_6N_4$ , aus Chlf. + PAe. elfenbeinfarbene Kryställchen, F. 114°, beständiger als die Arylverb. — *1,4-Chinondi-[äthylimid]-2,5-dicarbon-säurediäthylester*,  $C_{16}H_{22}O_4N_2$ . Aus vorigem in einem Bad von 180°. Aus Chlf. + PAe. tief rotbraune Flocken, F. 122—125°. Organ. Lsgg. braunrot.  $H_2SO_4$ -Lsg. tief braun. — *2,5-Di-[nitroso-p-toluidino]-terephthalsäure* (nach II, R = H),  $C_{22}H_{18}O_6N_4$ . Durch Eintropfen von n. HCl in eine auf 3° gekühlte Lsg. von I (R = H, Ar = p-Tolyl) u.  $NaNO_2$  in stark verd. KOH. Hellgelbe Flocken. — *1,4-Chinondi-[p-tolylimid]-2,5-dicarbon-säure* (nach III, R = H),  $C_{22}H_{18}O_4N_2$ . In sd. Toluol. Aus Chlf. rotbraune, metallglänzende Krystalle, F. > 300°.  $NH_4$ -Salz, schwarze Krystalle; wss. Lsg. tief rot. K-Salz,  $C_{22}H_{16}O_4N_2K_2$ , glänzende, schwarze M. Ba-Salz,  $C_{22}H_{16}O_4N_2Ba$ , braunschwarz. — *2,5-Di-[nitroso-o-toluidino]-terephthalsäure*,  $C_{22}H_{18}O_6N_4$ , citronengelbe Flocken. —

*1,4-Chinondi-[o-tolylimid]-2,5-dicarbonsäure*,  $C_{22}H_{16}O_4N_2$ , aus Chlf. kupferglänzende Nadelchen. — *2,5-Di-[nitrosoanilino]-terephthalsäure*,  $C_{20}H_{14}O_6N_2$ , fast farblose Flocken. — *1,4-Chinondi-[phenylimid]-2,5-dicarbonsäure*,  $C_{20}H_{14}O_4N_2$ , Rohprod. mit Chlf. extrahiert, Lsg. verdampft. Aus Xylol kupferglänzende Prismen, F. 274° (Zers.). *K-Salz*,  $C_{20}H_{12}O_4N_2K_2$ , schwarz, amorph. — *2,5-Di-[nitroso-p-anisidino]-terephthalsäure*,  $C_{22}H_{18}O_8N_4$ , schwach grün, unbeständig. — *1,4-Chinondi-[p-methoxyphenylimid]-2,5-dicarbonsäure*,  $C_{22}H_{18}O_8N_2$ . In sd. Xylol. Aus Chlf. rotbraune, kupferglänzende Kryställchen. *K-Salz*,  $C_{22}H_{16}O_6N_2K_2$ , braunschwarz; wss. Lsg. wein- bis violettrot. — *2-[Nitrosoanilino]-5-oxyterephthalsäure* (nach IV, R = H),  $C_{14}H_{10}O_6N_2$ . Aus 2-Anilino-5-oxyterephthalsäure wie oben. Weiße Flocken, ab 150° dunkel, F. 283°. — *2-[Nitroso-β-naphthylamino]-5-oxyterephthalsäure*,  $C_{18}H_{12}O_6N_2$ , gelbe Flocken, sehr zersetzlich. — *Diäthylester*,  $C_{22}H_{20}O_6N_2$ . Aus 2-[β-Naphthylamino]-5-oxyterephthalsäureester in Eg. mit Nitrit wie oben; mit W. fällen. Aus Chlf.-A. gelbe Krystalle. (Liebigs Ann. Chem. 508. 144—53. 11/1. 1934. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Helmuth Scheibler** und **Hans Stein**, *Umsetzungen von Esterenolaten mit Halogenacylverbindungen*. XVII. Mitt. über Esterenolate und Ketenacetale. (XVI. vgl. C. 1934. I. 1033.) Vff. haben frühere Unterss. (C. 1925. II. 1030. 1930. II. 726) über die Rk. von Esterenolaten mit Acylhalogeniden ergänzt. Die Umsetzung von K-Phenylessigester mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  wurde wiederholt u. das frühere Resultat, gleichzeitige Bldg. von O- u. C-Substitutionsprod., bestätigt. Mit  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  war früher nur das O-Deriv., *Phenylketenäthylcarbäthoxyacetal* (I), erhalten worden. Jetzt konnte auch das isomere C-Deriv., *Phenylmalonsäurediäthylester*, isoliert werden. — I, welches durch Pd oder Pt schon bei Raumtemp. zum C-Deriv. isomerisiert wird (vgl. C. 1925. II. 1031), läßt sich durch Alkaliäthylat nicht umlagern. Versetzt man seine äth. Lsg. unter Eiskühlung mit  $C_2H_5OK$ -Lsg., so fällt ein krystallisiertes Anlagerungsprod. von  $C_2H_5OK$  an I aus, welches, in absol. alkoh. Suspension bei 70° mit trockenem  $CO_2$  behandelt, völlig reines I zurückliefert (Reinigungsverf.), dagegen durch Erhitzen mit absol. A. auf 75° unter Bldg. von Phenylessigester zers. wird:



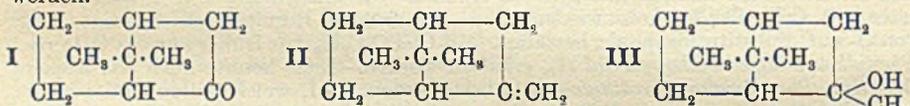
Man kann daher die Bldg. des C-Deriv. aus K-Phenylessigester u.  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  nicht durch Umlagerung von zunächst gebildetem O-Deriv. erklären. — Bisher sind nur Aldoketenacetale,  $H_2C : C(OR)_2$  u.  $HR' : C(OR)_2$ , dagegen noch keine Ketoketenacetale,  $R_2C : C(OR)_2$ , erhalten worden. Zur Darst. eines solchen wurde das *Isobuttersäureesterenolat* verwendet. Dieses konnte weder mit Alkalimetallen (Bldg. von Hydrierungsprod.) noch mit Alkaliäthylaten oder  $NH_2Na$  erhalten werden. Letzteres liefert hauptsächlich das Na-Deriv. des *Isobuttersäureamids*:



Ferner wurde *Diisobuttersäureamid*,  $C_8H_{15}O_2N$ , F. 172—174°, erhalten, wahrscheinlich durch Einw. von Isobuttersäureester auf Na-Isobuttersäureamid gebildet. — Die Darst. des Isobuttersäureesterenolats gelang jedoch nach dem SCHLENKschen Verf. (vgl. C. 1931. II. 1415) mit  $(C_6H_5)_3CNa$  in äth. Lsg. Seine Umsetzung mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  in sd. Ä. ergab bisher nur das C-Deriv., nämlich *Dimethylbenzoylessigsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , Kp.<sub>14</sub> 150—160°. Für die Bldg. auch des O-Deriv. würde die Abscheidung von Benzoesäure bei längerem Stehen des öligen Rk.-Prod. sprechen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 139. 105—12. 9/1. 1934. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Gust. Komppa** und **Siegfried Beckmann**, *Studien in der Fenchenreihe*. IV. Über  $\alpha$ -Fenchenhydrat (*Methyl- $\alpha$ -fenchocamphorol*),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchan. (III. vgl. C. 1933. II. 699.) In der III. Mitt. wurde gezeigt, daß das durch Grignardierung des  $\beta$ -Fencho-camphorons erhaltene Methyl- $\beta$ -fenchocamphorol mit dem aus  $\beta$ -Fenchen dargestellten  $\beta$ -Fenchenhydrat nicht ident., sondern diastereomer ist, u. vermutet, daß es sich hier um eine allgemeine Regel handelt. Dies scheint aber für den Fall des  $\alpha$ -Fenchenhydrats nicht zuzutreffen, denn dasselbe ist mit dem aus  $\alpha$ -Fencho-camphoron (= Apocampher) (I) u.  $CH_3MgJ$  dargestellten *Methyl- $\alpha$ -fenchocamphorol* (III) ident. Es wäre allerdings auch eine Umlagerung in die stereomere Form möglich, u. zwar so leicht, daß man die labilere Form nicht isolieren kann.  $\alpha$ -Fenchenhydrat (III) wurde aus  $\alpha$ -Fenchen (II) über dessen Hydrochlorid durch sehr milde alkal. Hydrolyse dargestellt. Trotzdem wurde hierbei viel II zurückgebildet, weil III u. sein Chlorid äußerst leicht  $H_2O$  bzw.

HCl abspalten. — NAMETKIN (C. 1924. II. 2747) hat über einen Alkohol „Isobornylol“ berichtet, dem er die Konst. III zugeschrieben hat. Derselbe lieferte durch W.-Abspaltung nicht II, sondern einen isomeren KW-stoff, vermutlich  $\beta$ -Fenchon. Das von NAMETKIN als Ausgangsmaterial benutzte „D-1-Fenchon“, erhalten aus Fenchylalkohol mit Phthalsäure oder  $\text{KHSO}_4$ , war nicht II, sondern ein Fenchengemisch, in welchem nach dessen Konstanten  $\beta$ -Fenchon vorherrschte (vgl. I. Mitt.). Vff. haben durch „fraktionierte Oxydation“ mit  $\text{KMnO}_4$  (näheres vgl. Original) festgestellt, daß das aus Fenchylalkohol mit  $\text{KHSO}_4$  gewonnene Fenchengemisch im wesentlichen aus  $\beta$ -Fenchon besteht u. nur 3—4% II enthält. NAMETKINS „Isobornylol“ dürfte am ehesten die Struktur eines  $\beta$ -Fenchons u. „Isobornylol“ die eines  $\beta$ -Fenchonhydrats besitzen. — Um weitere Klarheit zu schaffen, haben Vff. auch  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fenchon (Nomenklatur u. Formeln vgl. C. 1932. II. 2175) durch Hydrierung der bzgl. Fenchene dargestellt. Die Konstanten des von NAMETKIN durch Hydrierung des Fenchens aus „Isobornylol“ erhaltenen KW-stoffs  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  stimmen recht gut mit denen des  $\beta$ -Fenchons überein, während die Konstanten des „Isobornylans“ zwischen denen des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fenchons liegen. Allerdings unterscheiden sich die beiden Fenchene in ihren Eig. nicht erheblich; auch muß mit der Möglichkeit der Bldg. stereoisomerer Formen gerechnet werden.



Versuche. *d,l*-Methyl- $\alpha$ -fenchocamphorol ( $\alpha$ -Fenchonhydrat) (III),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Absol. äth. Lsg. von *d,l*-I in mit W. gekühlte  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ -Lsg. tropfen, nach Stehen über Nacht in Eiswasser gießen, mit sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern, ausäthern, mit Disulfid waschen usw. Rohprod. in A. lösen, mit wss. Semicarbazidacetatlg. versetzen, nach mehreren Tagen mit Dampf dest., wobei I-Semicarbazon zurückbleibt, Destillat ausäthern. Kp.<sub>14</sub> 86,5—87°, Kp.<sub>7</sub> 76—77°, sehr langsam zu Prismen erstarrend. Durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 46—47°, schwach, nicht unangenehm riechend. — *Phenylcarbamate*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  u. etwas PAe. im zugeschm. Rohr einige Tage stehen lassen, infolge Dehydratisierung gebildeten Diphenylharnstoff abfiltrieren u. im Vakuum verdampfen. Aus PAe. seidige Nadeln, F. 117—118°. — *d,l*- $\alpha$ -Fenchonhydrochlorid. Reines *d,l*-II, erhalten durch HCl-Abspaltung aus Cyclofenchonhydrochlorid, in absol. Ä. mit HCl-Gas sättigen, Ä. durch Luftstrom entfernen, über KOH im Vakuum kurz stehen lassen. F. 36—37°. — *d,l*- $\alpha$ -Fenchonhydrat (Methyl- $\alpha$ -fenchocamphorol) (III). 8 g des vorigen, 4 g KOH u. 250 ccm W. in Druckflasche 12 Stdn. bei Raumtemp., 4—5 Stdn. bei 50—60° schütteln, ausäthern usw. Bei der Dest. zuerst 4 g II, dann 2 g III. Kp.<sub>16</sub> 91—92°. *Phenylcarbamate*, F. 117—118°; mit obigem keine F.-Depression. — III wird durch langsame Dest. unter at-Druck quantitativ zu II dehydratisiert. Dieses zeigte Kp. 154—156°, D.<sub>20</sub> 0,8660, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,47045. Da nun KOMPPA (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 933) I total synthetisiert hat, so liegt hier auch eine Totalsynthese von II vor. — *d,l*- $\alpha$ -Fenchon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . *d,l*-II mit kolloidalem Pd in H-at bis zur beendeten H-Aufnahme schütteln, mit Dampf dest., mit 5% ig. alkal.  $\text{KMnO}_4$  schütteln, wieder mit Dampf dest. usw. Kp.<sub>755</sub> 161—163°, D.<sub>20</sub> 0,8612, n<sub>D</sub><sup>20</sup> für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,45 921, 1,46 152, 1,46 741, 1,47 640, M<sub>D</sub> = 44,01 (ber. 43,98). — *d,l*- $\beta$ -Fenchon. Aus *d,l*-Isosfenchylalkohol mit  $\text{KHSO}_4$ . Kp. 151—153°, D.<sub>20</sub> 0,8581, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4644. — *d,l*- $\beta$ -Fenchon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . Aus vorigem wie oben. Kp.<sub>752</sub> 158—160°, D.<sub>20</sub> 0,8553, n<sub>D</sub><sup>20</sup> für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,45 511, 1,45 744, 1,46 304, 1,47 208, M<sub>D</sub> = 43,98 (ber. 43,98). — Beide Fenchene riechen ähnlich, aber viel schwächer wie die Fenchene. (Liebigs Ann. Chem. 508. 205—14. 11/1. 1934. Techn. Hochsch. Finnlands.) LB.

Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate, Über 5- und  $\pi$ -Oxycampher und ihre Derivate. Da Vff. vor kurzem (C. 1934. I. 212) gezeigt haben, daß Campherol ein kompliziertes Gemisch von Oxycamphern ist, konnte das von ISHIDATE (C. 1928. II. 654) als 5-Oxycampher beschriebene Prod. nicht einheitlich sein, weil damals das Vork. von  $\pi$ -Oxyderiv. im Campherol noch nicht bekannt war. — Neuerdings (C. 1934. I. 854) haben Vff. gezeigt, daß nur die 5-Oxogruppe des 5-Oxocamphers HCN addiert. Jetzt wurde gefunden, daß 5-Oxocamphermonosemicarbazon nach WOLFF zu *d*-Borneol reduziert wird. Da somit die 5-Oxogruppe die reaktionsfähigere ist, mußte auch die partielle Red. zum 5-Oxycampher möglich sein. Tatsächlich entstand dieses bei der Einw. von Na-Amalgam als Hauptprod., denn sein Semicarbazon lieferte, nach WOLFF

reduziert, *Epiborneol*. Dieses ist zum *d-Epicampher* oxydierbar, welcher somit vom 5-Oxycampher aus bequemer zugänglich ist als auf dem l. c. beschriebenen Wege. — Die weiteren Bestandteile des Campherols, *trans*- u. *cis*- $\pi$ -Oxycampher, wurden von der *trans*- u. *cis*- $\pi$ -Apocampher-7-carbonsäure (A- u. B-Säure, l. c.) aus gewonnen. Die Säuren wurden verestert, die Semicarbazone der Ester nach BOUVEAULT-BLANC reduziert u. dann hydrolysiert. Die  $\pi$ -Oxycampher wurden einerseits zu den zugehörigen Aldehyden oxydiert, andererseits nach WOLFF (Ersatz von CO durch CH<sub>2</sub>) zu 2 enantiomorphen  $\pi$ -Borneolen reduziert. Letztere wurden zu den  $\pi$ -Camphern oxydiert. Das von HASSELSTRÖM (C. 1931. I. 2752) beschriebene Dihydroteresantalol ( $\pi$ -Borneol) war offenbar unrein, während sein Dihydroteresantalal ( $\pi$ -Campher) an nähernd rein war.

Versuche. (Mit H. Shimizu.) 5-Oxocampher-5-monosemicarbazone, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. 5-Oxocampher (F. 210—212°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +103—106°) mit 1 Mol. Semicarbazidacetat in verd. A. einige Tage stehen gelassen, Nd. mit A. ausgelaugt, wobei das Disemicarbazon zurückblieb. Aus A. u. Essigester Nadeln, F. 238—240°. — *d*-Borneol. Voriges mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. im Rohr 20 Stdn. auf 170—180° erhitzt, mit Dampf dest. Krystalle, F. 203°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +19,8° in A. Phenylcarbammat, F. 138°. — 5-Acetoxycampher. 5-Oxocampher in W. bei 10—15° unter Durchleiten von CO<sub>2</sub> mit 3%ig. Na-Amalgam behandelt, Lsg. ausgeäthert, Prod. mit Acetanhydrid gekocht. Kp.<sub>22</sub> 165—167°. Semicarbazone, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 237—238° (Zers.). — 5-Oxycampher, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Vorigen verseift, Prod. (F. 220—225°) über das Semicarbazon gereinigt, dieses mit HCl hydrolysiert. Aus Bzn. Krystallkörner, F. 210°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +47,4° in A. 100 Teile W. von 15° lösen 3,4 Teile. Semicarbazone, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A. u. Essigester Prismen, F. 222° (Zers.). — Epiborneol, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O. Aus vorigem Semicarbazon mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa wie oben; mit Dampf dest. Aus PAe. Prismen, F. 188°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -3,4° in A. — *d*-Epicycampher. Aus vorigem mit Dichromat in Eg. F. 182°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +45,4° in A. Semicarbazone, F. 235°. — *trans*- $\pi$ -Apocampher-7-carbonsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Aus A-Säure (l. c.) mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus Bzn., F. 72—73°. Semicarbazone, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigester Prismen, F. 235—236° (Zers.). — *trans*- $\pi$ -Oxycampher, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Voriges Semicarbazon in h. A. ziemlich schnell mit Na versetzt, 1 Stde. gekocht, A. mit W.-Dampf entfernt, nach Zusatz von reichlich konz. HCl 1 Stde. gekocht, ausgeäthert, Prod. über das Acetylderiv. gereinigt. Aus Lg. Prismen, F. 233°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>15</sup> = +62,20° in A. 100 Teile W. von 18° lösen 12,5 Teile. Wss. Lsg. riecht schwach campherartig. Semicarbazone, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigester Nadeln, F. 224—225° (Zers.). Acetylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>47</sub> 176°; Semicarbazone, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A. Krystalle, F. 234—235° (Zers.). — *trans*-7-Aldehydo- $\pi$ -apocampher. Vorigen in W. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erwärmt, dann ausgeäthert. Aus PAe. Krystalle, F. 195—196°, ziemlich oxydabel. Disemicarbazone, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus Eg. + W., F. >340°. — *d*- $\pi$ -Borneol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Aus *trans*- $\pi$ -Oxycamphersemicarbazon mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa wie oben; mit Dampf dest. Aus PAe. Prismen, F. 200,5°, borneolartig riechend, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +17,68° in A. —  $\pi$ -Campher. Voriges in Eg. mit Dichromat erwärmt, mit W. gefällt, über das Semicarbazon gereinigt. Krystalle, F. 172—173°, in A. fast opt.-inakt. Semicarbazone, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, aus verd. A. Prismen, F. 214—215° (Zers.). — Darst. der folgenden Verb. analog. — *cis*- $\pi$ -Apocampher-7-carbonsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Aus B-Säure. Aus Bzn. Prismen, F. 74 bis 75°. Semicarbazone, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus CH<sub>2</sub>OH Nadelchen, F. 259—260°. — *cis*- $\pi$ -Oxycampher, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzn. federartige Krystalle, F. 233—234°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>15</sup> = +40,68° in A. 100 Teile W. von 15° lösen 8 Teile. Wss. Lsg. riecht schwach campherartig. Semicarbazone, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigester Prismen, F. 216—217°. Acetylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>22</sub> 160°. Semicarbazone, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Essigester Nadeln, F. 210—211°. — *cis*-7-Aldehydo- $\pi$ -apocampher, aus PAe., F. 205°, oxydabel. Disemicarbazone, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus Eg. + W. krystallin, F. 256°. — *l*- $\pi$ -Borneol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, aus PAe. campherartig riechende Prismen, F. 200,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +16,77° in A. Gemisch mit *d*- $\pi$ -Borneol schmolz auch bei 200—205°. —  $\pi$ -Campher, F. 172—173°, in A. opt.-inakt. Semicarbazone, F. 214—215°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 71—77. 10/1. 1934. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

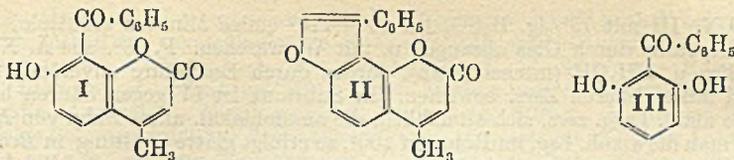
Lydia Monti und F. Bucci, Untersuchungen über Nitrosite und Nitrosate. III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. II. 2171.) Die Zers. des Methylcyclohexennitrosats u. Stilbenpseudonitrosits beim trocknen Erhitzen im indifferenten Gasstrom wird untersucht. — 1-Methylcyclohexen-(1) (Kp. 110—111°) wird durch allmähliches Eintropfen von konz. HNO<sub>3</sub> in ein stark gekühltes Gemisch von Methylcyclohexen mit Amylnitrit u. Eg. in das Nitrosat übergeführt. F. 106—108°. Beim trocknen Erhitzen des Nitrosats im Stick-

stoffstrom unter den in der früheren Mitt. angegebenen Bedingungen (vgl. C. 1931. I. 1093) wird unter den entwickelten Gasen immer  $\text{CO}_2$  in beträchtlicher Menge gefunden; in  $\text{CO}_2$ -Strom wird ein Gemisch von N u. NO festgestellt. Die bei der Zers. des Methylcyclohexennitrosats erhaltenen Resultate sind ganz ähnlich den beim Amylennitrosat beobachteten. — Das Pseudonitrosit des Stilbens wird durch Einleiten von nitrosen Gasen in Stilben unter Eiskühlung erhalten. F. 132°. Beim trocknen Erhitzen des Stilbenpseudonitrosits im  $\text{CO}_2$ -Strom entwickeln sich viel gasförmige Prodd. Der Totalstickstoff beträgt im Mittel 58%, während er für die anderen Nitrosite um 40% liegt. Unter den aus Stilbenpseudonitrosit durch Erhitzen im Stickstoffstrom erhaltenen Gasen finden sich nur Spuren von  $\text{CO}_2$ . Die Verb. neigt dazu, sich durch die bei diesem Prozeß erfolgende intramolekulare Oxydation zu zers., besonders erfolgt dies bei der Kette zwischen den beiden Ringen, so daß Benzaldehyd und Benzoesäure entstehen. — Bei Verss. mit Diphenyldinitroäthan zeigt dies ziemlich große Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen. Bei 3—4 std. trocknen Erhitzen im indifferenten Gasstrom auf 100—150° findet keine Gasentw. statt, sondern nur Sublimation des unveränderten Prod. Erst beim Erhitzen über 240° zers. sich die Verb. zum Teil, wobei sich hauptsächlich NO entwickelt. (Gazz. chim. ital. 63. 708—12. 1933. Rom, Univ.) FIEDLER.

W. Borsche und R. Manteuffel, Über 4,4'-Dihydrazinodiphenylmethan. Als F. dieser Verb. haben BORSCHÉ u. KIENITZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 2335) 71—72°, dagegen FINGER (J. prakt. Chem. [2] 74 [1906]. 155) 139—140° angegeben. Vff. haben die Darst. wiederholt u. gefunden, daß die aus A., dann Bzl. gereinigte Verb. in der Tat bei 141—143° schm. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 144. 10/1. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) LINDENBAUM.

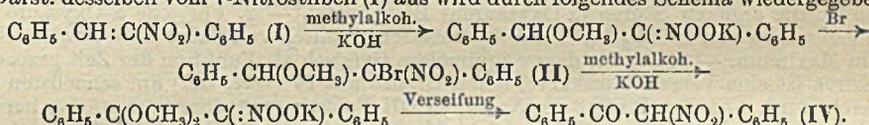
Richard Wegler, Über die scheinbare Isomerie des  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthanol. Das bekannte  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthanol zeigt, nach den verschiedensten Verff. dargestellt, F. 235° (Ia). Damit im Widerspruch steht die Angabe von PATERNÒ u. CHIEFFIE (Gazz. chim. ital. 39. II [1909]. 415), nach welcher derselbe Alkohol, durch Belichten von Benzophenon u. Diphenylmethan dargestellt, F. 216° (Ib) besitzen soll. Vf. hat jedoch festgestellt, daß Ia die allein existierende Form u. Ib nur ein schwer zu trennendes Gemisch mehrerer Verbb. ist. Ein wie l. c. dargestelltes Ib zeigte nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Aceton F. 215—217°. Bei weiterem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsm. stieg der F. sehr langsam bis auf 229° bei der 15. Krystallisation. Dieses Prod. gab mit Ia keine F.-Depression. Ferner erfuhr Ib durch ca. 4-std. Erhitzen in Pyridin auf 135° eine F.-Steigerung auf 236°, u. diese Substanz stimmte völlig mit Ia überein, dessen F. durch gleiche Behandlung mit Pyridin nicht merklich geändert wurde. — Da die Umsetzung von Benzophenon mit KW-stoffen durch Belichtung nie einheitliche Prodd., sondern neben Alkoholen stets wechselnde Mengen von Glykolen u. KW-stoffen ergibt, würde demnach Ib durch  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthylenglykol u.  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan verunreinigt sein. Tatsächlich lieferte ein mit ca. 20% dieser Verbb. absichtlich vermisches Ia ein mit Ib weitgehend übereinstimmendes Prod., welches durch Krystallisation nicht mehr zu trennen war, aber durch Erhitzen in Pyridin reines Ia zurücklieferte. Es wurde gefunden, daß das Glykol bei der Pyridinbehandlung in Benzophenon u. Benzhydrol zerfällt. — Durch Einw. von Na auf Ia entstanden Diphenylmethan, Benzophenon, Benzhydrol, Benzoesäure u. besonders Tetraphenyläthan. — Auch beim  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenyl- $\alpha$ -*p*-tolyläthanol wurde eine derartige scheinbare Isomerie gefunden, aber hier konnte das niedriger schm. „Isomere“ durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Beim Erhitzen in Pyridin zerfällt der Alkohol selbst, wobei Tetraphenyläthan entsteht. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 35—39. 10/1. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Dattatraya Balkrishna Limaye, Synthese von 2-Acyloresorcinen mittels des Nidhonprozesses. I. 2-Benzoyloresorcin. (Vgl. C. 1932. I. 2034.) Durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf 4-Methylumbelliferonbenzoat entsteht Verb. I, wie aus folgenden Tatsachen hervorgeht: Die glatte Angliederung eines Furanringes (Bldg. von II) beweist, daß das Benzoyl in eine der o-Stellen zum OH eingetreten ist. Durch alkal. Hydrolyse der Verb. wurde unter Abspaltung des Acetessigsäurerestes ein neues Dioxybenzophenon erhalten, verschieden vom 4-Benzoyloresorcin (F. 143°), welches bei 6-ständigem Benzoyl zu erwarten wäre. Es liegt folglich das noch fehlende 2-Benzoyloresorcin (III) vor. III kondensiert sich — im Gegensatz zum 4-Benzoyloresorcin — leicht mit Acetessigester in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rückbldg. von I. — Vf. bezeichnet die Rk.-Folge Resorcin  $\rightarrow$  4-Methylumbelliferon  $\rightarrow$  O-Acylderiv.  $\rightarrow$  4-Methyl-8-acylumbelliferon  $\rightarrow$  2-Acyloresorcin als „Nidhonprozeß.“

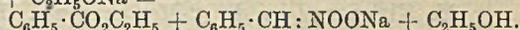


Versuche. 4-Methyl-8-benzoylumbelliferon (I), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. 1 Teil 4-Methylumbelliferonbenzoat (F. 159°) u. 2 Teile AlCl<sub>3</sub> oder 1 Teil 4-Methylumbelliferon, 1 Teil C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. 3 Teile AlCl<sub>3</sub> 1 Stde. auf 160—170° erhitzt, mit W. u. HCl zers., Nd. aus alkal. Lsg. umgefällt. Aus A. Krystalle, F. 210°. Keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>. — Aus den Mutterlaugen eine weitere Verb. von F. 174°. Mit FeCl<sub>3</sub> rotviolett. Ist vielleicht das 6-Benzoylisomere. — 4-Methyl-8-benzoyl-7-[carbathoxymethoxy]-cumarin, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Durch Kochen von I mit je 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa u. Bromessigester in A. Aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 130°. — 4-Methyl-8-benzoyl-7-[carboxymethoxy]-cumarin, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Voriges mit alkoh. KOH erhitzt, mit HCl gefällt. Aus A. Nadeln, F. 203°. — 3-Phenyl-4'-methyl-7',8'-furocumarin (II), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Voriges mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bis zur bedendeten CO<sub>2</sub>-Entw. gekocht, mit W. verd. u. neutralisiert. Aus A., F. 170°. — 2-Benzoyl-resorcin (III), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. I mit ca. 20%ig. wss. NaOH 1 Stde. gekocht, etwas Aceton abdest., mit HCl gefällt. Aus W. wollige Nadeln, F. 135°. Mit FeCl<sub>3</sub> blauschwarz. Mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Dimethyläther, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 99°, Kp. 345°, mit W.-Dampf flüchtig. Dibenzoat, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus A., F. 115°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 12—15. 10/1. 1934. Poona [Indien], „Rasāyana Nidhi“—Kapila shram.) LINDENBAUM.

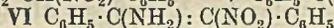
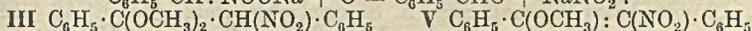
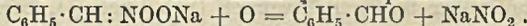
Jakob Meisenheimer und Emil Mahler, Über das 7-Nitrodesoxybenzoin. Die Darst. desselben vom 7-Nitrostilben (I) aus wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Die Bldg. von II vollzieht sich fast quantitativ; man erhält ein Stereoisomerenmisch, welches ohne weiteres verwendbar ist. Weniger glatt verläuft die nächste Stufe, denn neben der HBr-Abspaltung u. CH<sub>3</sub>OK-Addition tritt teilweise Red. ein. Säuert man mit HCl an, so fallen I (durch Red. gebildet) u. V aus, gebildet durch CH<sub>3</sub>OH-Abspaltung aus dem Acetal III. Auch Essigsäure oder CO<sub>2</sub> statt HCl geben keine guten Resultate. Fällt man aber mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so erhält man III mit befriedigender Ausbeute. Die Verseifung von III zum 7-Nitrodesoxybenzoin (IV) gelang nur mit h. starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. IV ist eine ziemlich starke Säure u. sehr reaktionsfähig. — In den Mutterlaugen von III fand sich neben anderen Prodd. etwas VI, welches dem p-Nitroanilin sehr ähnlich ist. Es löst sich wie dieses in konz. HCl, aber auch in Laugen, wohl unter Anlagerung von Alkalihydroxyd; beide Lsgg. sind sehr zersetzlich. — Die von WIELAND u. BLÜMICH (C. 1921. III. 1245) als III beschriebene Verb. von F. 202—203° ist Benziloximdimethylacetal. — Desoxybenzoin wird durch Äthylnitrat in Ggw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa glatt gespalten:



Phenylnitromethan wird durch alkal. KMnO<sub>4</sub> fast quantitativ wie folgt oxydiert:

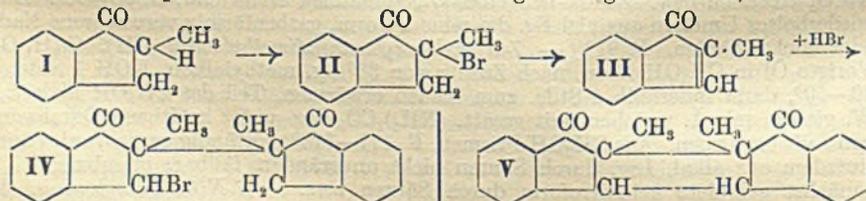


Versuche. 1,2-Diphenyl-1-methoxy-2-brom-2-nitroäthan (II), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr. 13,5 g I mit 50 ccm 15%ig. methylalkoh. KOH bis zur Lsg. schütteln, mit W. verd. u. Bromwasser (aus 4 ccm Br) zufließen lassen, milchigen Nd. in Ä. aufnehmen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trocknen usw. Zähes, hellgelbes Öl, allmählich erstarrend, F. 58—68°. Durch wiederholtes Umlösen aus viel Eg. die reine α-Form, farbenförmig verwachsene Nadeln oder dicke Säulen, F. 91°. — 7-Nitrodesoxybenzoinindimethylacetal (III), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Voriges Öl in CH<sub>3</sub>OH lösen, nach Zusatz von 30%ig. methylalkoh. KOH 1 Stde. auf 30—50°, dann innerhalb 1 Stde. zum Sieden erwärmen, Teil des CH<sub>3</sub>OH abdest., in W. gießen, mit Ä. waschen, mit gesätt. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. unter kräftigem Durchsaugen von Luft erwärmen. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 117—118°, beständig gegen verd. Säuren, trotzdem aus alkal. Lsg. durch Säuren nicht unverändert fallbar; offenbar wird die zunächst gebildete aci-Nitroform durch Säuren zers. — 7-Nitrodesoxybenzoin (IV),

$C_{14}H_{11}O_3N$ . III mit 75<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig.  $H_2SO_4$  bei 100—110° einige Minuten schütteln, nach Erkalten Krystalle durch Glas absaugen u. mit W. waschen. F. 73°, aus Ä. Nadeln, II. in Alkalien u.  $NH_4OH$  (intensiv gelb), daraus durch Essigsäure unverändert fällbar, während Mineralsäuren Zers. bewirken. In Substanz ist IV gegen Säuren beständig. Auch die alkal. Lsgg. zers. sich allmählich, die ammoniakal. unter Bldg. von *Benzamid*. Erhitzt man die alkoh. Lsg. im Rohr auf 100°, so erfolgt glatte Spaltung in *Benzoessäure-ester* u. *Phenylnitromethan*. Oximierung gelang nicht wegen Spaltung in *Benzhydroxamsäure* u. Phenylnitromethan. — *Bromderiv.*,  $C_{14}H_{10}O_3NBr$ . Lsg. in 6<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. KOH mit Bromwasser in geringem Überschuß versetzen. Aus A. Nadelchen, F. 91—91,5°. — *7-Nitro-7'-methoxystilben* (V),  $C_{15}H_{13}O_3N$ . Wie bei der Darst. von III, aber nicht mit  $(NH_4)_2CO_3$ , sondern mit überschüssiger konz. HCl füllen u. stehen lassen. Aus A. schwefelgelbe Nadelchen, F. 87°, unl. in wss. Laugen; addiert Alkoholat u. gibt dann die  $FeCl_3$ -Rk. der aci-Nitroverb. — *7-Nitro-7'-aminostilben* (VI),  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ , gelbe Prismen, F. 157°. — Nebenbei wurde gefunden, daß eine Lsg. von  $NH_2OH$ , HCl in Pyridin energ. oximierend wirkt. Beispiel: *Anthrachinondioxim*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ . Gemisch 8 Stdn. im W.-Bad erhitzen, mit verd.  $H_2SO_4$  füllen, mit W. waschen. Gelbliches Pulver, Zers. 245—250°. Entfernung von etwas Monoxim durch Auskochen mit  $CH_3OH$ . Aus Essigester mkr. weiße Nadelchen. Lsgg. in sehr verd. NaOH u. konz.  $H_2SO_4$  gelb. (Liebigs Ann. Chem. 508. 185—91. 11/1. 1934. Tübingen, Univ.) LINDENBAUM.

**Duquénois**, Über die Bedingungen der Bindung von  $HSbO_2$  durch einige aromatische Monoalkoholmonocarbonsäuren. (Vgl. VOLMAR u. Vt., C. 1933. II. 3114, u. früher.) Vf. hat die zuletzt beschriebenen Unterss. auf *Phenylglykolsäure* (I),  $\beta$ -*Phenyl- $\alpha$ -milchsäure* (II),  $\beta$ -*Phenyl- $\beta$ -milchsäure* (III) u. *Benzilsäure* (IV) ausgedehnt u. folgende, den früheren analoge Resultate erhalten: 1. Während III ( $\beta$ -Oxysäure) keine  $HSbO_2$  bindet, bilden die anderen Säuren ( $\alpha$ -Oxysäuren) Brechmittel. — 2. Für jede  $\alpha$ -Oxysäure ist die Bindung von  $HSbO_2$  bei einem äquimolaren Gemisch von Säure u. neutralem Salz ein Maximum. — 3. Die für dieses äquimolare Gemisch als Funktion der Zeit gezogene Kurve ist eine Veresterungskurve, deren Grenze mit IV (tert. OH) am schnellsten erreicht wird. — 4. Der Einfluß der Natur der OH-Funktion tritt hier noch stärker hervor als in der aliph. Reihe. Unter gleichen Bedingungen bindet I 2,5-mal, II 4-mal, IV 7-mal mehr  $HSbO_2$  als Milchsäure. — Aus I:  $CO_2K \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot Sb(OH) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ ,  $H_2O$ , weiß, amorph, Zers. beim Erhitzen, l. in W. (schwache Hydrolyse), Alkoholen, Aceton, unl. in Ä., PAe., KW-stoffen. Na-Verb. vgl. C. 1933. II. 2125. — Aus II: 1.  $CO_2Na \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot Sb(OH) \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , weiße Nadeln, F. 257°, nicht oxydabel u. in Lsg. nicht hydrolysiert. 2.  $CO_2K \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot Sb(OH) \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , F. 231°, sonst wie voriges. — Aus IV: 1.  $CO_2Na \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Sb(OH) \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ ,  $H_2O$ , mikrokristallin, bei 100° wasserfrei, Zers. 235°, l. in W. (schwache Hydrolyse), Ä., unl. in Ä. 2. *K-Verb.*, analog, aber mit 2  $H_2O$ . 3.  $CO_2NH_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Sb(OH) \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ ; verliert bei 135°  $H_2O$  unter Bldg. des Anhydrids; ab 140° Zers. unter Bräunung u.  $NH_3$ -Verlust. — II bildet die am besten kristallisierten u. beständigsten Brechmittel, vergleichbar denen der Weinsäure. Ihre Lsg. gibt mit  $H_2S$  orangene Färbung, aber keinen Nd. von  $Sb_2S_3$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 1335—36. 1933.) LINDENBAUM.

**N. Kishner**, Über das 2-Methylindon-1. Die Abspaltung von HBr mit Pyridin aus dem durch Bromierung von I erhaltenen II liefert 33—37% III. Die Bldg. des letzteren ist schon früher beobachtet worden (vgl. Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 46 [1914]. 1409). III polymerisiert sich leicht unter dem Einfluß von Alkali, beim Erhitzen u. längerem Stehen. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert *Phthalsäure*. Bei der Einw. von HBr entsteht eine Verb.  $C_{20}H_{17}O_2Br$  (IV), deren Bldg. in Analogie zu der Umsetzung der  $\alpha$ -*Alkyl- $\beta$ -phenylindone* (REMO DE FAXI u. PIRRONE, C. 1930. II. 395) formuliert wird. Alkalien spalten aus IV KBr ab unter Bldg. einer gesätt. Verb., deren Konst.



zu V angegeben wird. Im Gegensatz zu II u. III geben weder IV noch V beim Erhitzen mit alkoh. Alkali im zugeschmolzenen Rohr auf 100° eine Blaufärbung.

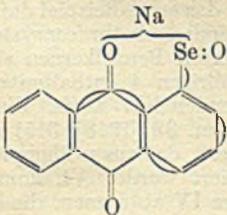
Versuche. 2-Methylindon-1,  $C_{10}H_8O$  (III). F. 47—47,5°, aus PAc., Kp. 99 bis 100° (der Dampf ist gelb gefärbt). Durch Kochen von Brommethylhydrindon (II) mit Pyridin, Ansäuern u. W.-Dampfdest. Beginnt bei 240° zu sieden, der Kp. steigt aber infolge Polymerisation auf 350°. Die Polymerisation scheint von einer Autoxydation begleitet zu sein. p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{13}N_3O_2$ , F. 195—197°. p-Bromphenylhydrazon,  $C_{16}H_{13}N_3Br$ , F. 121—122°. — Bromid IV,  $C_{20}H_{17}O_2Br$ . Aus III u. HBr in Eg. Die Krystalle, F. 170—171°, sind dimorph. Daraus durch Kochen mit alkoh. NaOH V,  $C_{20}H_{16}O_2$ , F. 197—198° aus Bzl. Gibt beim Erwärmen mit HBr in Eg. auf 100° IV; reagiert nicht mit  $Br_2$  oder Phenylhydrazin. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3 (65). 201—07. 1933.)

BERSIN.

Léon Enderlin, *Untersuchungen über die Chemie der Rubene: Über einen farblosen, violett fluoreszierenden Kohlenwasserstoff, welcher sich vom Diphenylditolylruben ableitet.* (Vgl. DUFRAISSE u. CHOVIN, C. 1934. I. 696 u. früher.) Nachdem Vf. schon früher (C. 1932. I. 1901) gezeigt hat, daß ein Parallelismus zwischen den verschiedenen Rubenen, besonders zwischen dem 1,3,1',3'-Tetraphenylruben (Rubren) u. dem 1,1'-Di-p-tolyl-3,3'-diphenylruben (Dimethylrubren), besteht, ist es ihm weiter gelungen, in der Di-p-tolyldiphenylrubenreihe einen KW-stoff  $C_{44}H_{30}$  zu erhalten, welcher dem KW-stoff  $C_{42}H_{26}$  in der Tetraphenylrubenreihe entspricht (vgl. DUFRAISSE u. Vf., C. 1932. I. 1901).  $C_{44}H_{30}$  bildet sich erstens aus dem Di-p-tolyldiphenylrubenmonoxyd (l. c.) durch Schütteln einer Bzl.-Lsg. mit 90%ig.  $H_2SO_4$  in der Kälte oder durch Kochen mit Eg., zweitens aus dem Dioxidihydrodi-p-tolyldiphenylruben,  $C_{44}H_{32}O_2$ , durch Kochen mit Eg. oder Einw. eines anderen dehydratisierenden Mittels. Bzgl. letzterer Rk. vgl. die l. c. angegebenen Formeln, in denen 2  $C_6H_5$  durch 2 p-Tolyl zu ersetzen sind. — Theoret. sind mehrere isomere Formen möglich. Erstens können die OH-Gruppen in der Verb.  $C_{44}H_{32}O_2$  verschiedene Stellen bzgl. der Phenyle u. Tolylye einnehmen, u. daher kann der zum Ringschluß erforderliche H entweder den Phenylen oder den Tolylen entnommen werden. Zweitens ist Stereoisomerie denkbar, indem das gebildete Naphthacenderiv. die beiden Aryle, welche nicht an der Rk. teilgenommen haben, auf derselben oder auf verschiedenen Seiten der Ringebene tragen kann. In Wirklichkeit wurde meist nur ein farblosler KW-stoff erhalten, bisweilen aber auch sehr wenig eines gelben Prod. Vielleicht handelt es sich um ein Stereoisomeres, denn auch bei der Dehydratisierung des Dioxidihydrotetraphenylrubens tritt ein gelbes Nebenprod. auf, u. hier ist nur Stereoisomerie denkbar. —  $C_{44}H_{30}$  ist weiß, swl., krystallisiert mit Lösungsm., welches im Vakuum bei 200° entfernt wird, u. zeigt dann F. (bloc) 375°. Seine Lsgg. fluorescieren violett, auch noch bei millionenfacher Verdünnung. — Das gelbe Prod. fluoresciert in Bzl. grün, krystallisiert auch mit Lösungsm. u. zeigt daher 2 FF., endgültig 350°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 1332—34. 1933.)

LINDENBAUM.

Otto Behaghel und Wilhelm Müller, *Zur Kenntnis von Arylselenhalogeniden. IV. Über  $\alpha$ -Anthrachinonylselenhalogenide und die  $\alpha$ -Anthrachinonylselenensäure.* (III. vgl. C. 1933. II. 696.) Früher (II. Mitt.) wurde beobachtet, daß die Nitrophenylselenhalogenide mit Lauge intensive Färbungen geben, u. vermutet, daß ungesätt. Gruppen in geeigneter Stellung zum Se hierbei eine Rolle spielen. Die Färbungen wurden den Salzen der Nitrophenylselenensäuren zugeschrieben. Diese Annahme konnte jetzt durch Isolierung einer Selenensäure in der Anthrachinonreihe als richtig erwiesen werden. Ausgehend vom bekannten Di- $\alpha$ -anthrachinonyldiselenid (D. R. P. 264941), haben Vf.  $\alpha$ -Anthrachinonylselenbromid (I) u. -chlorid (II) dargestellt. Das entsprechende Tribromid wurde nicht erhalten, wohl aber das Trichlorid, welches leicht in II überführbar ist u. durch W. oder schneller Lauge zur Seleninsäure hydrolysiert wird. I u. II liefern mit Zn-Staub in indifferenten Lösungsmm. das Diselenid. Weitere Umsetzungen zeigen, daß I u. II in ihrer Rk.-Fähigkeit den Selenhalogeniden der Benzolreihe ähneln, aber reaktionsträger sind als die entsprechenden S-Verbb. So gelang es nicht, das Halogen mittels  $CH_3ONa$  glatt gegen  $OCH_3$  auszutauschen, wie in der S-Reihe (FRIES, Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 2966), u. dann durch Verseifung zur  $\alpha$ -Anthrachinonylselenensäure zu gelangen. Diese wurde aber schließlich aus I oder II mit Ag-Acetat in  $CH_3OH$  glatt erhalten. Sie ist recht

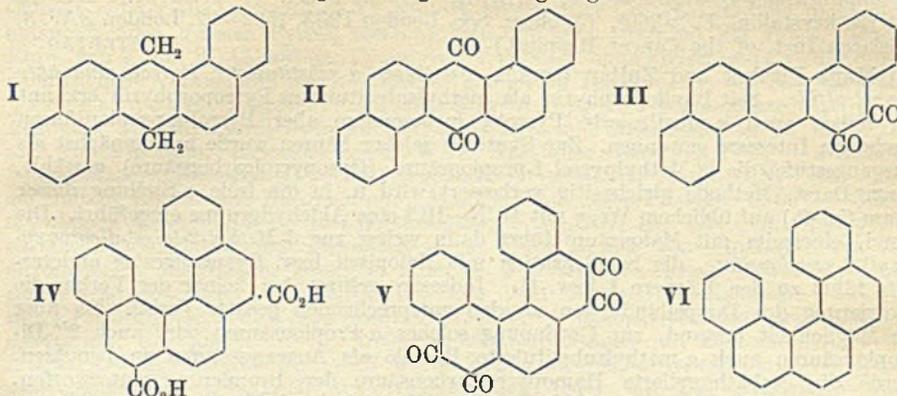


beständig u. löst sich in NaOH zu einem tief blauen Salz mit offenbar merichinoidem Anion (nebenst. Formel). Die Salze sind aber weitgehend hydrolyt. gespalten, u. die freie Säure kann aus ihnen nicht mehr rein regeneriert werden.

Versuche.  $\alpha$ -Anthrachinonylselenbromid (I),  $C_{14}H_7O_2BrSe$ . Durch 3-std. Kochen von 5 g Diselenid mit 0,5 cem Br in Chlf. Aus  $CCl_4$  oder Eg. rotbraune Nadeln, F. unscharf  $217^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. grün. —  $\alpha$ -Anthrachinonylselen-trichlorid,  $C_{14}H_7O_2Cl_3Se$ . Aus dem Diselenid in Eg. mit Cl oder  $SO_2Cl_2$ . Aus Chlf. + Eg. Nadeln, beim Erhitzen braun, F.  $203^\circ$ , an der Luft zersetzlich. —  $\alpha$ -Anthrachinonylselenchlorid (II),  $C_{14}H_7O_2ClSe$ . 1. Aus dem Diselenid mit der berechneten Menge Cl. 2. Besser voriges in Chlf. mit Aceton erwärmen u. einengen. Braunrote Krystalle, F.  $220^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. rot. —  $\alpha$ -Anthrachinonyl-[4-(dimethylamino)-phenyl]-selenid,  $C_{20}H_{17}O_2NSe$ . Aus I u. Dimethylanilin in sd. Ä. Aus Eg. braunrote Nadeln, F.  $>270^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. grün. Mit HCl rote Verb. —  $\alpha$ -Anthrachinonylphenylselenid,  $C_{20}H_{12}O_2Se$ . Aus I u. 1 Mol.  $C_6H_5MgBr$  in sd. Ä. Aus Eg. gelborangene Nadeln, F.  $178^\circ$ . —  $\alpha$ -Anthrachinonylselenensäure,  $C_{14}H_9O_3Se$ . I oder II mit überschüssigem Ag-Acetat in  $CH_3OH$  bis zur beendeten Rk. kochen u. h. filtrieren. Himbeerrote Nadeln, F.  $>250^\circ$ . Liefert durch Oxydation die Seleninsäure. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 105—08. 10/1. 1934. Gießen, Univ.) LB.

J. W. Cook, *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. XII. Die Orientierung von Derivaten des 1,2-Benzanthracens, mit Bemerkungen über die Darstellung einiger neuer Homologen und über die Isolierung von 3,4,5,6-Dibenzphenanthren.* (XI. vgl. C. 1934. I. 218.) Methoden zur Konst.-Ermittlung von 1,2-Benzanthracenderiv. werden in steigendem Maße notwendig. Das bei 5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen (C. 1932. I. 64) benutzte Verf. wird deshalb auf weitere Verb. angewandt. 6,7-Dimethyl- u. 6,7-Cyclopenteno-1,2-benzanthracin liefern durch Oxydation eine Anthrachinon-tetracarbonsäure, die sowohl von der 1,2,5,6-, als auch von der 1,2,7,8-Tetracarbonsäure abweicht. 6,7-Dimethyl-1,2-benzanthracen (C. 1932. II. 2465) u. 6,7-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen (C. 1932. I. 64) sind also richtig formuliert. Beide KW-stoffe wirken krebserregend, wenn auch schwächer als das 5,6-Cyclopentenoderiv. — Die Tetracarbonsäuren schm. sehr hoch u. wurden zu Vergleichszwecken in die Tetramethylester übergeführt. — 4-Methyl-1,2-benzanthracen ist von FIESER u. PETERS (C. 1932. II. 2820) bei der Pyrolyse von 1-Benzoyl-2,3-dimethylnaphthalin erhalten worden (F.  $107^\circ$ , Pikrat, F.  $119$ — $120^\circ$ ). Vf. fand nun, daß der reine KW-stoff bei  $124,5$ — $125,5^\circ$ , das Pikrat bei  $149$ — $150^\circ$  schm.; man erhält nur durch Krystallisation der Pikrate aus Bzl. reine Prodd.; A. ist als Lösungsm. unbrauchbar. — Pyrolyse von 1- $\alpha$ - (oder  $\beta$ )-Naphthoyl-2,3-dimethylnaphthalin liefert ein KW-stoffgemisch, aus dem 4-Methyl-1,2,5,6-dibenzanthracen isoliert werden konnte. Dieser KW-stoff entsteht durch eine molekulare Umlagerung (vgl. C. 1931. I. 3117). — Die Annahme, daß die gelbe Farbe der durch Pyrolyse von Deriv. des 1-Benzoyl-2-methylnaphthalins gewonnenen KW-stoffe auf Verunreinigung mit Deriv. des 2,3-Benzanthracens zurückzuführen ist (C. 1932. I. 2465), wurde durch Isolierung von 2,3-Benzanthracen aus den Pyrolyseprodd. des 1-Benzoyl-2,3-dimethylnaphthalins bestätigt. — 1-p-Toluyll-2-methylnaphthalin u. 1- $\beta$ -Naphthoyl-2,6-dimethylnaphthalin gaben bei der Oxydation mit wss.  $H_2SeO_3$  bei  $240^\circ$  (C. 1932. II. 705) amorphe saure Prodd.; 1- $\alpha$ -Naphthoyl-2,6-dimethylnaphthalin lieferte eine nichtsäure Verb., wahrscheinlich 1- $\alpha$ -Naphthoyl-6-methylnaphthaldehyd-(2); das Verf. ist also nicht als Zugang zu Carbonsäuren des 1,2-Benzanthracens u. 1,2,5,6-Dibenzanthracens anzusehen. — Der Verlust der carcinogenen Wrkg. bei der Red. von 1,2,5,6-Dibenzanthracen zum Oktahydroderiv. (C. 1931. I. 3118) regte die Unters. weniger stark reduzierter Verb. an. Das 9,10-Dihydroderiv. (I) zeigt noch eine geringe Wrkg.; diese wird also durch die Dihydrierung nur verringert, aber nicht zerstört. I gibt bei der Oxydation neben dem Anthrachinon II beträchtliche Mengen eines o-Chinons III, das auch bei der  $CrO_3$ -Oxydation von 1,2,5,6-Dibenzanthracen in sehr geringer Menge auftritt. Die Bldg. von III ist das erste Beispiel dafür, daß ein Phenanthrensystem vor einem gleichzeitig anwesenden Anthracensystem oxydiert wird. — Von den 15 KW-stoffen mit 5 kondensierten Benzolkernen sind bisher 11 auf krebserregende Wrkg. geprüft worden. Die übrigen 4 enthalten das System des 3,4-Benzphenanthrens, des einfachsten krebserregenden KW-stoffs. Einen dieser KW-stoffe haben WEITZENBÖCK u. KLINGER (Mh. Chem. 39 [1918]. 315) aus Mutterlaugen von der Darst. des 1,2,5,6-Dibenzanthracens isoliert, das aus p-Phenylen-diessigsäure u. o-Nitrobenzaldehyd nach PSCHORR synthetisiert wurde. Vf. konnte aus dem intermediär erhaltenen Carbonsäuregemisch die Säure IV abtrennen, die bei der Oxydation das Dichinon V, bei der  $CO_2$ -Abspaltung den KW-stoff VI liefert. Der

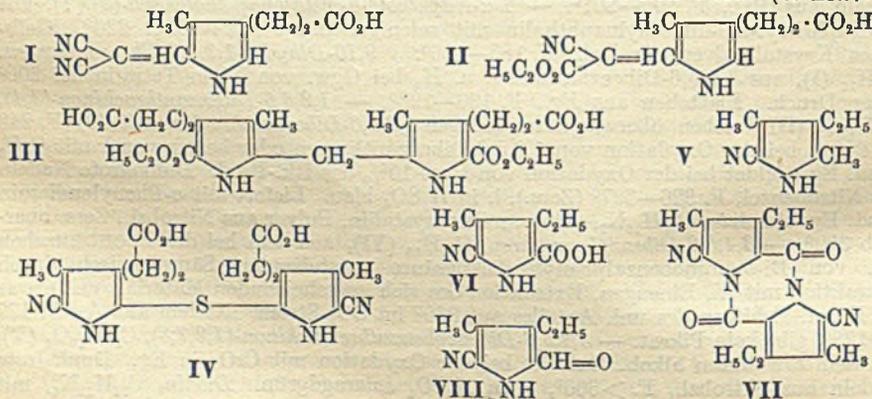
KW-stoff VI gibt bei der Oxydation nicht das Dichinon V, sondern ein Gemisch von Monochinonen. Seine carcinogene Wrkg. ist sehr gering.



Versuche. Oxydation der Benzantrachinonderivv. zu Anthrachinonpoly-carbonsäuren u. Überführung der Ag-Salze in die Methyl ester wie C. 1932. I. 64 angegeben. Die Ester sind meist gelbliche mikrokristalline Pulver. *1,2-Dicarbonyl-2,3-dimethylester*,  $C_{18}H_{12}O_6$ , gelbliche Nadeln aus Äthylacetat, F. 208°. *1,2,3-Tricarbonyl-2,3-dimethylester*,  $C_{20}H_{14}O_8$ , F. 184—185° aus Bzl.-Cyclohexan. *1,2,5-Tricarbonyl-2,3-dimethylester*, F. 212—213° aus Bzl. *1,2,6-Tricarbonyl-2,3-dimethylester*, F. 233,5—234,5° aus Xylol. *1,2,7-Tricarbonyl-2,3-dimethylester*, F. 204—204,5° aus Chlf.-A. *1,2,6,7-Tetracarboxyl-2,3-dimethylester*,  $C_{22}H_{16}O_{10}$ , F. 193—194°. *1,2,7,8-Tetracarboxyl-2,3-dimethylester*, F. 237—239°. — *4-Methyl-1,2-benzanthracen*, neben etwas *2,3-Benzanthracen* (orange Tafeln aus Xylol, F. 335°) beim Erhitzen von 1-Benzoyl-2,3-dimethylnaphthalin auf 415°. Über das Pikrat Nadeln aus A., F. 124,5—125,5°. *Pikrat*,  $C_{19}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$ , F. 149—150° aus Bzl. Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. liefert *4-Methyl-1,2-benzanthrachinon*, F. 168—169°. Beim Vers., das Chinon in Anthrachinon-1,2,4-tricarbonyl-2,3-dimethylester überzuführen, entstand ein sehr unreines Prod. — *5-Keto-5,6,7,8-tetrahydro-1,2-benzanthracen*, aus  $\gamma$ -[3-Phenanthryl]-buttersäure u.  $SnCl_4$  bei 100°. Krystalle aus Bzl.-A. Daraus durch Umsetzung mit  $CH_3 \cdot MgJ$  in Ä. u. Erhitzen des entstandenen Carbinols mit Se auf 300—320° *5-Methyl-1,2-benzanthracen*,  $C_{19}H_{14}$ , Blättchen aus A., F. 157,5—158,5°; *Pikrat*,  $C_{19}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$ , dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 163—163,5°. Durch Oxydation mit  $CrO_3$  u. Eg. *5-Methyl-1,2-benzanthrachinon*,  $C_{19}H_{12}O_2$ , orangefelbe Nadeln aus Eg., F. 173,5—174,5°. — *1- $\alpha$ -Naphthoyl-2,3-dimethylnaphthalin*,  $C_{25}H_{18}O$ , aus  $\alpha$ -Naphthoylchlorid, 2,3-Dimethylnaphthalin u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Gelbliches Krystallpulver aus Bzl., F. 191°. *1- $\beta$ -Naphthoyl-2,3-dimethylnaphthalin*, analog mit  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot COCl$ , Krystallpulver aus Eg., F. 129 bis 130°. — *4-Methyl-1,2,5,6-dibenzanthracen*,  $C_{23}H_{16}$ , aus den beiden Ketonen beim Erhitzen auf 445°. Nadeln aus Bzl., F. 184—185°. *Dipikrat*,  $C_{23}H_{16} + 2 C_6H_3O_7N_3$ , rote Nadeln aus Bzl., F. 200—201°. — *1- $\alpha$ -Naphthoyl-6-methylnaphthaldehyd-(2)* (?), aus 1- $\alpha$ -Naphthoyl-2,6-dimethylnaphthalin mit seleniger Säure u. W. bei 220°. Gelbliches Krystallpulver aus Bzl., F. 185—186°. *9,10-Dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracen*,  $C_{22}H_{16}$  (I), aus 1,2,5,6-Dibenzanthracen u.  $H_2$  bei Ggw. von Ni in Tetralin bei 205° unter Druck. Blättchen aus Eg., F. 196—198°. — *1,2,5,6-Dibenzanthrachinon-(3,4)*,  $C_{22}H_{12}O_2$  (III), neben überwiegenden Mengen *1,2,5,6-Dibenzanthrachinon-(9,10)* (F. 248 bis 250°), bei der Oxydation von 1,2,5,6-Dibenzanthracen oder besser von I mit  $CrO_3$  in sd. Eg.; bildet bei der Oxydation von I ca. 10% des Rk.-Prod. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 326—327° (Zers.), l. in  $H_2SO_4$  blau. Liefert mit o-Phenylendiamin in sd. Eg. ein *Azin*,  $C_{23}H_{16}N_2$ , gelbes, mikrokristallin. Pulver aus Nitrobenzol, Zers. oberhalb 300°. — *3,4,5,6-Dibenzphenanthren*,  $C_{22}H_{14}$  (VI), aus dem bei der PSCHORR'schen Rk. von Di-o-aminobenzalphenylendiessigsäure entstehenden Säuregemisch durch Extraktion mit A., Einengen, Extraktion des sich ausscheidenden Materials mit etwas sd. Eg. u. Erhitzen des unl. Anteiles auf 380° im  $CO_2$ -Strom. Nadeln aus A., F. 177 bis 178°, gibt kein Pikrat. — *3,4,5,6-Dibenzphenanthrendichinon-(1,2,7,8)*,  $C_{22}H_{10}O_4$  (V), aus dem erwähnten alkoh. Extrakt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. >360°, l. in  $H_2SO_4$  smaragdgrün. *Diazin*,  $C_{34}H_{18}N_4$ , mit

o-Phenylendiamin, gelbe, mkr. Nadeln, F.  $> 360^\circ$ , l. in  $H_2SO_4$  fuchsinrot. — 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon-4,8-dicarbonsäure,  $C_{24}H_{12}O_6$ , entsteht neben V. Wird beim Kochen mit Eg. krystallin., F.  $> 360^\circ$ . (J. chem. Soc. London 1933. 1592—97. London S.W. 3, Research Inst. of the Cancer Hospital.) OSTERTAG.

**Hans Fischer** und **Zoltán Csukás**, *Synthesen  $\alpha$ -substituierter Pyrrole und über Pyrrolsulfide*. Seit Phylloporphyrin als methylsubstituiertes Pyrroporphyrin erkannt ist, haben auch  $\alpha$ -substituierte Pyrrole, insbesondere aber Pyrrol- $\alpha$ -propionsäuren wieder an Interesse gewonnen. Zur Synthese solcher Säuren wurde nun zunächst als Ausgangsstufe die 3-Methylpyrrol-4-propionsäure (Opsopyrrolcarbonsäure) gewählt, deren Darst.-Methode gleichzeitig verbessert wird u. in die freie  $\alpha$ -Stellung dieser Säure (in -2-) auf üblichem Wege mit HCN—HCl eine Aldehydgruppe eingeführt. Die Kond. einerseits mit Malonsäure führt dann weiter zur 3-Methyl-2-( $\omega$ , $\omega'$ -dicarboxyvinyl)-4-propionsäure, die Kondensation mit Malonitril bzw. Cyanessigester andererseits führt zu den Körpern I bzw. II. Indessen gelingt bei keiner der Verb. die Hydrierung der Doppelbindungen zu den entsprechenden gesätt. Verb. Da aber die Möglichkeit bestand, zur Gewinnung solcher  $\alpha$ -Propionsäuren oder auch 2'-Di-propionsäuren auch  $\alpha$ -methylsubstituierte Pyrrole als Ausgangsstufen zu benutzen, wurde die carbäthoxylierte Hämopyrrolcarbonsäure der Bromierung unterworfen. Nach FISCHER u. NEBER (C. 1933. I. 1129) sollte sich durch Umsetzung des  $\alpha$ -Brommethylkörpers mit Natriummalonester dann über die entsprechende, immer unbeständige  $\alpha$ -Malonsäure, auf diese Weise die Synthese erzwingen lassen. Statt dessen entstand jedoch aus dem sehr labilen Bromkörper die symm. 3,3'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy-pyrromethan-dipropionsäure (III). In diesem Zusammenhang wurde auch die 3-Brom-5-brommethyl-2-carbäthoxypyrrol-4-propionsäure mit Malonester umgesetzt u. hier der 3-Brom-2-carbäthoxypyrrol-4-propionsäure-5-methylmalonsäureäthylester erhalten. Nunmehr wurde zur Darst. der 3-Methylpyrrol-2,3-dipropionsäure der Weg über den 3-Methylpyrrol-4-propionsäure-2- $\alpha$ -ketopropionsäureäthylester eingeschlagen, der aus Opsopyrrolcarbonsäure nach der Methode von FISCHER-ZERWECK (Ber. dtsh. chem. Ges. 55 [1922]. 1942) durch Anwendung von Cyanessigester zugänglich ist. Hier gelingt jedoch wiederum nicht die Red. der Ketogruppe. Dagegen wird bei energ. Behandlung mit Alkalien unter Decarboxylierung die 3-Methyl-2-acetylpyrrol-4-propionsäure erzeugt, deren Synthese auch direkt durch Einw. von Acetonitril auf Opsopyrrolcarbonsäure gelingt. — Aus dem neu gewonnenen Oxim des Opsopyrrolcarbonsäure- $\alpha$ -aldehyds werden ferner einige weitere Umwandlungen beschrieben. So führt die Einw. von Acetanhydrid zur 3-Methyl-5-acetyl-2-cyanpyrrol-4-propionsäure, die Einw. von Thionylchlorid aber zu zwei verschiedenen Körpern, deren einer sich als Bis-(4-methyl-5-cyanpyrrol-3-propionsäure-2)-sulfid (IV) u. deren anderer sich als 2-Chlor-4-methyl-5-cyanpyrrol-3-propionsäure erwies. Letzterer ist auch wieder direkt durch Chlorierung des Oxims u. darauffolgende Wassorentziehung erhalten worden. Im Anschluß hieran sind folgende Sulfide sowie Cyanpyrrole dargestellt worden: Bis-(2,4-dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3)-sulfid, Bis-(5-methyl-3-äthyl-4-acetyl-2)-sulfid (XII), Bis-(4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure-2)-sulfid, 2,4-Dimethyl-5-cyanpyrrol-3-propionsäure u. das 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-cyanpyrrol (V), welch letzteres in schlechterer Ausbeute schon früher erhalten wurde (C. 1927. I.

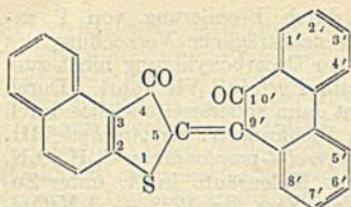


2430). Durch Einw. von 3 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf das durch Bromierung von V zugängliche  $\alpha$ -Monobrommethylderiv. wird dann durch nachträgliche Verkoehung des Chlorbromderiv. die Carbonsäure VI gebildet, die bei der Decarboxylierung nicht zum entsprechenden  $\alpha$ -freien Pyrrol, sondern vielmehr zum *Pyrrokoll* VII führt. Durch Einw. von 2 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf das Cyanpyrrol V entsteht dann andererseits wieder durch nachträgliche Verkoehung des intermediär gebildeten Dichlorderiv. der *Aldehyd* VIII.

Versuche. *3-Methyl-2-(\omega,\omega'-dicarboxyvinyl)-pyrrol-4-propionsäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , aus dem 3-Methylpyrrol-4-propionsäure-2-aldehyd mit Malonsäure in A. unter Zusatz von Piperidin. Krystalle aus A.-W. in Krystallen, Zers. bei  $173^\circ$ . — *3-Methyl-2-(\omega,\omega'-dicarbomethoxyvinyl)-pyrrol-4-propionsäuremethylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ , aus vorgenanntem Körper mit Diazomethan. Aus Methanol gelbe Prismen, F.  $80^\circ$ . — *3-Methyl-2-(\omega,\omega'-dicyanvinyl)-pyrrol-4-propionsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  (I), aus dem Opsopyrrolcarbonsäure-2-aldehyd mit Malonitril in A. unter Zusatz von Piperidin; aus Eg. citronengelbe Pyramiden, Zers. bei  $251^\circ$ . — *3-Methyl-2-(\omega-cyan-\omega'-carbäthoxyvinyl)-pyrrol-4-propionsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$  (II), aus dem Opsopyrrolcarbonsäure-2-aldehyd mit Cyanessigeste analog wie oben. Zers.  $176^\circ$ . — *Opsopyrrolcarbonsäure-2-aldehyd-methylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , aus der freien Aldehydcarbonsäure mit Diazomethan; weiße Nadeln aus Lg.-P.Ae., F.  $77^\circ$ . — *3-Methyl-2-(\omega,\omega'-dicarbäthoxyvinyl)-pyrrol-4-propionsäuremethylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ , aus vorgenanntem Ester mit Malonsäurediäthylester wie oben; aus A.-W. citronengelbe Nadeln vom F.  $89^\circ$ . — *3,3'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxyppyromethan-4,4'-dipropionsäure*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2$  (III), entsteht bei der Bromierung der 2,3-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-4-propionsäure mit Br in  $\text{HCOOH}$  u. umkrystallisiert aus Pyridin-W. Lange, seidenglänzende Nadelchen, F.  $277^\circ$ . — *3-Brom-2-carbäthoxyppyrol-4-propionsäure-5-methylmalonsäurediäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{NBr}$ , aus dem entsprechenden (unstabilen) 5-Brommethylderiv. mit Na-Malonester in Pyridin. Weiße Nadelchen, F.  $127^\circ$ . — *3-Methylpyrrol-4-propionsäure-2-(\alpha-ketopropionsäure-äthylester)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ , durch Umsetzung der Opsopyrrolcarbonsäure mit Cyanessigeste u. Salzsäure in Chlf.-Ä. Aus A. feine, weiße Nadelchen, F.  $164^\circ$ . *Imin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , F.  $189^\circ$ . — *3-Methyl-2-acetylpyrrol-4-propionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , wird analog wie die vorige Verb. mit Acetonitril statt Cyanessigeste erhalten. Aus A. große Prismen, F.  $178^\circ$ . — *Opsopyrrolcarbonsäure-2-aldoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus A. rosagofarbte, harte Krystalle vom F.  $185^\circ$ . — *3-Methyl-5-acetyl-2-cyanpyrrol-4-propionsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus dem Oxim mit Acetanhydrid; wetzsteinförmige Prismen aus A., F.  $144^\circ$ . — *Einw.-Prodd. von Thionylchlorid auf Opsopyrrolcarbonsäure-\alpha-aldoxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (IV), aus Eg. feine Nadeln, Zers. bei  $249^\circ$ ;  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  (X), aus  $30\%$  ig. Eg., F.  $170^\circ$ . — *Bis-(4-methyl-5-cyanpyrrol-3-propionsäureäthylester-2)-sulfid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ , aus IV mit absol. äthylalkoh. HCl. Weiße Krystalle, F.  $120^\circ$ . — *2-Brom-4-methylpyrrol-5-aldoxim-3-propionsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ , aus dem Oxim durch Bromierung, aus HBr-Eg., F.  $188^\circ$ . — *2-Chlor-4-methylpyrrol-5-aldoxim-3-propionsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , aus dem Oxim u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Ä.; aus Eg. büschelförmig angeordnete Nadeln, Zers. bei  $175^\circ$ . — *Bis-(2,4-dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3)-sulfid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus dem 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol mit Schwefelchlorid; weiße Nadeln aus Eg. vom F.  $252^\circ$ . — *Bis-(4-methyl-5-carbäthoxyppyrol-3-propionsäure-2)-sulfid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ , aus der 4-Methyl-5-carbäthoxyppyrol-3-propionsäure mit  $\text{SCl}_2$  in Ä. unter Kühlung. Aus A., F.  $217^\circ$ . — *Bis-(5-methyl-3-äthyl-4-acetylpyrrol-2)-sulfid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , aus A.-W. Nadelchen, F.  $219^\circ$ . — *2,4-Dimethylpyrrol-3-propionsäure-5-aldoxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ ; aus A.-W., F.  $187^\circ$ ; *Cu-Komplexsalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cu}$ , Zers.  $256^\circ$ . — *2,4-Dimethyl-5-cyanpyrrol-3-propionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus dem Oxim mit Acetanhydrid. Weiße, rhomb. Tafeln aus W., F.  $153^\circ$ . — *3-Methyl-5-brom-methyl-4-äthyl-2-cyanpyrrol*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}_2$ , aus dem entsprechenden Cyanpyrrol mit Brom in Eg. — *3-Methyl-4-äthyl-2-cyanpyrrol-5-carbonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (VI), aus dem Bromkörper mit 3  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Ä. u. Verkoehen mit W. Aus Eg., Zers. bei  $228^\circ$ . — *3-Methyl-4-äthyl-2-cyanpyrrol-5-aldehyd*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$  (VIII), analog wie vorher mit 2 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ; schwach grünelbte Prismen, F.  $143^\circ$ . — *Pyrrokoll*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$  (VII), aus der Carbonsäure beim Erhitzen auf höhere Temp.; aus Pyridin kurze Prismen. (Liebig's Ann. Chem. 508. 167—84. 11/1. 1934.)

ORTH.

**Paresh Chandra Dutta**, *Untersuchungen über indigoide Farbstoffe*. IV. 2,1-Naphthothiophenphenanthrenindigos. (III. vgl. C. 1933. II. 2821.) In direkter Fortsetzung früherer Unterss. (II. Mitt.) hat Vf., ausgehend vom 2,1-Naphthoxythiophen, Farbstoffe vom nachst. Typus dargestellt. Dieselben sind allgemein kräftiger im Ton als die isomeren 1,2-Naphthothiophenphenanthrenindigos; sie liefern auch



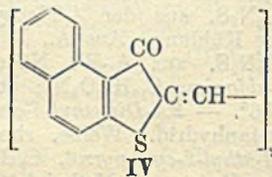
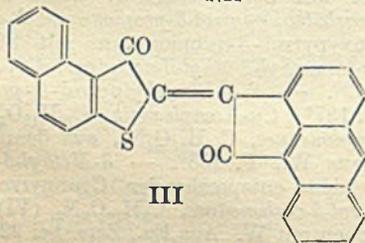
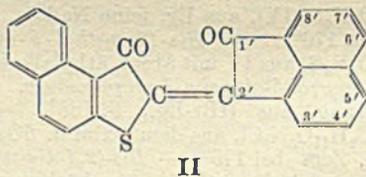
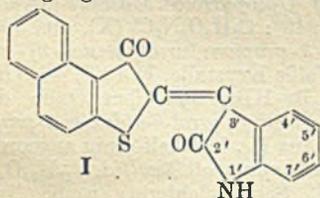
viel dunklere Töne als die Thionaphthenphenanthrenindigos (I. Mitt.). Sie geben gelbe oder gelblichbraune Hydrosulfitküpen, aus denen sie durch Luft wieder gefällt werden, u. sind sonst wl.

Versuche. Darst. der meisten Farbstoffe aus 2,1-Naphthoxythiophen u. Phenanthrenchinon bzw. dessen Derivv. in Eg. mit HCl wie früher (II. Mitt.). — 2,1-Naphthoxythiophenanthren-(9')-indigo,  $C_{26}H_{11}O_2S$ , aus Pyridin schokoladenbraune

Nadeln, F. 286°.  $H_2SO_4$ -Lsg. hellrot. Färbt aus der Küpe Baumwolle hellviolett. — 4'-Nitroderiv.,  $C_{26}H_{10}O_4NS$ , aus Pyridin schokoladenbraun, krystallin, F. > 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt dunkelviolett. — 2'-Nitroderiv.,  $C_{26}H_{13}O_4NS$ . Durch die Eg.-Lsg. der Komponenten 5 Min. HCl-Gas geleitet, 15 Min. gekocht usw. Aus Nitrobenzol schokoladenbraune Nadeln, F. > 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt bräunlichviolett. — Mit wss. HCl schied sich kein Nd. ab. Erst nach Einengen ziegelrotes Prod., F. 232 bis 233°, l. in NaOH, vermutlich die durch Aldolkondensation entstandene Oxyverb.  $H_2SO_4$ -Lsg. braun. — 4',5'-Dinitroderiv.,  $C_{26}H_{12}O_6N_2S$ , aus Nitrobenzol dunkelschokoladenbraune Nadeln, F. > 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt dunkelviolett. — 2'-Bromderiv.,  $C_{26}H_{13}O_2BrS$ , aus Pyridin dunkelschokoladenbraunes Pulver, F. 232—233°. Lsg. in Pyridin bräunlichrot, beim Verdünnen magentarot, bläulichgrün fluoreszierend.  $H_2SO_4$ -Lsg. violett. Färbt bläulichviolett. — 2'-Aminoderiv.,  $C_{26}H_{15}O_2NS$ . In A. + Soda (l. c.). Aus Nitrobenzol kupferglänzende Nadeln, F. > 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. braun. Färbt hellrötlichbraun. — 4'-Aminoderiv.,  $C_{26}H_{15}O_2NS$ , wie voriges. — 2'-Oxyderiv.,  $C_{26}H_{11}O_3S$ , aus Pyridin + HCl dunkelrotbraun, krystallin, F. > 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. grünlichblau. Färbt violett. — 4'-Oxyderiv.,  $C_{26}H_{14}O_3S$ , dem vorigen ähnlich. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 5—8. 10/1. 1934.)

LINDENBAUM.

Paresh Chandra Dutta, Untersuchungen über indigoide Farbstoffe. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat, ausgehend vom 2,1-Naphthoxythiophen, einige Farbstoffe dargestellt, welche den in der III. Mitt. beschriebenen völlig analog sind. Die Färbungen derselben auf Baumwolle sind kräftig, aber im allgemeinen röter u. heller als die der 1,2-Isomeren. Die Farbstoffe geben gelbe oder orangene Küpen u. sind sonst wl. Zur Darst. einiger derselben erwies sich Eg. + HCl als unwirksam, dagegen  $Na_2CO_3$  in A. als sehr geeignet. Dieses Verf. ist auch für die 1,2-Isomeren zu empfehlen.



Versuche. 2,1-Naphthoxythiophenindol-(3')-indigo (I),  $C_{26}H_{11}O_2NS$ . 2,1-Naphthoxythiophen, Isatin u. wasserfreies  $Na_2CO_3$  in absol. A.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, Nd. h. filtriert, mit A. gewaschen, mit verd. A. digeriert. Aus Nitrobenzol dunkelrosa schimmernde Nadeln, F. > 295°.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt aus der Küpe Baumwolle scharlachrot. — 5'-Chlorderiv.,  $C_{26}H_{10}O_2NClS$ , aus Pyridin violettrote Nadeln, F. > 290°. Färbt violettrot. — 5'-Bromderiv.,  $C_{26}H_{10}O_2NBrS$ , aus Pyridin kupferrote Nadeln, F. > 295°. Färbt dunkelrotbraun. — 5',7'-Dibromderiv.,  $C_{26}H_9O_2NBr_2S$ , aus viel Pyridin rötlichviolette Nadeln, F. 285—287°. Färbt rötlichbraun. — 5'-Nitroderiv.,  $C_{26}H_{10}O_4N_2S$ , aus Nitrobenzol schokoladenrote Nadeln, F. > 295°, aber ab 280° sublimierend.  $H_2SO_4$ -Lsg.

violett. Färbt dunkelschokoladenbraun. — *2,1-Naphtholthiophenacenaphthylen-(2')-indigo (II)*,  $C_{24}H_{12}O_2S$ . Darst. in Eg. mit HCl (auch die 3 folgenden Verbb.). Aus Nitrobenzol scharlachrote Nadeln, F.  $>295^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt rot. — *5'-Nitroderiv.*,  $C_{22}H_{11}O_4NS$ , aus Pyridin dunkelschokoladenbraun, krystallin, F. 290—292°, ab 260° rotbraune Dämpfe.  $H_2SO_4$ -Lsg. blau. Färbt grün. — *5',6'-Dinitroderiv.*,  $C_{21}H_{10}O_6N_2S$ , aus Nitrobenzol kupferrote Nadeln, F.  $>295^\circ$ . Färbt grünlichbraun. — *2,1-Naphtholthiophenaceanthrylen-(1')-indigo (III)*,  $C_{28}H_{14}O_2S$ , aus Nitrobenzol bräunlichrote Nadeln, F.  $>295^\circ$ . Färbt rötlichbraun. — *Bis-2,1-naphtholthiophenanthrylenindigo (IV)*,  $C_{26}H_{14}O_2S_2$ , aus Nitrobenzol rötlichviolette Nadeln, F.  $>290^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. grün. Färbt dunkelviolett. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 9—12. 10/1. 1934. Muzaffarpur [Indien], G. B. B. Coll.)

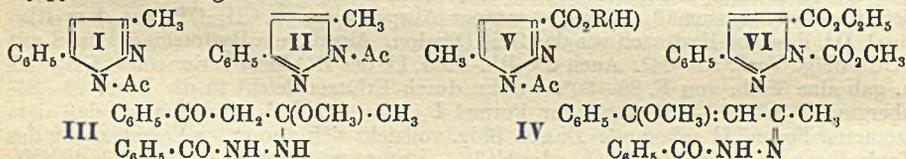
LINDENBAUM.

**K. v. Auwers** und **K. Dietrich**, *Über Struktur und Umlagerung von N-Acylpyrazolen*. Am Schluß einer früheren Unters. (C. 1930. I. 3784) wurde über die Darst. eines Paares isomerer *N-Acylpyrazole* berichtet. Dieses Verf. hat sich als allgemein brauchbar erwiesen. Ein  $\beta$ -Ketaldehyd oder  $\beta$ -Diketon wird mit einem Acylhydrazin zum Hydrazon kondensiert u. dieses zu einem *N-Acylpyrazol* dehydratisiert, wofür  $POCl_3$  bei tiefer Temp. ein sehr geeignetes Agens ist. Ist das Endprod. verschieden von der durch Acylierung des betreffenden Pyrazols erhaltenen Verb., so steht die Konst. der Isomeren fest, da die des ersteren aus seiner Bildungsweise hervorgeht. Sind aber die beiden Prodd. ident., so muß die Konst. der Verb. besonders ermittelt werden, denn entweder ist das Pyrazol am anderen *N*-Atom acyliert worden, oder beim Ringschluß des Hydrazons ist das Acyl an das andere *N*-Atom gewandert. — Am eingehenden wurden die Derivv. des *Benzoylaceton*s u. des aus ihm entstehenden *3(5)-Methyl-5(3)-phenylpyrazols* untersucht. Die aus den Hydrazonen gebildeten Verb. I, welche als „1-Derivv.“ bezeichnet werden, sind weniger beständig als die durch Acylierung der Pyrazole gewonnenen Isomeren II oder „2-Derivv.“, denn sie gehen bei höherer Temp. in diese über. Nur beim *p*-Toluylderiv. mißlang die Umlagerung wegen Abspaltung des Acyls. — Eine Überraschung bot die *Benzoylverb.*, denn das Hydrazon lieferte dieselbe Verb. (F. 83—84°), welche schon früher (C. 1926. I. 3545) durch Benzoylierung des Pyrazols erhalten worden war. Zur Klärung dieses Falles kondensierte man den *A*- u. *B*-Methyläther des *Benzoylaceton*s mit *Benzoylhydrazin*. Der *A*-Äther lieferte erwartungsgemäß, infolge spontaner Abspaltung von  $CH_3 \cdot OH$  aus dem *Rk.*-Prod. III, dasselbe Hydrazon wie das freie Diketon. Aus diesem Hydrazon entstand mit  $POCl_3$  obige Verb. 83—84°. Auch das *Rk.*-Prod. IV des *B*-Äthers verlor sofort  $CH_3 \cdot OH$  u. gab eine Verb. von F. 88—89°, welche durch Erhitzen leicht in die Verb. 83—84° überging. Verb. 88—89° kann nur Formel I ( $Ac = CO \cdot C_6H_5$ ) besitzen, so daß dem Isomeren Formel II zukommt. Dessen Bldg. vollzieht sich also unter Verschiebung des Acyls durch die Wrkg. des  $POCl_3$  oder HCl. — Ebenso wie *Benzoyl* verhält sich die  $CO \cdot NH_2$ -Gruppe. Denn das *Pyrazolhydrochlorid* lieferte mit *K*-Cyanat in *k*. Eg. die schon von POSNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 3983) aus *Benzoylaceton* u. *Semicarbazid* dargestellte u. demnach als I ( $Ac = CO \cdot NH_2$ ) angesehene Verb., welche aber zweifellos nach II zu formulieren ist. Bei der Cyclisierung des — nicht isolierten — *Semicarbazons* tritt also das Acyl zum 2-N über.

Über die beiden *3(5)-Methylpyrazol-N-carbonamide* vgl. C. 1925. II. 1759. Hier ist auch schon das eine *o*-Nitrobenzoylderiv. des *Methylpyrazols*, erhalten aus diesem u. *o*-Nitrobenzoylchlorid, beschrieben, u. zwar als 1,3-Verb. Vff. haben das Isomere aus dem *Oxymethylenaceton-o-nitrobenzoylhydrazon* dargestellt; es geht bei höherer Temp. in das andere über. Alle früher dargestellten Acylderivv. des *Methylpyrazols* dürfen jetzt mit Sicherheit als „2-Derivv.“ (1,3-Verbb.) betrachtet werden. — Bei den beiden letzten Isomerenpaaren kommt der Unterschied in der Haftfestigkeit der Acyle deutlich zum Ausdruck. Denn während das 1,5-Carbonamid durch sd. Toluol in 5 Min. glatt zur 1,3-Verb. isomerisiert wird, konnte die 1,5-*o*-Nitrobenzoylverb. auch durch andauerndes Sieden nicht vollständig umgelagert werden. — Über die beiden *3(5)-Phenylpyrazol-N-carbonamide* vgl. C. 1926. I. 663. Vff. haben ferner die isomeren *N-Carbonsäureäthylester* u. *N-o-Nitrobenzoylderiv.* dargestellt. Auch hier ist die Beständigkeit der labilen 1-Derivv. sehr ungleich, denn das Carbonamid geht schon in sd. Bzl. rasch in das 2-Deriv. über, die *o*-Nitrobenzoylverb. erst bei hoher Temp. — Vom *3(5),4-Dimethylpyrazol* wurden bisher nur die *o*-Nitrobenzoylderivv. dargestellt. — Die aus dem *o*-Nitrobenzoylhydrazon u. dem *Carbäthoxyhydrazon* des *Acetonoxalesters* (diese vgl. C. 1930. I. 3784) durch *W.*-Abspaltung erhaltenen Verbb. waren ident. mit den entsprechenden Acylierungsprodd. des *3(5)-Methylpyrazol-5(3)-carbonsäureesters*. Des-

gleichen stimmte die aus dem Hydrochlorid dieses Pyrazols u. K-Cyanat in Eg. erhaltene Verb. mit dem früher (l. c.) aus Acetonoxalester u. Semicarbazid dargestellten *N*-Carbonamid (F. 131°) überein. Da beim Acetonoxalester, wie l. c. bewiesen, der Angriff von Acylhydrazinen an dem neben der Estergruppe stehenden CO erfolgt, so ergibt sich für die *N*-Acylderiv. des Methylpyrazolcarbonsäureesters u. der freien Säure die allgemeine Formel V. — Durch Cyclisierung des *Carbomethoxyhydrasons des Acetophenoxalesters* wurde dieselbe Verb. erhalten wie aus 3(5)-Phenylpyrazol-5(3)-carbonsäureester u.  $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Vff. erteilen ihr einstweilen Formel VI.

Die Unters. lassen erkennen, daß in erster Linie der elektrochem. Charakter der Substituenten darüber entscheidet, welches der beiden Isomeren eines *N*-Acylpyrazols jeweils stabil oder labil ist. Der negative Säurerest strebt von einem gleichfalls negativen Substituenten fort. Neben einem  $\text{C}_6\text{H}_5$  vermag sich das Acyl in den labilen Formen zu halten, neben einer Estergruppe anscheinend nicht. Der 2. Faktor, von dem die Beständigkeit der *N*-Acylpyrazole abhängt, ist die Haftfestigkeit der einzelnen Acyle. Im allgemeinen sind aliph. Säurereste loser gebunden als arom., doch kommen Ausnahmen vor, z. B. die recht feste Bindung des Acetyls u. die auffallend lockere des Benzoyls im Methylphenylpyrazol. Bei der Bldg. aus Acylhydrazonen ist die Struktur der *N*-Acylpyrazole durch ihre Entstehungsart meist gegeben. Nur wenn die abstoßende Kraft eines Substituenten die Haftfestigkeit des Acyls überwindet, kommt es zur freiwilligen Umlagerung des labilen primären Prod. in das stabile Isomere. Dagegen wird bei der direkten Acylierung eines Pyrazols gleich die stabile Verb. entstehen. — Einige *N*-Acylderiv. des Phenyl- u. Methylphenylpyrazols wurden auch spektrochem. untersucht. Ihre Struktur läßt sich eindeutig mittels der früher (C. 1926. II. 2305) ermittelten Regel bestimmen, daß C-Phenylpyrazole mit der Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N}$  stets höhere Exaltationen aufweisen als die Isomeren mit der Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{NR}$ . Tatsächlich unterscheiden sich die aus den Hydrazonen erhaltenen Verbb. opt. scharf von den durch Acylierung der Pyrazole oder durch Umlagerung gebildeten Isomeren, u. die Konstanten lassen keinen Zweifel darüber, daß sich in den ersteren das Acyl in Nachbarschaft des  $\text{C}_6\text{H}_5$ , in den letzteren fern von ihm befindet. Die Benzoylwanderung beim Ringschluß des *Benzoylacetonbenzoylhydrasons* konnte durch die hohen Exaltationen des gebildeten Acylpyrazols bestätigt werden.



Versuche. Darst. der Hydrazone in konz. alkoh. Lsg. bei 40–50° (3–4 Std.). Überführung derselben in die Pyrazole durch Eintragen in ca. 10 Teile gekühltes  $\text{POCl}_3$ , 1-tägiges Stehen bei 0° u. Gießen auf Eis. Acylierung der Pyrazole nach dem Pyridinverf.: 1 Stde. in Eis, dann bei Raumtemp. Darst. der *N*-Carbonsäureester durch Kochen mit  $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ . Umlagerung der labilen Acylpyrazole in die stabilen durch 15–20 Min. langes Kochen im Vakuum u. Dest. — *Benzoylacetonacetylhydrazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Bzl.-PAe. Tafeln, F. 117–118°. — *Propionylhydrazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Bzn. Nadelchen, F. 87–88°. — *n*-Butyrylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus verd. A. Prismen, F. 61–63°. — [*Phenylacetyl*]-hydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. Prismen, F. 94–96°. — *Carbäthoxyhydrazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus Bzn. oder A. Spieße, F. 104–105°. — *Benzoylhydrazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Auch aus Benzoylaceton-A-methyläther (WEYGAND, C. 1925. II. 1967) oder -A-äthyläther (CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 3909). Aus Bzn. Nadeln, F. 130–132°. — *o*-Toluylylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Bzn., dann A. Prismen, F. 113–114°. — *m*-Toluylylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Bzl. + PAe. Krystallpulver, F. 111°. — *p*-Toluylylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F. 148–150°. — *1*-Acetyl-3-methyl-5-phenylpyrazol (nach I),  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , aus verd. A. Tafeln, F. 45,5 bis 46,5°. — *1*-Acetyl-3-phenyl-5-methylpyrazol (nach II),  $\text{Kp}_{11}$  158–160°, roh F. 36–38°. — *1*-Propionyl-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , aus verd. A. Prismen, F. 33–34°. Ausbeute mäßig wegen teilweiser Abspaltung von Propionsäure. — *1*-Propionyl-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , aus A. Nadelchen, F. 77–78,5°. — *1*-*n*-Butyryl-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , aus PAe. Nadeln, F. 34–35,5°. — *1*-*n*-Butyryl-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , aus A. Nadeln, F. 72–72,5°,  $\text{Kp}_{10}$  150–152°. — *1*-[Phenylacetyl]-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F. 104,5

bis 105,5°. — *1*-[Phenylacetyl]-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus A. Krystallpulver, F. 58—59,5°, Kp.<sub>11</sub> 178—180°. — *1*-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , beim 1. Vers. aus Bzn. Nadelbüschel, F. 50,5—51,5°, bei weiteren Verss. aus Bzn. Nadelchen, F. 65—66°, D.<sup>78,6</sup><sub>4</sub> 1,1034, n<sup>78,6</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,531\ 00, 1,536\ 31, 1,550\ 45$ , E  $\Sigma^{78,6}$  für  $\alpha = +0,70$ , für  $\beta - \alpha = +31\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +0,5. — *1*-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , Kp.<sub>10</sub> 193°, F. 73,5—74,5° (vgl. C. 1926. I. 3545), D.<sup>100,5</sup><sub>4</sub> 1,0853, n<sup>100,5</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,535\ 69, 1,541\ 36, 1,557\ 13$ , E  $\Sigma^{100,5}$  für  $\alpha = +1,37$ , für  $\beta - \alpha = +46\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +1,1. — *1*-Benzoyl-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus Bzn. Rhomboeder, F. 88—89°. — *1*-Benzoyl-3-phenyl-5-methylpyrazol, aus A., F. 83—84°, D.<sup>99,7</sup><sub>4</sub> 1,1043, n<sup>99,7</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,590\ 80, 1,599\ 08, 1,619\ 97$ , E  $\Sigma^{99,7}$  für  $\alpha = +1,49$ , für  $\beta - \alpha = +56\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +1,1. — *1*-o-Toluy-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , nach Reinigung in Ä. mit Soda aus Bzn. Prismen, F. 63—65°. — *1*-o-Toluy-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus PAc. Nadeln, F. 36,5—37,5°. — *1*-m-Toluy-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus Bzn. Nadeln, F. 79—80°. — *1*-m-Toluy-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus CH<sub>3</sub>OH Nadelchen, F. 56—57°, Kp.<sub>11</sub> 224—226°. — *1*-p-Toluy-3-methyl-5-phenylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus Bzn., bei 78—79° trübe zerfließend, Zers. 83—85°. — *1*-p-Toluy-3-phenyl-5-methylpyrazol,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , aus CH<sub>3</sub>OH Nadelchen, F. 68—70°. — 3-Phenyl-5-methylpyrazol-1-carbonamid, aus Bzl. + PAc., F. 154—156°.

Oxymethylenaceton-o-nitrobenzoylhydrazon,  $C_{11}H_{11}O_4N_3$ . Eisgekühlte wss. Lsg. von Oxymethylenacetonnatrium mit der berechneten Menge Eg., dann der alkoh. Lsg. des Hydrazins versetzt u. stehen gelassen. Aus CH<sub>3</sub>OH derbe Krystalle, F. 137—139°. — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-5-methylpyrazol,  $C_{11}H_9O_3N_3$ , aus CH<sub>3</sub>OH derbe Krystalle, F. 130°. — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-3-methylpyrazol,  $C_{11}H_9O_3N_3$ , aus CH<sub>3</sub>OH derbe Krystalle, F. 118,5 bis 119,5°. Durch mehrstd. Kochen des vorigen entstand ein Gemisch beider Isomeren (F. 95—97,5°); völlige Umlagerung gelang nicht. — (Mit R. Neumann.) *1*-[o-Nitrobenzoyl]-4,5-dimethylpyrazol,  $C_{12}H_{11}O_3N_3$ . Oxymethylenäthylmethylketon mit o-Nitrobenzoylhydrazin kondensiert, Prod. aus NaOH umgefällt, dieses rohe Hydrazon (F. 120 bis 140°) mit POCl<sub>3</sub> behandelt, Rohprod. mit CH<sub>3</sub>OH verrieben. Aus Bzn. Nadeln, F. 118—120°. — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-3,4-dimethylpyrazol,  $C_{12}H_{11}O_3N_3$ , aus PAc. Nadelchen, F. 149—150°. — Oxymethylenacetophenonbenzoylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_4N_2$ , aus CH<sub>3</sub>OH Nadelchen, F. 148°. Lieferte mit POCl<sub>3</sub> nur harzige Prodd. — o-Nitrobenzoylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_4N_2$ , aus CH<sub>3</sub>OH gelbe, monokline Kryställchen, F. 151—152°. — Carbäthoxyhydrazon,  $C_{12}H_{14}O_3N_2$ , aus Bzl. Nadeln, F. 117—118,5°. — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenylpyrazol,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ , aus CH<sub>3</sub>OH derbe Nadeln, F. 151—152°. — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenylpyrazol,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ , aus CH<sub>3</sub>OH Kryställchen, F. 107,5—108,5°, Kp.<sub>15</sub> 208—210°. — *1*-Carbäthoxy-5-phenylpyrazol,  $C_{17}H_{12}O_2N_2$ , beim 1. Vers. aus Bzn., F. 37—39°, bei allen weiteren Verss. F. 58—59°, D.<sup>78,4</sup><sub>4</sub> 1,1165, n<sup>78,4</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,533\ 59, 1,538\ 60, 1,552\ 32$ , E  $\Sigma^{78,4}$  für  $\alpha = +0,66$ , für  $\beta - \alpha = +22\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +0,6. — *1*-Carbäthoxy-3-phenylpyrazol (vgl. C. 1930. II. 1079), gelbliches, dickes Öl, Kp.<sub>13</sub> 192°. Aus dem Pyrazol: D.<sup>19,0</sup><sub>4</sub> 1,1694, n<sup>19,0</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,572\ 16, 1,579\ 04, 1,596\ 63$ , E  $\Sigma^{19,0}$  für  $\alpha = +1,15$ , für  $\beta - \alpha = +55\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +1,2. Durch Umlagerung: D.<sup>77,5</sup><sub>4</sub> 1,1222, n<sup>77,5</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,545\ 62, 1,551\ 95, 1,568\ 97$ , E  $\Sigma^{77,5}$  für  $\alpha = +1,21$ , für  $\beta - \alpha = +50\%$ , E  $\Sigma^{20}$  = +1,0. — *1*-Carbäthoxy-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (nach V),  $C_{10}H_{14}O_4N_2$ , wasserhelles Öl. Aus dem Pyrazol: Kp.<sub>13</sub> 178—179°, D.<sup>19,3</sup><sub>4</sub> 1,1709, n<sup>19,3</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,488\ 76, 1,492\ 43, 1,501\ 91$ , E  $\Sigma^{19,3}$  für  $\alpha = -0,19$ , für  $\beta - \alpha = +4\%$ . Aus dem Hydrazon: Kp.<sub>11</sub> 171—172°, D.<sup>18,3</sup><sub>4</sub> 1,1744, n<sup>18,3</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,487\ 60, 1,491\ 58, 1,500\ 82$ , E  $\Sigma^{18,3}$  für  $\alpha = -0,31$ , für  $\beta - \alpha = +4\%$ . — *1*-[o-Nitrobenzoyl]-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (nach V),  $C_{14}H_{13}O_5N_3$ . Am besten durch  $\frac{1}{2}$ -std. Kochen der freien Säure (C. 1930. I. 3784) mit 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. alkoh. HCl. Aus Bzl. + PAc. winzige, fettglänzende Blättchen, F. 107°. — Acetophenonoxalsäureäthylesterbenzoylhydrazon,  $C_{19}H_{16}O_4N_2$ , beim 1. Vers. aus Bzl. gelbrote, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 119°, bei späteren Verss. aus verd. CH<sub>3</sub>OH weiße Nadeln, F. 109—112°, welche gelegentlich beim Stehen mit der Mutterlauge in tief gelbe Nadeln, F. 116—118°, übergehen. Bei der Einw. von POCl<sub>3</sub> wurde das Benzoyl abgespalten. — Carbmethoxyhydrazon,  $C_{14}H_{16}O_5N_2$ , aus Bzl. Krystallpulver, F. 88—90°. — N-Acetyl-3(5)-phenylpyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester,  $C_{14}H_{13}O_5N_2$ . Durch Kochen des Pyrazols mit Acetanhydrid. Aus Bzn. Nadelchen, F. 109—110°. — *1*-Carbmethoxy-3-phenylpyrazol-5-carbonsäureäthylester (VI?),  $C_{14}H_{13}O_5N_2$ , aus Bzn. Nadelchen, F. 80—81°. Die spektrochem. Unters. wurde in  $\alpha$ -Methylnaphthalin (9,709<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg.) ausgeführt. D.<sup>20,1</sup><sub>4</sub> 1,0377, n<sup>20,1</sup> für  $\alpha$ , He,  $\beta = 1,603\ 85, 1,612\ 53, 1,633\ 19$ , E  $\Sigma^{20,1}$  für  $\alpha = +0,72$ , für  $\beta - \alpha =$



anhydrid + Na-Acetat bei gewöhnlicher Temp. Prismen, F. 117—118<sup>o</sup> (früher, l. c. angegeben F. 115—116<sup>o</sup>). Gleichzeitig entsteht bei der Rk. eine andere, noch nicht isolierte Verb. Die Diacetylverb. wandelt sich bei mehrst. Erhitzen im Ölbad auf 125—130<sup>o</sup> in eine isomere Verb. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, Prismen, F. 130<sup>o</sup>, um. Beim Kochen ihrer alkoh. Lsg. geht sie wieder in die Verb. vom F. 117<sup>o</sup> über. — Das *Dioxim des Dibenzoylfuroxans*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II), entsteht aus beiden isomeren Diacetylderiv. durch Verseifen mit NaOH. F. 115<sup>o</sup> (manchmal auch 120<sup>o</sup>) (Zers.). Mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,40) wird eine Verb. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> vom F. 122<sup>o</sup> erhalten, deren Struktur noch nicht festgestellt werden konnte, es scheint eine der beiden Oximgruppen oxydiert worden zu sein, wodurch sich das Furoxandioxim von dem Dioxidiazindioxim unterscheidet, bei welchem beide Oximgruppen nur dehydriert werden unter Bldg. des *Diperoxyds* (vgl. C. 1925. I. 2071). — *α-Dioxim des Benzoylformylphenylfurazans*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, durch Erhitzen des *Dibenzoylfuroxandioxims* in verd. NaOH auf dem W.-Bad, oder durch Verseifen der beiden Diacetylderiv. vom F. 117 u. 130<sup>o</sup>. F. 203—204<sup>o</sup>. Entsteht auch durch Verseifen des *Dibenzoylderiv. des Dioxims des Dibenzoylfuroxans* vom F. 139<sup>o</sup>. — *Peroxyd des α-Dioxims des Benzoylformylphenylfurazans*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, durch Schmelzen des *Dibenzoylfuroxandioxims* oder durch kurzes Kochen desselben mit verd. HCl. F. 134<sup>o</sup>. — *Diacetylderiv. des Dioxims des Di-p-toluylfuroxans*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Einw. von Acetanhydrid + Na-Acetat auf das Peroxyd des *α-p-Tolylglyoxims*, F. 156<sup>o</sup>. Die Verb. wurde von AVOGADRO (vgl. C. 1924. I. 2345) irrtümlich als *Acetylderiv. des p-Tolylloximinoessigsäurenitriloxids* aufgefaßt. — Liefert beim Erhitzen mit verd. NaOH u. etwas A. das *α-Dioxim des p-Tolylformyl-p-tolylfurazans*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, F. 216 bis 217<sup>o</sup> (vgl. C. 1933. II. 875). Entsteht auch aus dem *Dibenzoylderiv. des Dioxims des Di-p-toluylfuroxans* vom F. 174<sup>o</sup>, das früher (vgl. C. 1931. II. 2452) als *Dimeres des Benzoylderiv. des p-Tolylloximinoessigsäurenitriloxids* aufgefaßt wurde. — Wenn die Diacetylderiv. der Diaroylfuroxandioxime in alkoh. Lsg. mit *Phenylhydrazin* erhitzt werden, so verlieren sie den extranuclearen Sauerstoff des Furoxanringes, u. die beiden Gruppen (: NOCOR) werden durch den Rest (: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ersetzt, so daß die Osazone eines Furazans entstehen. Dies sind aber Osazone von Aroylformylarylfurazanen, Ar·C(: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·C(: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)·Ar. So wurden erhalten das *Osazon des Benzoylformylphenylfurazans*, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, gelbbraune Prismen, F. 177—178<sup>o</sup>, u. das *Osazon des p-Tolylformyl-p-tolylfurazans*, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, orangefarbige Blätter, F. 179<sup>o</sup>. (Gazz. chim. ital. 63. 730—43. Okt. 1933. Turin, Univ.) FIEDLER.

**M. Milone**, *Untersuchungen über Dioxime*. 101. Mitt. (100. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die photochem. Isomerisation von Dioximen. Durch Einw. von ultravioletem Licht bildet sich bei gewöhnlicher Temp. aus allen Formen der untersuchten Dioxime in festem Zustande u. in alkoh. Lsg. die mit Ni komplexe Salze liefernde β-Form, die demnach die stabilste Form der symm. u. asymm. Glyoxime ist. Sie hat gewöhnlich den höheren F., u. alle anderen Formen gehen in diese Form über. Auch durch Sonnenlicht erfolgt diese Isomerisation, wenn auch bedeutend langsamer. — Vf. belichtet mit einer Quecksilberlampe *α-Phenylglyoxim* (F. 178<sup>o</sup>), *α-p-Tolylglyoxim* (F. 171<sup>o</sup>), *α-Methylphenylglyoxim* (F. 140<sup>o</sup>), *α-Diphenylglyoxim* (F. 211<sup>o</sup>) u. *γ-Diphenylglyoxim* (F. 163<sup>o</sup>). In Tabellen sind die in verschiedenen Zeiten zur β-Form, sowohl in festem Zustand wie in alkoh. Lsg., isomerisierten prozentualen Mengen angegeben. (Gazz. chim. ital. 63. 744—46. Okt. 1933. Turin, Univ.) FIEDLER.

**E. Durio**, *Untersuchungen über Dioxime*. 102. Mitt. (101. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht das Verh. der Glyoxime gegen *o-Phenylendiamin*. *Glyoxim*, *Methylglyoxim*, *Dimethylglyoxim*, *Methyläthylglyoxim*, *α-* u. *β-Phenylglyoxim*, *α-* u. *β-p-Tolylglyoxim*, *α-* u. *β-Methylphenylglyoxim* bleiben beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit *o-Phenylendiamin* unverändert. Ebenfalls reagieren *Isonitrosoäthylphenylketon* u. *Isonitroso-benzylmethylketon* nicht mit *o-Phenylendiamin*. Die *Chlorglyoxime* dagegen treten mit 2 Moll. *o-Phenylendiamin* in Rk. unter Bldg. von substituierten Chinoxalinen. Dieselben Chinoxaline entstehen auch aus den Chlorisonitrosoketonen. Von den beiden Chlorglyoximen reagiert nur die β-, nicht die α-Form mit *o-Phenylendiamin*. — *2-[3-Aminoanilino]-chinoxalin*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, durch Behandeln von *β-Chlorglyoxim* mit *o-Phenylendiamin* in alkoh. Lsg. Grünlichgelb, Zers. bei 160—170<sup>o</sup>, ohne zu schmelzen. — *2-Methyl-3-[3-aminoanilino]-chinoxalin*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>, durch Behandeln von *Chlorisonitrosoacetone* oder von *Methylchlorglyoxim* mit *o-Phenylendiamin* in alkoh. Lsg. Gelbbraune Prismen, F. 242<sup>o</sup> (Zers.). Bei längerem Erhitzen mit 20%ig. HCl wird die Verb. hydrolysiert zu *o-Phenylendiamin* u. *2-Methyl-3-oxychinoxalin*, gelbe Nadeln, F. 245<sup>o</sup>. — *2-Phenyl-3-[3-aminoanilino]-chinoxalin*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, durch Einw. von

*o*-Phenylendiamin auf Chlorisonitrosoacetophenon oder Phenylglyoxim in alkoh. Lsg. Gelbe Prismen; gegen 200° verändern sie sich u. zers. sich gegen 217—218°. 2-Phenyl-3-[3-acetylaminoanilino]-chinoxalin,  $C_{22}H_{18}ON_4$ , gelbe Nadeln, F. 155—156° (Zers.). — 2-*p*-Tolyl-3-[3-aminoanilino]-chinoxalin,  $C_{21}H_{18}N_4$ , analog aus Chlorisonitroso-*p*-methylacetophenon oder aus *p*-Tolylchlorglyoxim. Gelbe Prismen, F. 217° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 63. 747—51. Okt. 1933. Turin, Univ.) FIEDLER.

Tara C. Chadha, Harbhajan S. Mahal und Krishnasami Venkataraman, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe*. Teil 10. *Cumarin- und Chromonbildung*. (9. vgl. C. 1933. II. 2269.) Die mit Essigsäureanhydrid ausgeführten Rkk. geschahen durch 24—72-std. Kochen gleicher Gewichte des Ketons u. des Na-Salzes der organ. Säure mit dem ca. 10 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid. — 2-Acetyl-1-naphthylacetat, F. 108°. — 5,7-Diacetoxy-3-phenyl-4-methylcumarin,  $C_{20}H_{16}O_6$ , aus Phloracetophenon, Essigsäureanhydrid u. Na-Phenylacetat, Nadeln, F. 169°. — 5,7-Dioxy-3-phenyl-4-methylcumarin,  $C_{16}H_{12}O_4$ , Nadeln, F. 282—283°. — 3-Phenyl-4-methylcumarin, aus *o*-Oxyacetophenon, Phenylacetylchlorid u. Na-Phenylacetat (180°, 6 Stdn.), F. 153°. — 2-Benzylchromon,  $C_{16}H_{12}O_2$ , durch Zugabe von *o*. verd. Essigsäure zu einem 4 Stdn. erhitzten Gemisch von *o*-Oxyacetophenon, Phenylelessigsäureäthylester u. Na-Staub, Nadeln, F. 86°. — Phenylelessigsäurephenylester,  $C_{14}H_{12}O_2$ , aus Phenylacetylchlorid u. Phenol (150°, 8 Stdn.), Nadeln, F. 50°, Kp. 3 174°. — [*o*-Oxyphenyl]-benzylketon,  $C_{14}H_{12}O_2$  (I), aus vorst. Ester durch Erhitzen mit  $AlCl_3$ , Platten, F. 60°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{20}H_{16}O_5N_4$ , F. 219°. — [*p*-Oxyphenyl]-benzylketon, Nadeln, F. 151°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 224°. — 2-Methylisoflavin,  $C_{16}H_{12}O_2$ , aus I, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, Nadeln, F. 140°. — 2,3-Diphenylchromon,  $C_{21}H_{14}O_2$ , aus I, Na-Benzoat u. Benzoesäureanhydrid, F. 152°. — 7-Oxy-3-benzyl-2-methylchromon,  $C_{17}H_{14}O_3$ , durch Hydrolyse des aus *o*-Benzylresacetophenon (F. 88°), Na-Phenylacetat u. Essigsäureanhydrid erhaltenen Prod. mit h. 50°/ig. HCl, F. 284°. Acetylderiv., F. 126°. — 7-Acetoxy-3-phenyl-4-[methoxymethyl]-cumarin,  $C_{19}H_{16}O_5$ , aus *o*-Methoxyresacetophenon, Na-Phenylacetat u. Essigsäureanhydrid, F. 163°. Hydrolyse mit HCl ergab Nadeln der Oxyverb.,  $C_{17}H_{14}O_4$ , F. 213°. — 7-Acetoxy-3-phenyl-4-äthylcumarin,  $C_{19}H_{16}O_4$ , aus Respropionphenon, Na-Phenylacetat u. Essigsäureanhydrid, F. 205°. Oxyverb.,  $C_{17}H_{14}O_3$ , F. 254°. — Phenylelessigsäure- $\beta$ -naphthylester,  $C_{18}H_{14}O_2$ , F. 87°. Daraus mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  1-Phenylacetyl-2-naphthol,  $C_{18}H_{14}O_2$  (II), Nadeln, F. 101°, das auch aus  $\beta$ -Naphthol u. Phenylacetylchlorid (+  $AlCl_3$ ) erhalten wurde. — 3-Phenyl-2-methyl-1,4- $\beta$ , $\alpha$ -naphthopyron,  $C_{20}H_{14}O_2$ , aus II mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat oder -Phenylacetat, F. 161°. — 2,3-Diphenyl-1,4- $\beta$ , $\alpha$ -naphthopyron,  $C_{25}H_{16}O_2$ , aus II, Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat, F. 188°. — 3,4-Diphenyl-1,2- $\beta$ , $\alpha$ -naphthopyron, aus 1-Benzoyl-2-naphthol, Essigsäureanhydrid u. Na-Phenylacetat, F. 221—222°. (J. chem. Soc. London 1933. 1459—62. Nov. Lahore, Forman Christian Coll.) BEHRLE.

Hanns John, *Chinolin-derivate*. XLII. *Derivate des 4'-Amino-2-phenylchinolins*. (XLI. vgl. C. 1933. I. 3317.) Dieses schon lange bekannte u. zuletzt vom Vf. (C. 1932. I. 2182) beschriebene Amin wurde für die folgenden Unterss. durch Decarboxylierung seiner 4-Carbonsäure dargestellt. — (Mit Ernst Pietsch.) 4'-Amino-2-phenylchinolin-4-carbonsäure. 100 g *p*-Aminoacetophenon, 120 g Isatin u. 165 g KOH in 335 cem W. 20 Stdn. erhitzen, mit W. verd., Filtrat ansäuern, im Kühlschrank stehen lassen, Nd. aus Soda + Essigsäure umfallen u. bei 100° trocknen. F. 273°. Enthält 1  $H_2O$ , welches bei 150° entweicht. — Methyl ester,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Mit  $CH_3OH$  u.  $H_2SO_4$ . Aus Bzn. hellgelbe Prismen, F. 123°. — Äthylester,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ , aus Bzn. hellgelbe Nadeln, F. 145°. — 4'-Amino-2-phenylchinolin (I),  $C_{15}H_{12}N_2$ . Obige Säure bei 150° trocknen, zum Schmelzen erhitzen, nach beendeter  $CO_2$ -Entw. dest. Kp. 455°, F. 135°, nach Umfüllen aus 2-n. HCl (Kohle) +  $NH_4OH$  F. 114°, aus Toluol hellgelbe Nadeln, meist sofort, sonst nach einigem Stehen F. 136°, mit W.-Dampf nicht flüchtig. Löslichkeit in W. von Raumtemp. 0,008, in sd. W. 0,05%. — Acetylderiv. Mit Eg. 10 Stdn. kochen, verdampfen u. über KOH liegen lassen. Aus A. Krystalle, F. 189°. — Diacetylderiv.,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ . Voriges mit Acetanhydrid 20 Stdn. kochen, weiter wie vorst. Aus A., dann  $CH_3OH$  Oktaeder, F. 153,5°. — Benzoylderiv.,  $C_{22}H_{16}ON_2$ . In Bzl. mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  kochen, verdampfen usw. Aus A., dann Toluol Plättchen, F. 234°. — Formylderiv.,  $C_{16}H_{12}ON_2$ . Mit 85°/ig.  $H \cdot CO_2H$  ca. 15 Stdn. kochen usw. Aus Toluol Krystallpulver, F. 160°. — 4'-Ureido-2-phenylchinolin,  $C_{16}H_{13}ON_3$ . I in 2-n. HCl lösen, wss. K-Cyanatlg. zugeben, nach 24 Stdn. Nd. mit Soda verreiben usw., aus verd. HCl + Soda umfallen. Aus A., dann wenig Nitrobenzol Prismen, F. > 300°. — 4'-Thioureido-2-phenylchinolin,  $C_{16}H_{13}N_3S$ . Wie vorst. mit  $NH_4$ -Rhodanid; 10 Stdn. erhitzen. Aus W. ziegelrote

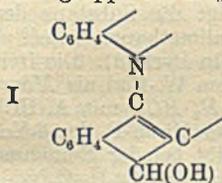
Nadeln, F. 206°. — 4'-Selenoureido-2-phenylchinolin,  $C_{10}H_{13}N_2Se$ . Mit K-Selocyanid. Aus W. rotbraune Nadeln, F. 217°. — 4'-[Benzylidenamino]-2-phenylchinolin,  $C_{22}H_{16}N_2$ . I in 12 $\frac{1}{6}$ ig. Essigsäure mit Benzaldehyd 48 Stdn. im Eisschrank stehen lassen. Aus A., dann Toluol Krystalle, F. 153,5°. — 4'-[p-Tolyldenamino]-2-phenylchinolin,  $C_{25}H_{18}N_2$ . Mit p-Toluylaldehyd. Aus Bzl., dann Toluol Platten, F. 171°. — 4'-[Anisylidenamino]-2-phenylchinolin,  $C_{23}H_{18}ON_2$ . Mit Anisaldehyd. Aus Toluol, dann Bzl. Krystalle, F. 190°. — 4'-[Benzylamino]-2-phenylchinolin,  $C_{22}H_{18}N_2$ . I mit wasserfreier  $H \cdot CO_2H$  u. Benzaldehyd 14 Stdn. kochen, in W. gießen, mit NaOH neutralisieren. Aus Toluol, dann A. Platten, F. 144,5°. — N,N'-Di-[4-chinölyl-(2')-phenyl]-methylen-diamin,  $C_{31}H_{23}N_4$ . I, 40 $\frac{1}{6}$ ig. Formalin, KOH u. A. 10 Stdn. auf W.-Bad erhitzen u. verdampfen. Aus Toluol, dann Xylol Kryställchen, F. 172°. — N,N'-Di-[4-chinölyl-(2')-phenyl]-thioharnstoff,  $C_{31}H_{22}N_4S$ . I, CS<sub>2</sub>, A. u. etwas S 20 Stdn. kochen, verdampfen, mit CS<sub>2</sub>, A., Toluol auskochen. Aus Nitrobenzol Krystalle, F. 218°. — Verb.  $C_{21}H_{16}ON_4$ . I in verd. HCl bei -5° diazotieren, alkoh. Lsg. von 8-Oxychinolin u. nach 1 Stde. wss. Lsg. von Na-Acetat zugeben. Nach Auskochen mit A. u. Ä. aus Nitrobenzol, dann Xylol orangene Nadeln, F. 252°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 139. 97—104. 9/1. 1934. Prag, Deutsches Hygien. Inst.)

LINDENBAUM.

Wilson Baker und A. Shannon, 2,3-Dichlordioxan. Durch Chlorierung von Dioxan erhält man neben höher chlorierten Prodd. 2,3-Dichlordioxan; diese bisher als Fl. beschriebene Verb. gibt mit Äthylenglykol zwei stereoisomere 2,3-Äthylendioxidioxane (vgl. C. 1932. I. 1513. 1933. I. 1134). Vf. konnte nun ein festes 2,3-Dichlordioxan,  $C_4H_6O_2Cl_2$ , F. 30°, Kp.<sub>20</sub> 97—98°, isolieren. Bei der Rk. mit Glykol muß aber am einem asymm. C-Atom Konfigurationswechsel erfolgen, da man auch aus diesem Dichlordioxan ein Gemisch der beiden 2,3-Äthylendioxidioxane erhält. Die beiden Äthylendioxidioxane bilden ein Eutektikum bei 86° u. 77% des niedrigschm. Isomeren. — Verss. zur Darst. von 2,3-Dicyandioxan aus der Chlorverb. waren erfolglos. — Chlorierung von 1,3-Dioxacyclopentan (Äthylenglykolmethylenäther) gibt ein untrennbares Gemisch von 2-Chlor- u. weniger 4-Chlor-1,3-dioxacyclopentan. (J. chem. Soc. London 1933. 1598. Oxford, Dyson Perrins Labor.) OSTERTAG.

Hermann Leuchs und Hans Beyer, Über ein Isomeres des Benzaldihydrostrychnins. 78. Mitt. über Strychnosalkaloide. (77. Mitt. vgl. C. 1934. I. 53.) Durch theoret. Bedenken veranlaßtes Nacharbeiten der Oxydationsverss. mit Benzaldihydrostrychnin von KOTAKE u. MITSUWA (C. 1933. II. 2138) ergibt zunächst, daß bei der Bereitung der Benzalverb., besonders bei der Na-Äthylatcondensation in verd. Lsg., nicht ein, sondern zwei Stoffe entstehen, die nach der Analyse isomer sind; ein gelber vom F. 255° mit  $[\alpha]_D^{19} = -159,7/d$  u. ein farbloser mit F. 187—189° u.  $[\alpha]_D^{19} = -665/d$  (beide in  $CHCl_3$ ). Letzterer gibt ein Jodmethylat,  $C_{28}H_{28}O_2N_2 + CH_3J$ ; gegen  $KMnO_4$ -Aceton ist er ziemlich beständig; in verd. HCl in der Wärme nimmt er mit  $PtO_2$  stoßweise 12—14 Atome H auf, das Red.-Prod. blieb harzig. Bei der Bldg. des farblosen Deriv. muß die Säureamidgruppe des Strychnins beteiligt sein, denn es zeigt weder die Farbrk. von OTTO, noch eine mit  $FeCl_3$ . Da es zudem keine Ketogruppe zu enthalten scheint, wohl aber eine Monoacetylverb.  $C_{30}H_{30}O_3N_2$  (F. 159°) liefert, scheint die Teilformel I seinem Verh. am besten zu entsprechen. — Oxydation der gelben Benzalverb. in Aceton mit Eg.- $KMnO_4$  lieferte, zunächst als Sulfat, zu 70% eine Verb.  $C_{28}H_{30}O_4N_2$  (allenfalls  $C_{28}H_{28}O_4N_2$ ), aber nicht  $C_{28}H_{28}O_3N_2$  (KOTAKE u. MITSUWA, l. c.), so daß 2 (OH) an der Benzalgruppe aufgenommen sind, bzw. das eine weiteroxydiert ist; demnach nahm die Verb. 1 oder 2 Acetylene mit Eg.-Anhydrid auf. — Weiteres Oxydationsprod. war eine Säure vom F. gegen 300°, die zu 4% aus dem  $MnO_2$ -Schlamm isoliert wurde u. mit der von den Japanern erhaltenen vom gleichen F. wohl ident. war. — Oxydation mit  $KMnO_4$ -Aceton mit etwas W. lieferte 36% Säure (hauptsächlich aus dem  $MnO_2$ ), deren von den Japanern angenommene Formel  $C_{20}H_{22}O_5N_2$  noch nicht gesichert scheint u. außerdem 3% neutralen Stoff aus dem Aceton, wohl der Formel  $C_{28}H_{30}O_4N_2$  (nicht  $C_{21}H_{22}O_3N_2$ ), dessen Hydrochlorid vom F. 223° von KOTAKE u. MITSUWA (l. c.) fälschlich als Chloroplatinat („farblose Nadeln“) bezeichnet zu sein scheint.

Versuche. Nach der japan. Vorschrift (l. c.) wurden 60% Benzaldihydrostrychnin erhalten; Isobenzaldihydrostrychnin,  $C_{28}H_{28}O_2N_2$ : aus Dihydrostrychnin mit 5—8 Teilen h. absol. A. + 1 Mol. Benzaldehyd u. etwas Na-Äthylat bei längerem Kochen; Abfiltrieren von der Benzalverb. vom F. 255°, Eingießen in n-HCl u. Ausäthern,



wobei sich noch etwas Benzalverb. abschied. Die wss. Lsg. wurde mit  $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$  zerlegt, dessen Rückstand aus Aceton 30—45% farblose, 6-seitige Tafeln u. Blättchen gab; F. 187—189°; ll. in den Alkoholen, Eg.,  $\text{CHCl}_3$ , wl. in Aceton, Bzl., swl. in Ä.; Rk. gegen Lackmus alkal. Mol.-Gew. gefunden 459 (in Eg.) statt berechnet 424;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -324^{\circ}/d$ ;  $-325,1^{\circ}/d$  (in absol. A.). — *Jodmethylat*  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , aus Aceton neutrale, derbe, 3-seitige Täfelchen, F. (Zers.) 278—280°, ll. in Methanol. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ , farblose Prismen aus Aceton; F. 157—159°; ll. in den Alkoholen, Rk. bas.; OTTOSCHE Probe negativ. Ausbeute 80%;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -295^{\circ}/d$  (in absol. A.). — Oxydation der Benzalverb. mit  $\text{KMnO}_4$ -Aceton u. etwas Eg., Ausziehen mit 2-n.  $\text{NH}_3$  (B), Eintragen des  $\text{MnO}_2$ -Schlammes in  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  in W. gab (A) farblose Nadeln des *Sulfats*, woraus mit  $\text{NH}_3$  in h. W. winzige Nadeln der *Base*  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}$  (oder  $\text{H}_{28}$ ?)  $\text{O}_4\text{N}_2$  gefällt wurden, die die Strychninrk. gaben. F. 265—268° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 25,6^{\circ}/d$  (in 95%ig. Ameisensäure). *Hydrochlorid*: derbe, tafelige Prismen, F. 233—236°; *Perchlorat*  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{HClO}_4$ , derbe Prismen u. Tafeln. *Acetylderiv.*  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$  (oder  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2$ ), F. 242—245°; *Perchlorat* davon: kleine, derbe, 3- u. 5-seitige Tafeln. — (B) gab durch Eindampfen im Vakuum bräunliche Krystalle der Säure (C = 64,06; H = 5,72%); derbe, rechtwinklige Prismen, F. 295—300°. Mit n- $\text{HClO}_4$  fielen schief-4-seitige Blättchen. — Oxydation ohne Eg. gab durch Ausziehen mit 2-n.  $\text{NH}_3$ , usw. die Säure (C = 64,07; H = 6,07; N = 7,43), F. (Aufschäumen) gegen 300°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +91,3^{\circ}/d$  (in 1 Mol.  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$ ). OTTO-Rk. positiv. — Das Acetonfiltrat gab durch Einengen den Stoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$  (N = 6,11%;  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  verlangt 8,00%); F. 256° (roh), rein 263—264° (aus  $\text{CHCl}_3$ );  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -30,8^{\circ}/d$  (in 95%ig. Ameisensäure). — Der  $\text{MnO}_2$ -Schlamm lieferte durch Auflösen in  $\text{SO}_2$ -W. usw. das *Perchlorat* der  $\text{C}_{28}$ -Base. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 108—12. 10/1. 1934. Berlin, Univ.) KRÖHNKE.

**Hermann Heinemann**, *Über Yohimbe-Alkaloide*. VI. hat 4 Nebenbasen aus der Yohimbeherinde isoliert, von denen sich 2 als bekannt erwiesen (*Alloyohimbin*, vgl. HAHN u. BRANDENBERG, C. 1927. I. 2550, ident. mit dem Dihydroyohimbin von WARNAT, C. 1926. II. 2601, u.  $\alpha$ -Yohimbin, vgl. LILLIG u. KREITMAIR, Mercks Jb. 1928. 20, HAHN u. SCHUCH, C. 1930. II. 1085, WARNAT, l. c., dort Isoyohimbin genannt, u. C. 1931. I. 621). Damit erhöht sich die Zahl der Yohimbebasen auf 8. Die beiden neuen Basen werden  $\beta$ -Yohimbin u.  $\delta$ -Yohimbin, beide  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ , genannt.

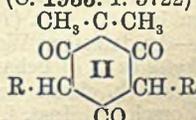
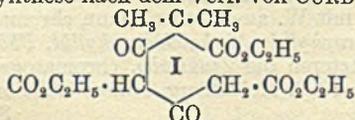
**Versuche.**  $\alpha$ -Yohimbin, Reinigung durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methanol, sie kommt daraus mit 1 Mol. Methanol, F. 234—235°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  (für die getrocknete Verb. in absol. A.) =  $-28,0^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$  (für das *Hydrochlorid* in W.) =  $+53,6^{\circ}$ . —  $\alpha$ -Yohimboasäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , daraus mit  $\text{KOH}$  in A., mit Methanol u. Tierkohle gereinigt, F. (Zers.) 276°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$  (in Pyridin) schließlich =  $+50,1^{\circ}$ . — Löslichkeit in A.: 0,3 Gew.-% bei 17°. —  $\alpha$ -Yohimbäthylin, rein aus 95%ig. A., F. 236°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  (in Pyridin) =  $-6,7^{\circ}$ . *Hydrochlorid*: Nadeln, wl. in W.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  (in W.) =  $+64^{\circ}$ . —  $\beta$ -Yohimbin: durch Lösen von 100 g Rohprod. in 1,5 l Methanol erhält man große, 4-eckige Blätter; mehrmals aus Methanol umkrystallisiert, zeigt die Substanz den F. 235—236°; sie verliert im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  2 Moll. Krystallmethanol;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -46,8^{\circ}$  (in Pyridin); für die getrocknete Verb.:  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -54^{\circ}$  (in Pyridin). Die freie Base fällt aus den Salzen zuerst gallertig, beim Erhitzen auf dem W.-Bad als *Monohydrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Prismen. — *Hydrochlorid*  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , mit A.-HCl. Derbe Krystalle aus W. F. (Zers.) 292°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +27,7^{\circ}$ . — Der Misch-F. des  $\beta$ -Yohimbins mit dem +dr. Yohimbin ist 235—236°, er bleibt bei der Reinigung konstant u. ist kein Kriterium für die Reinheit. —  $\beta$ -Yohimboasäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; aus dem  $\beta$ -Yohimbin mit alkoh.  $\text{KOH}$ , F. (mit Eg. gefällte Verb.) 253—257°, bei feinen Pulvern 250—251°; aus Methanol: 270°, bzw. 260—261°; in allen Fällen blässig.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15,8^{\circ}$  (in Pyridin). —  $\delta$ -Yohimbin, isoliert aus 1,5 kg Yohimbin pur., aus dem die Hauptmengen von Allo-,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Yohimbin entfernt waren; Ausbeute 17 g. F. (aus 88 Raumteilen abs. A.) 254°, Prismen, wl. in Methanol, ll. in Pyridin;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -50^{\circ}$  (in Pyridin). — *Hydrochlorid*  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , schuppenförmige Krystalle, F. (Zers.) 288°. Wl. in W., leichter in Methanol;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18,6^{\circ}$  (wasserfrei in Methanol). —  $\delta$ -Yohimboasäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus  $\delta$ -Yohimbin durch Verseifen mit alkoh.  $\text{KOH}$ ; läßt sich, frisch als stark wasserhaltiges Hydrat gefällt, mit Ä. ausschütteln. Ll. in A., Methanol, Aceton, h. W. Reinigung durch Lösen in Methanol u. Erhitzen, wonach sie in Methanol viel schwerer l. ist. F. (W.-frei aus Methanol) 253°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1,5^{\circ}$  (in Pyridin). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 15—21. 10/1. 1934. Braunschweig, Buchler u. Co. Chinin-Fabrik.) KRÖHNKE.

**A. Orechhoff und N. Proskurnina, Über Sophoraalkaloide. IV. Über die Alkaloide der Samen von *Sophora pachycarpa*.** (III. vgl. C. 1933. II. 1359.) Die Samen dieser Pflanze enthalten etwa dieselbe Menge Alkaloide wie das Kraut (I. Mitt.), aber die niedrigst. Teile fehlen vollständig. Das Basengemisch wurde mittels der Hydrojodide fast restlos in 2 Basen von der Zus.  $C_{15}H_{24}ON_2$  zerlegt. Die eine, *Sophocarpin* genannt, krystallisiert zum Unterschied von den bekannten Isomeren dieser Reihe mit 1  $H_2O$ , ist linksdrehend, stark einsäurig u. beständig gegen alkoh. KOH. Der O u. das zweite N-Atom sind indifferent. — Das andere Alkaloid, *Sophocarpidin* genannt, ist rechtsdrehend u. in seinen Eigg. dem von KONDO (C. 1928. I. 2407) aus *Sophora flavescens* isolierten Matrin auffallend ähnlich, tritt jedoch nicht in mehreren Formen auf. Es wird, wie Matrin, durch alkoh. KOH leicht zu einer Aminosäure, *Sophocarpidinsäure* genannt, aufgespalten, welche fast dieselbe Drehung, aber einen anderen F. als die Matrinsäure aufweist. Eine Gegenüberstellung mehrerer Salze der beiden Basen ergibt kein eindeutiges Bild; einige schm. fast übereinstimmend, andere nicht. Vff. sehen daher vorläufig die beiden Alkaloide als verschieden an.

**Versuche.** Samen mit 2% Eg. enthaltendem A. perkoliert, Lsg. mit  $NH_4OH$  neutralisiert, A. abdest., 10%/ig.  $H_2SO_4$  zugefügt, Filtrat gründlich mit Ä. gewaschen, mit festem  $K_2CO_3$  gesätt. u. ausgeäthert. Rohausbeute 2,2%. In wenig A. gel., mit HJ kongosauer gemacht, i. V. stark eingeengt, Nd. abgesaugt u. mit etwas Aceton gewaschen; rohes Sophocarpinhydrojodid. Mutterlauge i. V. verdampft, Rückstand mit Aceton verrieben, abgesaugt, mit Aceton gewaschen u. ca. 10-mal aus A. fraktioniert krystallisiert, jedesmal das schwerer l. Sophocarpinsalz entfernt. — *Sophocarpin*,  $C_{15}H_{24}ON_2 + H_2O$ . Rohes Hydrojodid mit absol. A. ausgekocht, dann daraus umgel., w. wss. Lsg. mit  $K_2CO_3$  gesätt. Aus W. Krystalle, F. 81–82°,  $[\alpha]_D^{18} = -29,44^\circ$  in A., im Vakuumexsiccator wasserfrei, F. 54–55°, aus PAe. Nadelbüschel, wl. in k. W. Löslichkeit in W. bei 70–80° maximal, bei höherem Erhitzen wieder Trübung. *Hydrochlorid* u. *Hydrobromid*, sl. in W., aus Isoamylalkohol gut krystallisierbar, bei 230–240° dunkel, F. > 300°. *Hydrojodid*,  $C_{15}H_{25}ON_2J$ , aus viel A. derbe Kryställchen, gegen 240° dunkel, F. > 300°. *Chloroaurat*,  $(C_{15}H_{25}ON_2)AuCl_4$ , hellgelb, krystallin, F. 166 bis 170°. *Chloroplatinat*, aus verd. HCl orangerote Täfelchen, F. 209–212° (Zers.). *Pikrat*, aus W. gelbe Kryställchen, F. 155–157°. *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{27}ON_2J$ , aus A. Nadeln, F. 200–202°. — *Sophocarpidin*,  $C_{15}H_{24}ON_2$ . Aus dem Hydrojodid wie oben; in Ä. aufgenommen. Aus PAe. Nadeln, F. 73–76°,  $[\alpha]_D^{20} = +38,38^\circ$  in A., zl. in k., weniger in w. W. Die *Hydrohalogenide* krystallisieren gut. Chloroaurat zers. sich sofort unter Au-Abscheidung. *Chloroplatinat*,  $(C_{15}H_{26}ON_2)PtCl_6 + 3 H_2O$ , aus 10%/ig. HCl orangerote Tafeln, F. 228–230°. *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{27}ON_2J + 2 C_2H_6O$ , aus absol. A., sehr hygroskop. — *Sophocarpidinsäures Kalium*,  $C_{15}H_{25}O_2N_2K + 4 H_2O$ . Durch 4-std. Kochen von Sophocarpidin mit ca. 10%/ig. alkoh. KOH u. Einengen. Aus W. seidige Nadeln, F. 160–165°, bei 105° mit noch 1  $H_2O$ , bei 125° wasserfrei, F. 222–226°, sehr hygroskop. — *Sophocarpidinsäure*,  $C_{15}H_{26}O_2N_2 + 4 H_2O$ . Durch Erhitzen des vorigen mit gesätt.  $NH_4Cl$ -Lsg. Aus W. Prismen, F. 170–175°, bei 105° wasserfrei, F. 200–202°,  $[\alpha]_D^{18} = +19,16^\circ$  in W. *Chloroaurat*, aus 10%/ig. HCl gelbe Nadelchen, F. 194–195°. *Chloroplatinat*, aus 10%/ig. HCl orangerote Nadeln, F. > 250°. — Verb.  $C_{15}H_{24}O_2N_2(CH_3)_2J + H_2O$ . Obiges K-Salz in  $CH_3OH$  mit  $CH_3J$  4 Stdn. gekocht,  $CH_3OH$  abdest., in W. gel., mit  $K_2CO_3$  gesätt. u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus Aceton Nadeln, F. 212–214°. — Obige Säure mit Acetanhydrid 3 Stdn. erhitzt, mit W. zers., mit  $K_2CO_3$  gesätt. u. ausgeäthert. Das so erhaltene Sophocarpidin zeigte F. 85–87° (aus PAe.), Misch-F. mit obigem gegen 80°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 77–83. 10/1. 1934. Moskau, Pharmazeut. Inst.)

LINDENBAUM.

**Alexander Robertson und William F. Sandrock, Bestandteile von *Filix mas*.** II. *Synthese der Filicinsäure.* (I. vgl. C. 1933. II. 2276.) Die von BOEHM durch hydrolyt. Zers. von Filicin, Aspidin, Albaspidin u. Flavaspidinsäure erhaltene *Filicinsäure* soll die Konst.-Formel II (R = H) besitzen. Vff. haben die Richtigkeit dieser Formel durch Synthese nach dem Verf. von CURD u. ROBERTSON (C. 1933. I. 3722) bewiesen.



**Versuche.** *Dimethylmalonsäuremonoäthylester*,  $C_7H_{12}O_4$ . Alkoh. Lsg. des Diäthylesters allmählich mit Lsg. von 1 Mol. KOH in Ä. versetzt, jedesmal bis zur

neutralen Rk. erwärmt, schließlich kurz gekocht, nach 24 Stdn. i. V. eingengt, mit Ä. das K-Salz gefällt u. mit HCl zers. Kp.<sub>6</sub> 114—116°. — *Chlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Mit PCl<sub>5</sub> unter Kühlung. Kp.<sub>19</sub> 74—78°. — *Anilid*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Aus vorigem mit Anilin bei 0°. Aus PAe. Prismen, F. 47—48°. — *1,1-Dimethylpentandion-(2,4)-1,3,5-tricarbon-säureäthylester (I)*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Aus Acetondicarbon-säureester u. Na-Pulver in Ä. bei 0° hergestellte Lsg. des Na-Deriv. mit äth. Lsg. obigen Chlorids versetzt, 1 Stde. stehen gelassen, 15 Stdn. gekocht, mit W. verd. usw. Kp.<sub>6</sub> 175—180°, gelbes, viscoses Öl. — *1,1-Dimethylcyclohexantrion-(2,4,6)-3,5-dicarbon-säureäthylester (II)*, R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. I in Ä. mit A.-freiem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa reagieren gelassen, Ä. abdest., 1 1/2 Stde. auf 100° erhitzt, in W. gel., mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Aus Lg. Nadeln, F. 147—148°, l. in wss. NaHCO<sub>3</sub>. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> dunkelrot, auf Zusatz von W. rotbraun. — *1,1-Dimethylcyclohexantrion-(2,4,6) (Filicinsäure) (II)*, R = H, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Vorigen in 15%ig. wss. NaOH mit etwas Zn-Staub 10 Stdn. gekocht, bei 0° mit 40%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Aus W. Prismen, F. 220° (Zers.) beim Einbringen in Bad von 210° u. schnellem Erhitzen, ident. mit dem Naturprod. Mit wss. FeCl<sub>3</sub> rotbraun; mit h. Anilin rotviolett; mit Anilin u. Eg. grün. (J. chem. Soc. London 1933. 1617—18. Dez. London, Univ.) LB.

**Robert Robinson**, *Natürliche Farbstoffe und ihre Analoga*. (Vgl. C. 1933. II. 2677.) (Nature, London 132. 625—28. 21/10. 1933.) SCHÖN.

**Richard Kuhn und Alfred Winterstein**, *Reduktionen mit Zinkstaub in Pyridin. III. Umkehrbare Hydrierung und Dehydrierung der Chlorophylle*. (II. vgl. C. 1932. II. 3890.) Unterwirft man die *Chlorophylle* oder *Methylchlorophyllide* der Red. mit Zn u. Eg. in Pyridin, so verschwindet nach einigen Sek. die grüne Farbe. Das braune Filtrat der *Leukochlorophylle* färbt sich bei Luftzutritt wieder tiefgrün mit roter Fluorescenz. Durch chromatograph. Analyse (WINTERSTEIN u. STEIN, C. 1933. II. 3437) lassen sich die regenerierten Farbstoffe von Zers.-Prodd. trennen. Sie stellen unverändertes Chlorophyll dar, das die Phasenprobe gibt u. in der elementaren Zus. mit dem Ausgangsprod. übereinstimmt. Estergruppen sind nicht abgespalten (Unlöslichkeit in Alkali), mit 2-n. HCl entstehen dieselben Spaltprodd. wie mit ursprünglichem Chlorophyll. Ersatz des Mg durch Zn hat nicht stattgefunden. Es werden 70—80% des angewandten Farbstoffs zurückgewonnen. Nach diesem Verf. lassen sich auch *Protoporphyrin*, sowie *Phäophorbid* u. *Phäophytin* (a u. b) zu Leukoverbb. reduzieren. Bei den beiden letzteren erhält man nach Einw. von O<sub>2</sub> komplexe *Zinkverbb.* Die aus Phäophytin a u. b erhaltenen Zinkverbb. lassen sich chromatograph. in die den Chlorophyllen a u. b entsprechenden Vorb. zerlegen. Sie geben ähnliche Phasenproben wie diese; die Absorptionsbanden sind gegenüber den Chlorophyllen um 3—4 mμ nach der kurzwelligen Seite des Spektrums verschoben. Sie enthalten 4,26% Zn u. dürften mit der *Phäophytin-Zinkverb.* I von WILSTÄTTER u. SJÖBERG (C. 1924. II. 1801) ident. sein. Bei metallfreien Chlorophyllderiv. führt die Red. also zu Zinkkomplexen, aber bei den Mg-Komplexen wird das Mg nicht verdrängt. Im Gegensatz zu Porphyrinen läßt sich auch nach dieser Methode *Hämin* nicht entfärben. Die Hydrierung u. Dehydrierung des Chlorophylls unter Erhalt des komplex gebundenen Mg ist pflanzenphysiolog. bemerkenswert. Nach FISCHER, SÜS u. KLEBS (C. 1931. II. 3495) könnte bei der Assimilation der Pflanze ein System Chlorophyll ⇌ Dehydrochlorophyll wirksam sein, in welchem das Chlorophyll als H-Donator fungiert. Demgegenüber nehmen Vff. an, daß das System Chlorophyll ⇌ Leukochlorophyll von Bedeutung ist. Diese Auffassung steht im Einklang mit einer Hypothese von STOLL (C. 1933. I. 1634), nach der aktivierte Kohlensäure als H-Acceptor höherer Hydrierungsstufen des Chlorophylls angesehen wird. — Die Leukochlorophylle zeigen ein ganz anderes Verh. als die *Dihydroverbb.* der Chlorophylle (FISCHER u. LAKATOS, C. 1934. I. 1195), da letztere gegen O<sub>2</sub> völlig beständig u. auch spektroskop. nicht mit den braunen Leukochlorophyllen zu verwechseln sind.

**Versuche. Hydrierung und Dehydrierung von Chlorophyll a.** 100 mg Chlorophyll a in 50 ccm absol. Pyridin lösen, 0,5 ccm W. u. 7,5 g Zinkstaub, dann tropfenweise so viel Eg. (0,5—1 ccm) zugeben, bis Lsg. sich schwach erwärmt. Nach 15—20 Sek. ist Lsg. rein braun. Absaugen, an der Luft schütteln, wobei grüne Farbe wiederkehrt. Nach Zusatz von 100 ccm Bzn. (70—80°) Pyridin mit W. auswaschen, dann chromatograph. reinigen. — In derselben Weise wurden *Chlorophyll b*, *Methylchlorophyllid*, *Phäophorbid* u. *Phäophytin* (a + b) behandelt, u. aus letzteren die *Zinkverbb.* chromatograph. isoliert. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1741—45. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung, Inst. f. Chemie.) SCHÖN.

**Alfred Herzog**, *Über Methyl- und Äthylester des Hämatoprosthetins und einer Verbindung von der Formel C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Fe und zur Frage der Kohlenstoffzahl der prosthe-*

tischen Gruppe des Blutfarbstoffes. Vf. gewinnt Methyl- sowie Äthylester des Hämato-prosthetins u. einer Verb. der Formel  $C_{34}H_{33}O_4N_4Fe$  u. beschreibt die Eigg. dieser Körper näher. Durch Berechnung wird dann die Zus. der Kernsubstanzen der veresterten Präparate ermittelt u. auf diesem Wege nachgewiesen, daß das Hämato-prosthetin in Übereinstimmung mit früheren Befunden (C. 1933. II. 3294) nur 33 C-Atome besitzt. Gleichfalls ergibt die Berechnung, daß den von W. KÜSTER aus Blut dargestellten Methylestern Kernsubstanzen mit einer Zahl von C-Atomen von 33 aufwärts zugrunde liegen u. daß die veresterten Präparate mit Kernsubstanzen von 33 C-Atomen als Ester der prosthet. Gruppe anzusehen sind. Die Berechnung ergibt weiter, daß die Kernsubstanzen mit mehr als 33 C-Atomen auf eine nicht immer an den gleichen Stellen erfolgende Spaltung von Globin zurückzuführen sind, so daß ursprünglich dem Globin angehörende C-Atome an die prosthet. Gruppe gebunden bleiben. (Biochem. Z. 267. 48—56. 1933.)

ORTH.

**Hans Fischer und Karl Zeile**, *Bemerkung zu der Arbeit von Alfred Herzog: Über die prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffes, deren kristallinische Isolierung und deren Synthese mit nativem Globin zu Hämoglobin.* In Nacharbeitung der Verss. A. HERZOGS (vgl. vorst. Ref., sowie C. 1933. II. 3294) gelingt es Vf. den Beweis zu erbringen, daß die dort als „Hämato-prosthetin“ bezeichnete Substanz in Wirklichkeit das *Mon ammoniumsalz des Hämatins* darstellt u. entgegen den Befunden HERZOGS mittels NaCl- sowie HCl-haltigem kochendem Eg. spielend leicht in Chlorhäm in überführbar ist. Dieses wird in Form der „TEICHMANN'schen Krystalle“ kristallisiert erhalten. Es gelingt weiter auch, die oben beschriebene Substanz in Mesoporphyrin überzuführen, das als Dimethylester mit aus Häm in dargestelltem Mesoporphyrin-dimethylester ident. ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 222. 151—54. 15/12. 1933.)

ORTH.

**Stefan Schönberger**, *Über die Lichtbrechung der Hämoglobine verschiedener Tierarten.* Es wird festgestellt, daß die Refraktionskonstante „a“ der Lsgg. aus Pferde-, Hunde- u. Rinderhämoglobin verschieden ist u. zwar beträgt diese beim Pferd 194, beim Hund 203 u. beim Rind 209 ( $\lambda = 656,3, m\mu$ , Linie  $H_{\alpha}$ ). Daraus folgt aber, daß bei den Hämoglobinkonz.-Bestst. der aus verschiedenen Hämoglobin- bzw. Blutlsgg. mit den für die betreffende Tierart ermittelten Konstanten gerechnet werden muß. Oxyhämoglobinkrystalle ergeben in W., verd. Na-Hydrocarbonat oder verd.  $NH_3$  gelöst, dieselbe Refraktionskonstante. Einheitliche Refraktionskonstanten werden beim Pferdehämoglobin nur von der 3. Krystallisation aufwärts erhalten; beim Rind u. Hund werden dagegen schon bei den ersten Krystallisationen einheitliche Werte erhalten. Der Brechungsexponent des CO-Hämoglobins entspricht dem des Oxyhämoglobins. (Biochem. Z. 267. 57—63. 1933.)

ORTH.

**Norman Wingate Pirie**, *Verbesserte Methoden für die Isolierung von Methionin und Ergothionein.* In einer früheren Mitt. (C. 1934. I. 414) wurde die Verwendung von Hg(II)-Acetat an Stelle von Hg(II)-Sulfat zur Abtrennung von Methionin aus einem Aminosäurengemisch beschrieben. Nun wird gezeigt, daß die Wirksamkeit dieser Hg(II)-Acetatfällung durch *Phosphorwolframsäure* gesteigert werden kann. Zugleich ist der so erhaltene Nd. durch Baryt leicht spaltbar, wobei keine Gefahr einer Racemisierung besteht. Aus dem anfallenden Aminosäuregemisch kann Methionin mit Hg(II)-Chlorid in schwach saurer Lsg. ausgefällt werden. Daneben scheinen noch erhebliche Mengen an Phenylalanin u. Prolin enthaltenden Peptiden abtrennbar zu sein. *Caseinogen* dürfte sich als bestes Ausgangsmaterial erweisen. — Die Cuproverb. von Ergothionein ist zuerst von WILLIAMSON u. MELDRUM (C. 1932. II. 2985) zur Isolierung aus Blut benutzt worden. Vf. verwendet diese jetzt für die ergibigere Herst. von Ergothionein aus *Mutterkorn*. Die Cuproverb. ist, wie auf Grund früher geäußelter Ansichten (C. 1931. II. 2141) zu erwarten war, in einem Überschuß von Cuprooxyd unl., dagegen l. in W. Mit Hilfe dieser letzten Eg. gelingt die Trennung von einem purinähnlichen Körper. Die Cuproverb. von Ergothionein zersetzt sich an Luft rasch; sie scheint die Zus.  $(C_9H_{15}O_2N_3S)_2SO_4Cu_2$  zu besitzen. (Biochemical J. 27. 202—05. 1933. Cambridge, University, Biochemical Labor.)

SCHÖBERL.

**St. Przylecki**, *Über die gleichzeitige Wirkung von Elektrolyten und Alkohol auf Gelatine unterhalb des isoelektrischen Punktes von Michaelis.* Die Verss. dieser u. einer früheren Arbeit des Vfs. (C. 1931. I. 432) ergaben, daß eine alkoh. Gelatinelsg. mit einem  $pH$  zwischen 1,5 u. 10,0 durch Zusatz bestimmter Salzmengen zum Koagulieren gebracht werden kann. Die Koagulation tritt um so leichter ein, je höhere Wertigkeit das „Gegenion“ (nach PAULI), dessen Ladung der des Kolloids entgegengesetzt ist,

besitzt; diese Wrkg. beruht wahrscheinlich auf der Verminderung der Ladung des Kolloids. Zusatz von Salzen mit multivalenten „Nebenionen“ (nach PAULI) setzt die koagulierende Wrkg. des Gegenions herab. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 106. 134—36. Warschau, Univ., Lab. de chim. biol.) PANTKE.

[russ.] Wladimir Nikolajewitsch Krestinski, Vorlesungen über die Chemie der Terpene. Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (179 S.) Rbl. 2.25.

## E. Biochemie.

**N. Rashevsky**, *Einige physikalisch-mathematische Betrachtungen über die Nervenleitung*. Die Fortpflanzung eines Nervenimpulses ist grundsätzlich verschieden von der Fortpflanzung anderer in der Physik vorkommender Störungsarten. Sie wird nicht durch eine Differentialgleichung beschrieben, sondern führt zu einer einfachen Integralgleichung. Ähnlich ist ihr auf anorgan. Gebiet die Fortpflanzung der Aktivierung passiver Metalloberflächen. Vf. behandelt diese Fortpflanzungsart mathemat. für zwei verschiedene Fälle. Im ersten Fall wird angenommen, daß der Nerv in seiner ganzen Länge elektr. einheitlich ist; dann ergibt sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ein einfacher Ausdruck, dessen Anwendung z. B. auf den Hüftnerf des Frosches zu dem Wert 15 m pro Sek. führt. Im zweiten Fall wird angenommen, daß die Nervenscheide ein vollständiger Isolator ist, außer an den RANVIERSchen Knoten, die elektr. leiten; dann würden also die elektr. Eigg. längs des Nervs period. schwanken. Für diesen Fall erhält man einen komplizierteren Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, der sich dem obigen einfachen nähert, wenn sich die Abstände zwischen den Knoten dem Wert Null nähern. — Der Einfluß möglicherweise vorhandener Kapazität wird kurz diskutiert. (Physics 4. 341—49. Sept. 1933. East Pittsburgh, Westinghouse Research Labb.) ERBE.

**R. W. Gerhard** und **H. K. Hartline**, *Der Gaswechsel der „natürlichen“ und „künstlichen“ Nervenimpulse*. Es werden Nervenreizverss. mit dem Auge u. dem langen Opticus von *Limulus polyphemus* (horseshoe crab) durchgeführt, wobei eine hochempfindliche Methode zur Ermittlung des O<sub>2</sub>-Verbrauches von nur einem Milligramm Gewebe von Minute zu Minute benutzt wird. Einzelheiten der Methode u. der Ergebnisse an anderer Stelle. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch des Nerven steigt im Durchschnitt um 41%, wenn das Auge beleuchtet wird u. natürliche Erregungswellen dem zugehörigen Nerven entlanglaufen. Reizung des Nerven mit Induktionsströmen bewirkt ähnliche Zunahmen. Vielleicht wird kurz nach Beginn der Reizung NH<sub>3</sub> frei. Vf. schließen, daß Erregungsimpulse physiolog. Ursprungs u. solche der direkten Reizung des Nervenstranges ident. sind. Die vorliegenden Tatsachen geben keine Berechtigung, zwischen „natürlichen“ u. „künstlichen“ Nervenerregungen zu unterscheiden. (Naturwiss. 21. 882—83. 15/12. 1933. Chicago.) SCHÖBERL.

**Friedrich Klemperer**, *Über die „mitogenetische Strahlung“*. Übersichtsreferat. (Therap. d. Gegenwart 74. 557—59. Dez. 1933.) KREBS.

**J. Gray** und **C. Ouellet**, *Scheinbare mitogenetische Inaktivität aktiver Zellen*. Mit Hilfe eines photoelektr. Zählers nach GEIGER-MÜLLER (Empfindlichkeit 50 Quanten pro qcm u. Sek.) konnte eine mitogenet. Strahlung bei befruchteten Seeigeleiern, Spermatozoen, Hefe nicht nachgewiesen werden. Irreführende Resultate können durch flüchtige Stoffe (H<sub>2</sub>O-Dampf), die sich an der Oberfläche des Zählers kondensieren, erhalten werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B 114. 1—9. 1/11. 1933. Cambridge, Abt. f. exp. Zoolog. u. Kolloidlehre.) KREBS.

**Fritz Lipmann**, *Stoffwechselversuche an Gewebekulturen, insbesondere über die Rolle der Glykolyse im Stoffwechsel embryonaler Zellen*. Bei völligem Fehlen von O<sub>2</sub> wachsen Fibroblasten in Gewebekulturen nur noch sehr langsam. Die Glykolyse reicht also zur Aufrechterhaltung des Wachstums nicht aus. (Biochem. Z. 261. 157—64. 20/5. 1933. Kopenhagen, Carlsberg Lab.) KREBS.

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

**K. Myrbäck** und **S. Myrbäck**, *Über die Grenzverzuckerung der Stärke und das sogenannte Komplement der Amylasen*. Vf. konnten die von PRINGSHEIM (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 1762) angegebene Förderung des Grenzabbaues durch sog. „Komplement“ (gewonnen durch Behandlung von Hefe mit Pepsin) nicht bestätigen. Sie haben daraufhin mit den Originalpräparaten von PRINGSHEIM gefunden, daß bei

20 u. 30° keine Wrkg. eintritt, daß aber bei 40° (PRINGSHEIM arbeitete bei 37°) „eine nicht ganz unbeträchtliche Steigerung der Maltoseausbeute durch Hefekomplement“ zu beobachten ist. Vff. führen daher die Wrkg. der Komplementen auf die an sich bekannte Schutzwrkg. von Eiweißabbauprodukten zurück. — Vff. haben aus Grünmalzextrakt  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylase hergestellt, u. die nach 24 Stdn. gebildeten % Maltose ermittelt; dabei fanden sie, daß Grünmalzextrakt eine höhere Verzuckerung (nämlich 84,4) als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylase (66,2 bzw. 66,7%) bewirkt; Grünmalzextrakt +  $\alpha$ -Amylase bildet 85,0% Maltose. Vff. halten es für möglich, daß die weitergehende Verzuckerung durch Ggw. einer besonderen „Dextrinase“ bedingt ist. — Die Verzuckerungsgrenze ist auch von der Natur der angewandten Stärke abhängig. So kann durch besondere Art des Erhitzens eine l. Stärke hergestellt werden, die durch Malzamyase fast vollständig in Maltose übergeführt wird. (Svensk kem. Tidskr. 45. 230–36. Okt. 1933. Stockholm, Univ.) HESSE.

**K. A. C. Elliott und D. Kellin**, *Der Hämatingehalt der Meerettichperoxydase*. Im Gegensatz zu den Angaben von KUHN, HAND u. FLORKIN (C. 1932. I. 1675) konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Geh. an Hämatin u. der Peroxydat. Wirksamkeit gefunden werden. (Proc. Roy. Soc., London Ser. B. 114. 210–22. 1/1. 1934. Cambridge, Biochem. Lab. u. Molteno Inst.) HESSE.

**E. Negelein und W. Gerischer**, *Direkter spektroskopischer Nachweis des sauerstoffübertragenden Ferments in Azotobakter*. In atmenden Azotobakterzellen kann man das O<sub>2</sub>-übertragende Ferment mit dem Spektroskop sehen. O<sub>2</sub> oxydiert das Ferroeisen des Ferments zu Ferrieisen, wobei die Bande bei 632  $\mu$  nach 647  $\mu$  wandert. CO reagiert mit dem Fe der reduzierten Form (Verschiebung der Bande von 632  $\mu$  nach 637  $\mu$ ), HCN aber mit dem Fe der oxydierten Form (hierbei verschwindet die Bande 647  $\mu$ ). So sieht man im Spektroskop, wie der O<sub>2</sub> mit dem Fermenteisen reagiert, u. wie CO u. HCN die Atmung hemmen. Auch das Cytochrom des Azotobakter ist mit dem Spektroskop sichtbar; es reagiert aber weder mit O<sub>2</sub> noch mit CO oder HCN. (Naturwiss. 21. 884. 15/12. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) SCHÖBERL.

**Graham W. Marks und Denis L. Fox**, *Die Inaktivierung der Katalase der Miesmuschel durch Sauerstoff*. Die Katalase in Extrakten aus der Miesmuschel (*Mytilus californianus*) wird direkt oder indirekt durch Sauerstoff zerstört. Die Wrkg. dieser Katalase ist innerhalb eines bestimmten Bereiches der Konz. des Enzyms proportional u. unabhängig von der Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (J. biol. Chemistry 103. 269–83. Nov. 1933. La Jolla, Californien, Univ.) HESSE.

**Wm. A. Perlzweig**, *Die Aktivierung von Urease*. Die Prüfung von Jackbohnenmehlextrakten u. kristallinen Ureasepräparaten von sehr verschiedener Aktivität mittels der Nitroprussidnatriumrk. auf die SH-Gruppen ergab, daß die aktiveren Präparate eine stärkere Nitroprussidnatriumrk. aufwiesen als die schwächeren Präparate. Durch Luft-O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird die Ureaseaktivität abgeschwächt. Sie läßt sich aber durch Cyanide, SH-Verbb., Cystein u. reduziertes Glutathion wieder auf die n. Wirksamkeit zurückführen. Aus den Verss. kann gefolgert werden, daß die Aktivität der Urease auf eine SH-Verb. zurückgeführt werden kann u. deshalb ein SH-Aktivator aus dem Ferment abtrennbar sei, sowie daß die enzymat. Prozesse in Beziehung zu den Oxydo-red.-Potentialen des Systems stehen. (Science, New York [N. S.] 76. 435–36. 1932. Duke Univ. School of Medicine.) KLEVER.

**James B. Sumner und Lloyd O. Poland**, *Sulphydrylverbindungen und kristallisierte Urease*. (Vgl. C. 1933. II. 75.) PERLZWEIG (vorst. Ref.) vermutet auf Grund eigener Verss., daß die Ureaseaktivität auf SH-Verbb. zurückzuführen u. deshalb ein SH-Aktivator aus dem Ferment abtrennbar sei. Vff. haben weitere Verss. über den Zusammenhang zwischen kristallisierter Urease u. SH-Gruppen durchgeführt. Aus 30%ig. A. umkristallisierte Urease aus Jackbohnenmehl gibt eine positive Nitroprussidnatriumrk., die 0,02 mg Glutathion pro mg Urease äquivalent ist. Jedoch wird festgestellt, daß nur für rund 3% der Färbung hervorrufenden Substanzen des Jackbohnenmehls das Ferment selbst verantwortlich ist. Außerdem ist diese Begleit-substanz der Urease im Gegensatz zu der des Ausgangsmaterials nicht dialysierbar. Es wird gefolgert, daß Urease selbst oder eine kolloidale Verunreinigung SH-Gruppen enthalten müsse. In verd. Schwefelsäure verbraucht 1 mg Urease 0,1 ccm 1/500-n. Jod. Da Verss. zur Abtrennung einer Verunreinigung erfolglos sind, nehmen Vff. an, daß das Ferment selbst SH-Gruppen oder Gruppen, die eine positive Nitroprussidrk. geben, enthält. Das Vork. von SH-Gruppen würde gut zur Inaktivierung der Urease durch

Ag-, Hg-, Cu-Ionen, durch Chinon oder andere oxydierende Substanzen u. zur Schutzwrkg. anderer SH-Verbb. passen. Die dialysierbare Substanz in Jackbohnenmehl hängt mit der Ureaseaktivität nicht zusammen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**. 553—55. Jan. 1933. New York, Ithaca, Cornell Univ., Medical College, Department of Physiology and Biochemistry.) SCHÖBERL.

**Elizabeth R. B. Smith** und **George R. Cowgill**, *Proteine als Anreger für die Sekretion von Pepsin*. Bei Tierverss. konnte der Befund von PAWLOW, daß die gebildete Pepsinmenge der Menge u. der Art des N in der Nahrung proportional sei, nicht bestätigt werden. Am wenigsten sekretionsfördernd wirken Casein, Milchalbumin u. Edestin. Hämoglobin u. ein Gemisch von Serumproteinen sind etwas wirksamer. Noch wirksamer sind die Proteine des Eiklar u. das Muskelprotein. (Amer. J. Physiol. **105**. 697—705. 1/9. 1933. New Haven, Conn., Yale Univ.) HESSE.

**John H. Northrop**, *Absorption von Pepsin durch kristallisierte Proteine*. In ihren Arbeiten über das erstmals vom Vf. hergestellte kristalline Pepsin hatten WALDSCHMIDT-LEITZ u. KOPRANYI (C. **1933**. I. 2828) gezeigt, daß kristallines Pepsin durch kristallisierte Proteine (Edestin; Melonenglobulin) aus seinen Legg. adsorbiert wird. Hieraus hatte WALDSCHMIDT-LEITZ geschlossen, daß durch das kristallisierte fremde Protein die aktive Gruppe aus dem Pepsin-Protein herausgenommen wird, daß also dieses Protein nur ein Begleitstoff des Pepsins ist. Vf. konnte nun zeigen, daß aus derartigen Komplexen mit kristallisierten Proteinen das Pepsin durch Waschen mit k.  $\frac{1}{4}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> herausgelöst wird u. daß ferner bei Einstellen auf etwa p<sub>H</sub> = 2,0 das fremde Protein durch das Pepsin rasch verdaut wird, wobei das Pepsin-Protein unangegriffen bleibt u. in kristalliner Form wiedergewonnen werden kann. Es hat also kein Herauslösen der akt. Gruppe des Pepsins bei der Behandlung mit kristallisierten Proteinen stattgefunden. (J. gen. Physiol. **17**. 165—94. 20/11. 1933. Princeton, ROCKEFELLER Inst. f. medic. Res.) HESSE.

**E. Herzfeld**, *Über eine tyndallmetrische Pepsinbestimmungsmethode*. Es wird ein rasches u. einfaches Serienverf. zur Best. von Pepsin mit Hilfe des Tyndallmeters (HERZFELD, C. **1931**. I. 3147) beschrieben, das den Nachweis von Pepsin bis zu 0,625  $\gamma$  gestattet. — Eiweißabbauverss. mit pepsinfreien u. pepsinhaltigen Magensäften zeigten, daß Pepsinwrkg. u. Zunahme von niederen Abbauprod. parallel gehen. (Biochem. Z. **251**. 384—93. 1932. Zürich, Univ., Med. Klinik.) PANTKE.

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

**S. L. Jodidi**, *Isolierung und Identifizierung der organischen stickstoffhaltigen und nichtstickstoffhaltigen Verbindungen, die in der Alaskaeerbse vorkommen*. I. Das Vorhandensein von Citronensäure in der Alaskaeerbse. Die hauptsächlich in der Konservendindustrie verwendete Alaskavarietät der Erbse (*Pisum sativum*) enthält getrocknet 0,36% Citronensäure. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 4663—64. 1933. Washington [D. C.], U. S. Dep. of Agr.) BEHRLE.

**H. Minssen**, *Das ansehnliche Mannagras oder der Wasserschwaden (*Glyceria spectabilis*), eine stark blausäurehaltige Grasart. Mit einem Überblick über heute als blausäurehaltig bekannte Pflanzen, insbesondere Gräser. *Glyceria spectabilis* enthält in allen ihren Teilen u. mehr oder weniger auch in jedem ihrer Entwicklungszustände eine blausäurehaltige Substanz, die für diese Art als einzige aller altheim. Grasarten charakterist. ist. In richtig getrocknetem Heu bleibt die Menge der blausäurehaltigen Substanz jahrelang unverändert, bei einem Feuchtigkeitsgeh. von mehr als 20% aber nimmt sie an Menge schnell ab. Verss. zur Isolierung eines Blausäureglykosids scheiterten an der leichten Abspaltbarkeit der HCN, so daß vermutet wird, daß die HCN hier nicht in glykosid., sondern nur ganz leichter andersartiger Bindung vorliegt. (Landwirtsch. Versuchsstat. **117**. 279—312. 1933. Bremen, Lab. I d. Moor-Versuchsstation.) LINSER.*

**R. Fosse** und **A. Brunel**, *Über die Gegenwart von Allantoinensäure bei Pilzen*. Allantoinensäure wurde durch direkte Xanthydrolfällung in den harnstofffreien Pilzen *Coprinus micaceus* u. *Collybia dryophila* nachgewiesen. Einzelheiten der Methodik vgl. Original. Die Menge der Allantoinensäure schwankt zwischen 0,014 u. 0,672% (bezogen auf Trockengewicht), u. ist je nach dem Zustand des Pilzes verschieden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. **197**. 288—91. 24/7. 1933.) LINSER.

**B. K. Blount**, *Der Farbstoff auf den Tomatenstengeln*. Die Stengel der Tomate (*Lycopersicon esculentum*) schwitzen winzige Fl.-Tröpfchen aus, aus denen durch Abwischen mit kleinen Tüchern aus Leinen u. nachfolgende Extraktion mit A. *Rutin* (*Quercetin-3-rhamnoglykosid*), C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (hellgrüne Nadeln aus verd. A., wandelt

sich bei 185—190° in ein dickes Harz um) in einer Menge von ca. 10 mg pro Pflanze gewonnen wurde. (J. chem. Soc. London 1933. 1528—29. Nov.) BEHRLE.

**Josip Mikšić und Adolf Režek**, *Sterin der Maishaare*. Die Maishaare, d. h. das zur Aufnahme der Pollenkörner dienende Organ, lieferten 2,43% Ä.-Extrakt, dessen Anteil an Unverseifbarem 26,67% betrug. Letzteres enthielt 27,02% Sterin. In den Maishaaren selbst sind 0,05% freies u. 0,034% verestertes Sterin enthalten. F. des Sterins 139°,  $[\alpha]_D = -32,1^\circ$ . F. des Acetats 127—128°. Es ist vielleicht ident. mit dem aus dem Maisöl isolierten  $\beta$ -Sitosterin. (Farm. vjesnik 1933. Nr. 22. 8 Seiten. [Orig.: jugoslaw.; Ausz.: dtsh.] Sep.) SCHÖNFELD.

**E. Lobstein und J. Grumbach**, *Über ein Alkaloid aus der Wurzel von Stemona tuberosa Loureiro*. (Chinesisch-annamitische Droge.) Das Alkaloid wurde als weiße kristallisierte M. in einer Ausbeute von 0,184% erhalten. Es wird der Name *Stemonin* vorgeschlagen. Analyse nach PREGL u. Mikrodumas ergab die Zus.  $C_{22}H_{33}O_4N$ , Mol.-Gew. 374. *Stemonin* zeigt keine Aldehyd-, Keton- oder Phenoleigg., enthält keine Methoxyl-, Athoxyl- oder Oxychinongruppe, enthält aber einen Pyrrrolkern. Es ist l. in A., Äther, Aceton, Toluol, Bzl. u. Chloroform. F. 160°. Spezif. Drehung (1%ig. alkoh. Lsg.)  $\alpha_D = +76,5^\circ$ . Nur schwach bas. (äth. Lsg. besitzt ein  $p_H$  von 7,6), blaue Fluoreszenz in alkoh. Lsg., die vom  $p_H$  nicht beeinflusst wird. Am Herz bewirkt es Verstärkung der Systole. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 194. 386—89.) LINSER.

**Juan Pedigo Charles Chandrasena**, *Chemie der Produkte von Cocos nucifera*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3350.) Die Temp. der Cocosmilch ist gleich nach Öffnen der Nüsse um 1° tiefer als die Lufttemp. Die D. variiert von 1,014—1,025, das  $p_H$  von 4,6—5,6. Auch während der Keimung bleibt das  $p_H$  der Cocosmilch konstant. (Biochemical J. 27. 3—4. 1933. Ceylon, Univ. College.) SCHÖNFELD.

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

**K. T. Ssuchorukow und N. A. Borodulina**, *Zum Stickstoffwechsel von Alkaloidpflanzen*. Es wurden die Beziehungen zwischen Alkaloid- u. Proteinbildg., der N-Nahrung u. dem Rk.-Medium bei *Datura Stramonium* L. u. *D. meteloides* D. C. untersucht. Kohlenhydrathunger steigert die *Atropin*bildg., einseitige Kohlenhydratnahrung unterdrückt die Alkaloidbildg. Die Alkaloide scheinen einen Schutz gegen die Einführung von N-Verbb. in einem giftig wirkenden Überschuß bei erniedrigtem Kohlenhydratgeh. der Pflanzenzelle zu bilden. Bei beschränkter N-Zufuhr u. Kohlenhydratüberschuß findet vorwiegend Proteinsynthese statt, besonders auf Kosten der Alkaloide. Letztere spielen die Rolle von internen Puffern bei der N-Nahrung, u. von externen Puffern bei Änderung der Rk. der Mitte. Der Boden der Alkaloidpflanzen wird für die Alkaloidanreicherung am günstigsten sein bei erhöhtem Geh. an  $NH_4$ -N u. erniedrigtem Nitrifikationsvermögen u. neutraler oder alkal. Rk. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1932. 1517—30.) SCHÖNFELD.

**Erich Herndlhofer**, *Über die Wurzelatmung junger Kaffeepflanzen*. Die Wurzelatmung wurde quantitativ durch Best. der ausgeschiedenen Kohlensäure gemessen. Es wird nachgewiesen, daß die Atmung bei zunehmender Belichtung wächst, so daß bei n. Belichtung um die Mittagszeit die stärkste Atmung vorhanden ist. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 29. 290—98. 1933. Campinas, Brasilien, Agronom. Inst.) W. SCHULTZE.

**Robert Emerson und William Arnold**, *Die photochemische Reaktion der Photosynthese*. (Vgl. C. 1932. II. 233.) Verss. bei kontinuierlicher u. Blitzbeleuchtung an Zellen verschiedenen Chlorophyllgeh. zeigten, daß für jedes bei Blitzbelichtung reduzierte Molekül  $CO_2$  etwa 2480 Moleküle Chlorophyll vorhanden sind. Die Zeit für einen Arbeitsgang des photosynthet. Mechanismus (photochem. u. BLACKMANN-Rk.) ist bei 25° 0,02 Sek. Für die photochem. Rk. wird folgende Gleichung gegeben:  $R = A I N$  ( $A$  = Geschwindigkeitskonstante,  $I$  = Lichtintensität,  $N$  = Zahl der Einheiten<sup>1</sup> im photosynthet. Mechanismus). (J. gen. Physiol. 16. 191—205. 1932. California Inst. of Technology Pasadena.) LINSER.

**N. R. Dhar und Atma Ram**, *Gegenwart von Formaldehyd in Regen und im Tau und seine Bildung bei der Photooxydation organischer Verbindungen und das Problem der Kohlenstoffassimilation*. (Vgl. C. 1934. I. 14.) Vff. hatten die Ggw. von HCHO im Regenwasser nachgewiesen (vgl. C. 1932. II. 3694) u. auf eine photochem. Rk. zurückgeführt. Da die Möglichkeit besteht, daß HCHO sich infolge elektr. Entladungen bildet, wird nunmehr der HCHO-Geh. im Regen, der während Gewitter niederging, bestimmt. Es ergibt sich kein Anhalt dafür, daß während eines Gewitter-

regens mehr HCHO gebildet wird als während eines gewöhnlichen Regens. Auch die Tatsache, daß im Tau HCHO vorhanden ist u. zwar mehr als im Regen (vgl. C. 1933. II. 849), spricht gegen die Erklärung der HCHO-Bldg. durch elektr. Entladungen. — Eine Reihe organ. Verb. geben bei Belichtung mit Sonnenlicht u. bei Ggw. von Luft HCHO. Es ist wahrscheinlich, daß die HCHO-Bldg. bei einer Reihe von Verb. (einfache Säuren, Farbstoffe) auf einer direkten Photooxydation beruht, während sich bei einer Gruppe anderer Verb. (Oxalsäure, HCOOH, Stärke, Zucker) HCHO aus energiereichem CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O — den Prodd. der Photooxydation — bildet. Ein Teil der bei der Photooxydation freierwerdenden Energie soll also zur Bldg. von HCHO verwandt werden. Vff. nehmen an, daß die Photosynthese in der lebenden Pflanze durch die bei der Atmung der Pflanzen freierwerdende Energie erleichtert wird; diese wird zur Aktivierung von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O ausgenutzt. HCHO entsteht durch die Einw. von atomarem H auf angeregtes CO<sub>2</sub>. Diese Erklärung macht verständlich, warum O<sub>2</sub> bei der Photosynthese von HCHO zugegen sein muß u. warum die Photosynthese von HCHO aus CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O bei Kopplung mit einer exothermen Rk. erleichtert wird. — Vff. entwerfen folgendes Bild der C-Assimilation in Pflanzen. 1. Teilweise Aktivierung von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O an der Blattoberfläche durch Adsorption an Chlorophyll u. andere Pflanzenpigmente. Chlorophyll u. Carotinoide wirken wahrscheinlich als Photosensibilisatoren bei der Photore. von CO<sub>2</sub>. — 2. Weitere Aktivierung der adsorbierten CO<sub>2</sub>- u. H<sub>2</sub>O-Moll. durch Absorption eines Teiles der bei der Atmung freierwerdenden Energie; Oxydation des Carotins u. Bldg. energiereicher CO<sub>2</sub>- u. H<sub>2</sub>O-Moll. als Prodd. der Atmung. — 3. Absorption des Lichtes durch Chlorophyll u. andere Pigmente u. Red. von aktiviertem CO<sub>2</sub> durch H-Atome, die bei der Photolyse des W. gebildet werden. — 4. Polymerisation von HCHO zu reduzierenden Zuckern. 5. Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus OH u. rasche Zers. zu H<sub>2</sub>O u. O<sub>2</sub> an der Blattoberfläche. (J. Indian chem. Soc. 10. 287—98. Juni 1933. Allahabad, Univ. Chem. Labor. [Orig.: engl.] ) LOR.

**Eustace Barton-Wright** und **Alan M'Bain**, *Untersuchungen über die Physiologie der Viruskrankheiten der Kartoffel: Vergleich des Kohlehydratstoffwechsels normaler Kartoffeln und solcher mit Blattrollkrankheit*. Das Ziel der Unterss. war, den Weg der Bldg. der Kohlehydrate u. die Art des Zuckertransports bei gesunden u. mit Blattrollkrankheit infizierten Kartoffeln festzustellen. Die Infektion wurde mit *Myzus persicae* Sulz. vorgenommen. Es wurden die Veränderungen des Kohlehydratgeh. von Blättern u. Stielen gesunder u. kranker Kartoffeln in stündlichen Intervallen durch 19 u. 20 Stdn. verfolgt u. zwar zu verschiedenen Jahreszeiten. Es wurde gefunden, daß bei gesunden Pflanzen Hexose u. nicht Saccharose der erste Zucker der Photosynthese ist. Bei kranken Pflanzen im Sekundärstadium ist die Photosynthese stark herabgesetzt u. zwar in jeder Jahreszeit. Die wichtigsten Rkk., die in den Blättern kranker Pflanzen vor sich gehen, sind die Umwandlung von Stärke in Hexose, von Hexose in Saccharose u. von Saccharose wieder in Stärke. In der gesunden Pflanze werden Kohlehydrate in Form der Saccharose transportiert, bei kranken Pflanzen als Hexose. Schließlich wird die Frage der Knollenbldg. im Hinblick auf die Kohlehydrat-Transportformen bei gesunden u. kranken Kartoffelpflanzen besprochen. (Trans. Roy. Soc. Edinburgh 57. 309—49. 4/2. 1933. Scottish Society for Research in Plant Breeding, Edinburgh.) TAUBÖCK.

**H. Zinkernagel**, *Kurze Mitteilungen über die Einwirkung von schwefeliger Säure auf Blütenorgane*. Ein in Blüte stehender Zweig eines Apfelbaumes, der während des Vers. am Baum verblieb, wurde mit einem Gemisch begast, welches auf 35500 Teile Luft 1 Teil SO<sub>2</sub> enthielt. Die mkr. Unters. ergab eine Beschädigung der Pollensäcke, der Narbenlappen u. der äußeren Schichten der Griffel. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 9. 178—81. 1933. Berlin-Dahlem.) W. SCHULTZE.

**H. Zinkernagel**, *Einige Versuche über den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf Elodea canadensis*. Die Verss. ergeben, daß durch H<sub>2</sub>S in Verdünnung von 1:1250 bis 1:1960 Verfärbungen an den Blättern hervorgerufen werden, die durch die Umwandlung des Chlorophylls in Phäophytin bedingt werden. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes gehen die Verfärbungen in Bleichung über, wobei das Phäophytin verschwindet. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 9. 188—93. 1933. Berlin-Dahlem.) W. SCHULTZE.

**Paul Fildes** und **B. C. J. G. Knight**, *Tryptophan und das Bakterienwachstum*. Unterss. über den Einfluß des Tryptophans (I) auf das Wachstum von Bakterien führten zu folgender Einteilung: 1. Bakterien, die normalerweise nicht wachsen, wenn das Nährmedium I nicht enthält, z. B. B. sporogenes, B. botulinus, B. tetani, B. anthracis,

B. diphtheriae, B. typhosus, S. aureus, 2. Bakterien, die ohne I wachsen; zu dieser Gruppe gehören alle die Organismen, die leicht in einfachem Medium wachsen, z. B. autotrophe Bakterien, Comma-Gruppe, B. pyocyaneus, B. aertrycke, B. tuberculosis (?). Diese Mikroorganismen enthalten I in ihrem Protoplasma, haben also die Fähigkeit, I zu synthetisieren. Die 3. Gruppe, die wichtig ist für die Deutung der Rolle von I, umfaßt die Bakterien der 1. Gruppe, die sich zuweilen spontan wie die der 2. Gruppe verhalten, oder an solches Verh. gewöhnt werden können, das sind B. diphtheriae, B. tuberculosis, B. typhosus u. S. aureus. Die letzten 3 Organismen synthetisieren nach der Gewöhnung I. Alle untersuchten Bakterien brauchen I in ihrem Nährmedium, oder synthetisieren I, u. es erscheint wahrscheinlich, daß I ein wesentlicher chem. Bestandteil des Bakterienprotoplasmas ist. Die I nicht synthetisierenden Bakterien sind von dem in tier. oder pflanzlichem Material vorhandenen I abhängig, sie wachsen deshalb hauptsächlich in lebenden oder toten tier. Geweben. Es scheint, daß das parasitäre oder pathogene Verh. auf die Unfähigkeit zur I-Synthese bezogen werden kann, doch konnte beobachtet werden (Gruppe 3), daß das Unvermögen zur I-Synthese keine absol. Eig. einer besonderen Spezies ist. (Brit. J. exp. Pathol. 14. 343—49. Okt. 1933. London, Hospital, Bacteriological Department.)

KOBEL.

H. Violle, *Über die bakteriziden Eigenschaften des Natriumricinolats*. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 197. 714—16. 2/10. 1933.)

OPPENHEIMER.

O. von Deines, *Der Stoffwechsel der Schwefelbakterien*. Die farblosen Schwefelbakterien der Gattung Beggiatoa speichern den Schwefel in ihrem Zellinneren nicht als elementaren S, sondern als hochgeschwefeltes Wasserstoffsulfid,  $H_2S_x$ , auf. Auf Grund dieses Befundes erhält der S-Stoffwechsel der Bakterien ein völlig verändertes Aussehen u. eine wesentlich andere Bedeutung, die Vf. folgendermaßen darstellt: Schwefelbakterien, die nur in  $H_2S$ -haltigen Medien existieren können, nehmen  $H_2S$  auf, oxydieren einen Teil davon zu  $SO_2$ , u. bilden aus  $SO_2$  mit überschüssigem  $H_2S$  in wss. Lsg.  $H_2S_x$ . Gleichzeitig entstehen Polythionsäuren, die auf  $H_2S_x$  stabilisierend wirken. Überschuß an  $O_2$  würde Bldg. von  $H_2SO_4$  bewirken, u. Bldg. u. Erhaltung von  $H_2S_x$  wäre unmöglich; die Schwefelbakterien müssen also in  $O_2$ -reichen Medien zugrunde gehen. Gelangen die mit Schwefeltröpfchen beladenen Schwefelbakterien in ein  $H_2S$ -freies Medium, so findet infolge Diffusion Verringerung der Acidität im Inneren des Bakteriums statt,  $H_2S_x$  bildet Emulsionen, u. diese diffundieren durch die Zellwände nach außen. Als Beweis für diese Auffassung führt Vf. die Schnelligkeit des S-Umsatzes der Schwefelbakterien an, die ihren S in  $H_2S$ -freiem Medium in einem Tage vollkommen abgeben können.  $H_2S_x$  zerfällt in wss. Lsg. unter Bldg. von  $H_2S$  u. feinverteiltem S, der zu Hydrolyse mit W. unter Entstehung von  $SO_2$  in  $H_2S$  neigt. Die Bakterien decken ihren Energiebedarf aus der Oxydationswärme der S-Verbb., u. aus der beim Zerfall der Persulfide freiwerdenden Energie. — Für sulfid. Erzfällungen sind Schwefelbakterien nur von untergeordneter Bedeutung. (Naturwiss. 21. 873—76. 15/12. 1933.)

KOBEL.

S. Schmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Diphtherietoxin*. II. Die immunisierende Eigenschaft der Anatoxine. (I. vgl. C. 1933. I. 2421.) Vergleich der immunisierenden Eig. verschiedener Anatoxine von verschiedenem, durch die Flockungsreaktion festgestellten Bindungsvermögen. Im allgemeinen stimmt die Flockungsreaktion mit den Ergebnissen des Immunisierungsvers. überein, jedoch bestehen bestimmte noch nicht klar zu definierende Unterschiede zwischen den einzelnen Antigenwerten der Anatoxine. Eine gewisse Rolle kann die Formolbehandlung spielen, längere Einwirkung schwacher Formolkonz. kann die immunisierende Wirkung ganz erheblich herabsetzen. Gut immunisierende Anatoxine erzielt man durch kurzdauernde Einwirkung mittlerer Formolmengen. Zusatz von Adsorbentien, z. B.  $Al(OH)_3$  steigert die immunisierende Wirkung. Der Immunisierungswert eines Anatoxins hängt von seinem Geh. an flockenden (Antitoxin neutralisierenden) Substanzen ab. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 78. 323—39. 1933. Kopenhagen, Statens Serum Inst.)

SCHNITZER.

Paul Kallós und Günter Hoffmann, *Über Darstellung und chemische Eigenschaften eines aus der Nährbouillon von Tuberkulosekulturen isolierten biologisch wirksamen Körpers ( $\beta$ -Tuberkulin)*. Durch Ultrafiltration der Nährbouillon von Tuberkulosekulturen durch die von den Vff. beschriebenen frei schwebenden Kollodiummembrane (vgl. C. 1934. I. 1079) u. Umfällung des Ultrafiltrats mit A.-Ä. in entsprechendem Mengenverhältnis läßt sich ein in seiner Zus. u. in seinen biol. Wirkg. konstantes Tuberkulin-trockenpräparat ( $\beta$ -Tuberkulin) herstellen. Das Präparat ist biol. hochakt., trotzdem völlig eiweißfrei (negative Eiweißreaktion, kongorotundurchlässige Ultrafilter). Durch entsprechende Anwendung derselben Methode läßt sich das Präparat auch aus lupöser

Haut, Urin von Lungentuberkulosekranken u. Blutserum von Hauttuberkulösen gewinnen. Die Stärke der Tryptophanrk. (z. B. ADAMKIEWICZ-Rk.) erlaubt eine colorimetr. Best. des Geh. der Lsgg. an  $\beta$ -Tuberkulin u. steht in direktem Verhältnis zu der biol. Wirksamkeit des Präparates. (Biochem. Z. 266. 132—36. 24/10. 1933. Nürnberg, Dermatolog. Klinik d. Städt. Krankenhauses.) KOBEL.

**R. J. Anderson und Nao Uyei**, *Chemie der Tuberkelbacillenlipoide*. XXVII. Die Zusammensetzung der Phosphatidfraktion des Leprabacillus. (XXVI. vgl. C. 1932. I. 2339.) Ausgangsmaterial waren 3000 Kulturen des Leprabacillus auf synthet. Nährboden nach LONG. Die Phosphatidfraktion wurde aus einem A.-Ä.-Extrakt gewonnen. Die Analyse dieser Fraktion war derjenigen von anderen säurefesten Bakterien ähnlich, u. ergab in 2 Analysen: *rohe Fettsäuren*: 57,8 bzw. 54,8%; *rohes Wachs u. Pigment*: 9,9 bzw. 11,2%; *in Ä. l. Bestandteile*: 67,8 bzw. 66%; *feste gesätt. Fettsäuren* (hauptsächlich *Palmitinsäure*): 18,6 bzw. 24,8%; *fl. Fettsäuren*: 29,8 bzw. 29,2%; *reduzierte Säuren, Palmitin- u. Stearinsäure*: 13,8 bzw. 17,6%; *fl. gesätt. Fettsäuren (Tuberkulostearinsäure)*: 13,5 bzw. 10,8%. *Polysaccharid*: 33,2%; *Bariumglycerophosphat*: 6%. Unterschiede zu anderen Bacillenphosphatiden bestehen vor allem in der Hydrolysierbarkeit des Phosphatids. Verd. Säuren reichen nicht aus, das zum Teil hydrolysierte Phosphatid wurde mit 1%ig. alkoh. KOH verseift. Das *Polysaccharid* enthält nach Säurehydrolyse 2 Teile *Mannose*, 1 Teil *Inosit* u. 1 Teil einer reduzierten *Hexose* (Fructose?). (J. biol. Chemistry 97. 617—37. New Haven, Yale Univ.) SCHNITZER.

**R. J. Anderson**, *Chemie der Tuberkelbacillenlipoide*. XXVIII. Über die Phthionsäure. Isolierung einer linksdrehenden Säure von der Phthionsäurefraktion des humanen Tuberkelbacillus. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Ausgangsmaterial bildeten zahlreiche Fraktionen in Aceton l. Bacillenfettes, die mit alkoh. KOH verseift u. in feste u. fl. Fettsäuren getrennt wurden (Blei-Seifen-Ä.-Verf.). Verarbeitet wurden nur die fl. Säuren, u. zwar als Methylester, die nach Redest. verseift wurden. Extraktion mit Ä., Verdampfen zur Trockne u. Red. der Fettsäuren. Wiederabtrennung der festen Säuren, wobei die fl. gesätt. Fettsäuren erhalten wurden. Zur Weiterverarbeitung kamen ihre Methylester, die mit Ä. extrahiert u. wiederholt gewaschen, dann getrocknet u. von Ä. befreit wurden. Trennung in hoch- u. niedrigsd. Fraktionen. Die höchstd. Fraktion wurde bei 220° gewonnen u. hatte eine Drehung von  $-1,0^\circ$ . Dieser Ester wurde in Aceton gel., wiederholt der feste Anteil abgeschieden u. wieder gel., schließlich von Aceton befreit u. getrocknet. Gel. in Ä. war seine Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -6,14^\circ$ , F. 48—50°, Bruttoformel  $C_{30}H_{60}O_2$ . Die gereinigte Phthionsäure, die bei Zimmertemp. fl. ist, hat  $[\alpha]_D^{20} = +11,96^\circ$ , u. entspricht einer *Hexacosansäure*,  $C_{26}H_{52}O_2$ . (J. biol. Chemistry 97. 639—50. New Haven, Yale Univ.) SCHNITZER.

**Erwin Chargaff und Joseph Dieryck**, *Über den Lipoidgehalt verschiedener Typen von Tuberkelbacillen. Zur Chemie der Bakterien*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. I. 1112.) 25 Tuberkelbacillenstämme verschiedener Typen, nämlich BCG-Stämme, bovine Stämme, humane Stämme u. eine Reihe von Kulturen aus den Lübecker Erkrankungsfällen bzw. Impfstoffen wurden auf SAUTON-Nährboden gezüchtet u. die 4 Wochen alten Schwimmkulturen aufgearbeitet. Aus dem A.-Ä.-Extrakt der feuchten Bakterien wurde der Bakterienrückstand mit Chlf. extrahiert u. so die *Wachsfraction* u. der entfettete Bakterienrückstand gewonnen. Aus dem A.-Ä.-Extrakt wurde nach Befreiung von A. u. Ä. mit Ä. geschüttelt, die Lsg. mit W. gewaschen, getrocknet u. mit Aceton die *Phosphatidfraktion* gefällt. In Ä. u. Aceton war die *Fettfraktion* enthalten. Alle Operationen wurden möglichst in  $N_2$ -Atmosphäre ausgeführt. Aus dem wss. Anteil wurde nach Einengung mit Bleiacetatlg. u.  $HNO_3$  gefällt, die Fällung mit  $H_2S$  zerlegt u. nach Entfernung von PbS durch Verdampfung die *Polysaccharidfraktion* erhalten. Durch die chem. Analyse gelingt eine Gruppierung der Tuberkulosekulturen, unter denen sich die Stämme humanen Ursprungs durch den geringeren Geh. an Gesamtlipoiden (9,2—12,4% der Trockensubstanz) von den bovinen Stämmen mit 15,9—16,7% Gesamtlipoiden u. den BCG-Stämmen mit rund 25% Gesamtlipoiden unterscheiden. (Biochem. Z. 255. 319—29. Berlin, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**E. Remy**, *Bemerkungen zu der Arbeit von Chargaff und Dieryck: Über den Lipoidgehalt verschiedener Typen von Tuberkelbazillen*. (Vgl. vorst. Ref.) (Biochem. Z. 259. 238—39. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Hygien. Inst.) KOBEL.

Arthur T. Henrici, *The biology of bacteria; an introduction to general microbiology*. Boston: Heath 1934. (482 S.) 8°. 3.60.

William Barnard Sharp, Medical biology; a laboratory manual of bacteriology, mycology, immunology and parasitology. Galveston, Tex., Author, c/o Medical Dept., Univ. of Tex. 1933. (443 S.) 8°. pap., 4.50.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

L. Silberstein, *Der Schwefel im Tierorganismus*. S-Bestst. in den Horngelbilden (Haare, Huf) der Haut, Pankreas, Gehirn, Blut u. Knochen) von Pferd, Kaninchen, Huhn u. im ganzen Körper von Kaltblütern u. Wirbellosen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 1068—69. 6/11. 1933.) OPPENHEIMER.

Werner Gerlach und W. Rohrschneider, *Besteht das Pigment des Kayser-Fleischerschen Hornhauttringes aus Silber?* Im Pigment des KAYSER-FLEISCHERSCHEN Hornhauttringes konnte Silber nicht nachgewiesen werden. (Klin. Wschr. 13. 48—49. 13/1. 1934. Greifswald, Univ., Augenklin., u. Basel, Univ., Patholog. Inst.) WADEHN.

Fritz Pfrieme, *Über den normalen und pathologischen Bleigehalt der Zähne von Menschen und Tieren*. Bei Pb-fremden Personen findet sich immer Pb in den Zähnen, deren Geh. an Pb mit dem Lebensalter ansteigt; eine Differenzierung nach dem Geschlecht u. nach Ansässigkeit in Stadt oder Land ist nicht möglich. Im Zahnstein ist kein Pb, im Schmelz Spuren, im Dentin am meisten vorhanden. Bei Pb-Kranken ist durchschnittlich ein mehrfaches an Pb zu finden als bei Pb-fremden. Das Pb wird auf dem Blut- oder Lymphwege den Zähnen zugeführt. (Arch. Hyg. Bakteriol. 111. 232—42. Jan. 1934. Halle, Univ., Hygien.- u. Zahnärztl. Inst.) FRANK.

G. Barbera, *Über die Pigmente der natürlichen Seiden*. Vergleich der Farbrkk. u. der Absorptionsspektren der aus Cocons der gelben einheim. Rasse u. der grünen japan. Rasse extrahierten Pigmente mit denjenigen des aus Maulbeerbaumblättern extrahierten Carotins u. des Quercitins ergibt, daß die Pigmente der Naturseide bei den einheim. gelben Rassen aus einem Gemisch von Carotinoiden, bei der grünen japan. Rasse aus flavonartigen Körpern bestehen. (Ann. Chim. applicata 23. 501—08. Okt. 1933. Portici, Lab. di Chim. Agrar.) KRÜGER.

Sybil Taite Widdows und Margaret Frances Lowenfeld, *Eine Untersuchung über die Zusammensetzung der menschlichen Milch. Der Einfluß der Art der Entnahme auf den %-Gehalt des Fettes*. Es wurde festgestellt, daß der %-Geh. des Fettes umgekehrt proportional ist der bei der Probeentnahme in der Brust vorhandenen Menge u. dem Zeitpunkte, bei dem während der Milchentnahme die Unters.-Probe genommen wurde. Der Geh. ist proportional der Intensität der Milchentnahme, wobei der niedrigste Geh. in spontan ausgeschiedener Milch auftrat. Außerdem wurden individuelle Verschiedenheiten beobachtet. In allen Fällen fand sich ein Anstieg des Fettgeh. zwischen dem 1. u. 14. Tage der Milchentnahme. Die Verschiedenheiten der Angaben über den Milchfettgeh. der verschiedenen Autoren sind demnach offenbar auf Verschiedenheiten in der Milchentnahme zurückzuführen. (Biochemical J. 27. 1400—10. 1933. London, Royal Free Hosp.) SCHWAIBOLD.

Betty Nims Erickson, Neva Stoner und Icie G. Macy, *Untersuchungen über menschliche Milch. XIV. Eine Kritik der Bestimmung der Stickstoffbestandteile*. (XI. vgl. C. 1932. II. 3911.) Es wurde eine Methode ausgearbeitet, bei der 0,1 ccm 10%ig. Na-Wolframat u. 0,2 ccm 0,666-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro 1 ccm Milch zur Anwendung kommt zur vollständigen Fällung der Proteine u. Herst. von Filtraten, die für die üblichen Verf. der Blutanalyse u. die gasometr. Best. von nicht eiweißartigen N-Bestandteilen geeignet sind. Vergleichende Verss. neben Trichloressigsäure als Fällungsmittel ergaben die Anwesenheit von Polypeptiden in frischer Brustmilch, ein Ansteigen derselben beim Stehenlassen erwies das Auftreten von Proteolyse. Ein Ansteigen von Aminosäure-N nach Hydrolyse der proteinfreien Filtrate mit HCl erwies die Anwesenheit von einfachen Peptiden oder konjugierten Aminosäuren in der frischen Brustmilch. Ebenso wurde ein proteolyt. Enzym u. ein harnstoffspaltendes Enzym nachgewiesen. (J. biol. Chemistry 103. 235—48. Nov. 1933. Detroit, Children's Hosp.) SCHWAIBOLD.

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

Egon Werner Winter, *Blasenmole und Hormonhaushalt*. Bei Blasenmole ist die Ausscheidung des gonadotropen Hormons um das Vielfache gegenüber der in n. Schwangerschaft gesteigert; sie beträgt bis 1/2 Million Einheiten pro l. Dieser hohe Hormonspiegel im Harn ist bei Blasenmole diagnost. wichtig. (Arch. Gynäkol. 155. 264—75. 21/12. 1933. Gießen, Frauenklin.) WADEHN.

**G. Bergman**, *Welche Wirkung haben Prolaninjektionen auf die Hypophyse männlicher Tiere?* Die Injektion von täglich 20 R.-E. Prolan über 12 Tage in männliche Ratten hatte keinen Effekt auf das histolog. Bild der Drüse. Männliche Meerschweinchen erhielten täglich 10—100 R.-E. Prolan. Eine Veränderung der Hypophyse war nicht festzustellen. (Klin. Wschr. 13. 136—37. 27/1. 1934. Wien, Allgem. Poliklin. I. Med. Abt.)

WADEHN.

**H. Heller** und **F. H. Smirk**, *Untersuchungen über die alimentäre Resorption von Wasser und die Aufnahme von Wasser durch die Gewebe in Beziehung zur Diurese.* III. Teil. *Der Einfluß des Hypophysenhinterlappenhormons auf die Resorption und die Verteilung von Wasser.* Erhalten Ratten oder Kaninchen 5 bzw. 4% ihres Körpergewichts W. durch Schlundsonde eingeführt u. zugleich Pitressin subcutan, so ist die Diuresis stark gehemmt; das eingeführte W. aus dem Magen-Darmtrakt ist aber — bei der Ratte — bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stde. verschwunden. Beim Kaninchen wurde der Verbleib des W. näher untersucht. Der W.-Geh. des Muskels war bis zu 4,4% erhöht, das Blut auf 88—94% seiner ursprünglichen Konz. verdünnt. In den serösen Höhlen fanden sich 4—20 ccm Fl. (J. Physiology 76. 283—92. 1932. London, Univ., Coll. Hosp. Med. School, Med. Univ.)

WADEHN.

**H. Heller** und **F. H. Smirk**, *Untersuchungen über die alimentäre Resorption von Wasser und die Aufnahme von Wasser durch die Gewebe in Beziehung zur Diurese.* IV. Teil. *Der Einfluß von anästhesierenden und hypnotischen Mitteln auf die Resorption und die Ausscheidung von Wasser.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Resorption von W. im Verdauungskanal wird bei Ratten durch Luminal, Paraldehyd u. Urethan verzögert, besonders stark aber durch Ä. u.  $\text{CHCl}_3$ ; Chlorase hat einen ähnlichen Effekt nicht. Eine Hemmung der Diuresis tritt bei Ä. u.  $\text{CHCl}_3$  auch dann ein, wenn diese Wirkstoffe erst gegeben werden, nachdem das eingeführte W. aus dem Verdauungskanal resorbiert ist. Die hemmende Wrkg. von Ä. u.  $\text{CHCl}_3$  auf die Diuresis ist also doppelten Ursprungs. (J. Physiology 76. 292—302. 1932.)

WADEHN.

**M. Haferkorn** und **L. Lendle**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Tonephins sowie über das antagonistische Verhalten der Narkotica zur Tonephinwirkung.* Die blutdrucksteigernde W. des Tonephins wird durch Cocain verstärkt. Diese Verstärkung ist nicht so erheblich, wie es beim Adrenalin der Fall ist. Der Angriffspunkt des Tonephins ist mehr muskulär als beim Adrenalin. Bei einer Ordnung der blutdrucksteigernden Wirkstoffe nach ihrem Angriffspunkt, aufsteigend von den muskulären zu den nervösen Elementen ergibt sich die Reihenfolge: Bariumsalze, Ephedrinkörper, Tonephin, Adrenalin. — Ein wesentlicher Unterschied im Verh. von Tonephin u. Adrenalin zeigte sich darin, daß nur die Tonephinwrkg. durch tiefe Narkosen stärker abgeschwächt oder aufgehoben wird. Diesem Narkoseantagonismus liegen keine zentral gebundenen Rkk. zugrunde. Verss., diesen Narkoseantagonismus an isolierten, glattmuskeligen Organen zu klären, führten zu keinem eindeutigen Resultat, da sowohl am Froschgefäßpräparat als am isolierten Gefäßstreifen nur geringe Abschwächungen der Tonephinwrkg. durch Narkose nachzuweisen war. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 172. 501—24. 14/10. 1933. Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**G. Döderlein**, *Weitere experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des thyreotropen Hormons des Hypophysenvorderlappens.* Es werden die an der Schilddrüse des Meerschweinchens nach Injektion von thyreotropem Hormon SCHERING-KAHLBAUM u. nach Präphyson auftretenden Veränderungen eingehend geschildert. Werden hochtragende Meerschweinchen mit thyreotropem Hormon behandelt, so sind in der Schilddrüse der Föten Zeichen der Aktivierung nachweisbar. Das thyreotrope Hormon durchbricht also die Placentaschranke. (Arch. Gynäkol. 155. 22—35. 21/12. 1933. Berlin, Univ.-Frauenklin., Charité.)

WADEHN.

**Mario A. Castallo**, *Frühzeitige Entdeckung des Chorionepithelioms durch den Vorderlappenhormontest; Bericht über einen Fall.* (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 26. 893—95. Dez. 1933. St. Josephs Hospital, Gynecol. Service.)

WADEHN.

**W. Wilbrandt** und **L. Lengyel**, *Der Einfluß der Nebennierenrinde auf die Zuckerresorption.* Normale Ratten resorbieren Glucose vielfach schneller als Xylose. Es ist bei der Resorption neben dem physikal. Faktor der Diffusion, ein chem. Faktor, der, wie frühere Verss. zeigten, durch Monojodessigsäure hemmbar ist, beteiligt. Nach der Entfernung der Nebennieren ist die Glucoseresorption beträchtlich herabgesetzt, die Resorption der Xylose bleibt unverändert. Adrenalin ist auf diese Verhältnisse ohne Einfluß. Die Injektion von Nebennierenrindensextrakt Eucorton nach SWINGLE u.

PFIFFNER stellt bei den nebennierenlosen Ratten die ursprünglichen Resorptionsverhältnisse wieder her, die Zuckerresorption ist also in einem bestimmten Bereich von der Nebennierenrindenfunktion abhängig. (Biochem. Z. 267. 204—10. 1933. Basel, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

**Roberto Indovina**, *Einfluß des Nebennierenrindenhormons auf den Chemismus des tätigen Muskels*. Ratten, denen Rindenhormon (SWINGLE u. PFIFFNER) injiziert worden ist, ermüden in der Laufmühle nicht so schnell als Kontrollen. Das Muskelglykogen der behandelten Tiere ist nicht so stark gesenkt u. der Rest-N im Muskel nicht so stark erhöht wie bei den erschöpften, nicht mit Hormon behandelten Tieren. (Biochem. Z. 267. 383—88. 27/12. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum.] WAD.

**Roberto Indovina**, *Die Abhängigkeit der Stoffwechsellwirkung des Schilddrüsensekrets vom Zustande des Zentralnervensystems*. Bei Ratten, die mit therapeut. Dosen Strychnin behandelt worden waren, ist die Grundumsatzsteigerung durch Thyroxin erheblich verstärkt. Ebenso steigert eine Strychninbehandlung die Wrkg. des thyreo-tropen Hormons. Diese Tatsachen erweisen die Abhängigkeit der Schilddrüsenwrkg. von dem Zustand des Zentralnervensystems. Cocain hat bei mäßiger Dosierung keinen Einfluß auf die Grundumsatzsteigerung durch Thyroxin. (Biochem. Z. 267. 389—99. 27/12. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].) WADEHN.

**Grafe**, *Über Schilddrüse und Kohlenhydratstoffwechsel*. Die Untersuchungen KATOS (vgl. C. 1933. II. 1886) werden referierend geschildert. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1741—42. 17/11. 1933. Würzburg.) WADEHN.

**Juanita Thompson**, *Über den Einfluß der Calciumaufnahme auf die Schilddrüse der Albinoratte*. Bei jodfrei ernährten Ratten trat die Hyperplasie der Schilddrüse besonders dann rasch u. ausgeprägt auf, wenn die Tiere eine Zulage von  $\text{CaCO}_3$  erhielten. Die Theorie über eine Entstehung des Kropfes bei Jodmangel u. Ca-Überschuß wird näher diskutiert. (Arch. Pathology 16. 211—25. Aug. 1933. Toronto, Univ., Banting Inst., Dep. of Med. Res.) WADEHN.

**Viktor Gorlitzer**, *Die Therapie der Thyreotoxikose mit Fluorwasserstoffsäure*. Durch Fluorwasserstoffbäder wurde bei Thyreotoxikosen der Grundumsatz bis auf n. Werte gesenkt; es kam zu erheblichen Gewichtszunahmen. Durch die Therapie wird eine erhebliche Erhöhung des Blutfluors erreicht, die ihrerseits zu einer Verminderung des Blutjodgeh. (des alkohollöslichen u. des alkoholunl. J) führt. (Wien. klin. Wschr. 46. 1449—53. 1/12. 1933. I. Int. Abt. des Krankenh. der Stadt Wien.) WAD.

**Hanna Schulze**, *Das Verhalten des Thymus bei experimenteller Thyroxinvergiftung geprüft an verschiedenen Säugetieren*. Thyroxininjektion hat bei jungen Säugetieren eine absol. u. relative Gewichtsverminderung des Thymus zur Folge; das Ausmaß der Schrumpfung ist abhängig vom Alter der Tiere u. von der Höhe der Dosis, ferner von der Tierart. Die gegen Thyroxin am widerstandsfähigsten Tiere (Mäuse) zeigen die stärkste Thymusatrophie, die thyroxinempfindlichsten Tiere (Kaninchen, Katzen) zeigen dagegen nur eine ganz geringe Abnahme des Thymusgewichtes. Durch gleichzeitige Injektion von Thyroxin u. Thymoglandol wird die Thyroxinwrkg. verstärkt. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 92. 329—46. 22/12. 1933. Berlin, Univ., Charité, Patholog. Inst.) WADEHN.

**Ernst Hammerschlag**, *Über die Verwendung des Nebenschilddrüsenextraktes bei Herz- und Gefäßkrankheiten*. Vers., *Extrakte der Nebenschilddrüse* bei Angiospasmen u. bei Begleit- u. Folgezuständen von Herzdekompensation zu verwenden, führten zu ermutigenden Resultaten. (Med. Klinik 29. 1681—83. 8/12. 1933. Wien, S. C. CHILDS-Spital.) FRANK.

**Georg Barkan und Rita Matiisen-Dreyblatt**, *Zur Frage der Identität des peripheren Angriffspunktes von Adrenalin und Sympatol*. Die Empfindlichkeit des Ohrgefäßpräparates vom Kaninchen ist Adrenalin u. Sympatol gegenüber großen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen verlaufen für beide Wirkstoffe nicht parallel, sondern unabhängig voneinander. Andererseits beeinflusst Ergotamin die Adrenalin- u. die Sympatolwrkg. gleichmäßig im negativen Sinne. Es folgt aus diesen zwei Befunden, daß Sympatol außer einem mit Adrenalin ident. Angriffspunkt noch mindestens einen weiteren peripheren Angriffspunkt haben muß. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 172. 486—500. 14/10. 1933. Tortu-Dorpat, Univ., Pharmakolog. Inst.) WADEHN.

**J. M. Johlin und Ferrin B. Moreland**, *Untersuchungen über die Blutzusammensetzung der Schildkröte bei totalem Sauerstoffmangel*. 28- bzw. 26-std. Aufenthalt in N-Atmosphäre läßt den Blutzucker von 50 mg-% auf 1200 mg-%, die Milchsäure

auf 1000 mg-% ansteigen; die ausgeatmete CO<sub>2</sub> steigt um mehr als das Doppelte an, als in der gleichen Zeit in Luft ausgeatmet wird, u. übertrifft die Menge, die sich aus dem Bicarbonatgeh. des Blutes (umgerechnet auf Gesamtgewicht des Tieres) errechnen läßt. Blut-pH geht von 7,9 auf 6,8. *Methylglyoxal* war nach O<sub>2</sub>-Mangel im Blut nicht nachweisbar. (J. biol. Chemistry 103. 107—14. Nov. 1933. Nashville, Vanderbilt- Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

OPPENHEIMER.

**David M. Greenberg** und **Louis D. Greenberg**, *Befindet sich im Blut eine unbekannte Verbindung von der Art des Calciumcitrats?* Für das Vorhandensein einer organ. citratähnlichen Ca-Verb. im Blut ergab sich kein eindeutiger Anhalt. (J. biol. Chemistry 99. 1—15. Berkeley, Univ. of California Med. School, Divis. of Biochem.)

PANTKE.

**Jane Cape** und **Elmer L. Sevringhaus**, *Die Geschwindigkeit der Veränderungen der Alkalireserve nach Einnahme von organischen Salzen. I. Normale Schwankungen des Basen-Säuregleichgewichts unter den Bedingungen des Grundumsatzes.* Cl<sub>2</sub>-, pH- u. Alkalibest. im Serum bzw. Blut bei gesunden Personen in stündlichem Abstand über 5 Stdn. Befund: Unwesentliche Schwankungen. (J. biol. Chemistry 103. 257—60. Nov. 1933. Madison, Univ. of Wisconsin, Med. School, Dep. of physiol. Chem.)

OPP.

**Evelyn B. Man** und **Edwin F. Gildea**, *Die Wirkung einer reichlichen Fettzufuhr sowie einer Standardmahlzeit auf das Blut Fett des normalen Menschen.* Zufuhr von 3,5 bis 4,0 g Fett pro kg Körpergewicht rief starke Zunahme der Serumfettsäuren u. mäßige der Phospholipoide hervor. (J. biol. Chemistry 99. 61—69. New Haven, Yale Univ.)

PANTKE.

**Zoltán Aszódi**, *Über den Schwefelgehalt des Hämoglobins des Menschen.* Der S-Geh. menschlichen Hämoglobins — bestimmt nach dem vom Vf. abgeänderten Verf. von NEUMANN u. MEINERTZ (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 43 [1904]. 37) — beträgt im Mittel etwa 0,65%. Es ist nach den Unterss. des Vf. möglich, daß die Erythrocyten des menschlichen Blutes Hämoglobin von verschiedenem S-Geh. enthalten. (Biochem. Z. 252. 387—91. Budapest, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

PANTKE.

**Rodolfo Margaria** und **Arda Alden Green**, *Die erste Dissoziationskonstante  $pK_1'$ , von Kohlensäure in Hämoglobinlösungen und ihre Beziehung zur Existenz einer Verbindung von Hämoglobin mit Kohlendioxyd.* Durch die Veränderungen der  $pK_1'^*$  ( $= pK_1'$  in Ggw. von Hämoglobin) unter bestimmten Bedingungen wird die Existenz einer Bindung zwischen CO<sub>2</sub> u. Hämoglobin nahegelegt. (J. biol. Chemistry 102. 611—34. Okt. 1933. Boston, Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard Univ.)

v. GIZ.

**Floyd Shelton Daft**, **Frieda S. Robscheit-Robbins** und **G. H. Whipple**, *Hämoglobinneubildung und Proteinzerfallsstoffwechsel. Erhaltung von Intermediärprodukten beim anämischen, proteinfrei ernährten Hund.* Im Eiweißhunger benutzt das anäm. Tier N-haltiges Körpermaterial zum Aufbau von Hämoglobin. Zufuhr von Fe-Salzen, intravenöse Injektion von kolloidalem Ferrihydroxyd unterstützt diesen Vorgang. NH<sub>3</sub> u. Harnstoff im Harn nehmen bei Anämie, Eiweißhunger u. noch mehr bei Fe-Zufuhr ab. (J. biol. Chemistry 103. 495—510. Dez. 1933. Rochester, N. Y., Univ., School of Med., Dep. of Pathol.)

OPPENHEIMER.

**J. Bence**, *Die Rolle des Kupfers in der Blutbildung.* Bestst. des Cu- u. Fe-Geh. in Leber, Milz, Niere u. gelegentlich Knochenmark bei an Anämien Verstorbenen u. von teils menschlichen, teils tier. Embryonen. Der Cu-Geh. ist im Embryonalstadium am höchsten. Nach Magenextirpation Senkung des Cu-Geh. der Leber. Betrachtungen über die Rolle des Cu bei der Blutbildg., der Entstehung von Anämien u. der Therapie mit Leberpräparaten. (Z. klin. Med. 126. 143—51. 14/12. 1933. Budapest, St. Stephan-Krankenh., III. inn. Abt.)

OPPENHEIMER.

**E. Lissard**, *Inhepton-Merck, ein neues, injizierbares Hepartonikum.* *Inhepton* (Herst. MERCK) ist eine Kombination aus dem Leberpräparat *Hepracton* u. einer As-Strychninverb. Das Präparat wurde intramuskulär bei Anämien verschiedenster Art mit Erfolg verwendet. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1859—60. 15/12. 1933. Berlin-Wilmersdorf, Krankenh. d. Allg. Ortskrankenkasse.)

FRANK.

**Karl Rupilius**, *Strahlenaktives Eisen (nach Dr. Ried) bei der Anämiebehandlung.* Ein Gemisch aus Ferrum reduct. u. Kakaobutter wurde mit ultraviolettem Licht bestrahlt u. in Form von Schokoladetabletten bei anäm. Kindern klin. erprobt. Mit relativ geringen Mengen des bestrahlten Fe wurden gute Resultate erzielt. (Wien. med. Wschr. 83. 1331—33. 18/11. 1933. Graz, Univ.-Kinderklinik.)

FRANK.

**Sumikazu Saeki**, *Serologische Studie über die Beziehung zwischen Plasma, Fibrinogen und Serum. III. Über die Isolierung des Präzipitins. Antiplasma- u. Antifibrinogen-*

*präzipitin* (Kaninchen) wurden reversibel isoliert. Das Antiplasmapräzipitin enthält 2 Präzipitinarten in gleicher Menge: Antiserum- u. Antifibrinogenpräzipitin. Die Art-spezifität des Fibrinogens (Pferd, Ziege, Hund) ist durch Antifibrinogenpräzipitine deutlicher zu unterscheiden als durch rohe Fibrinogenantisera. (Arb. med. Univ. Okaya-yama 3. 13—21. 1932. Okayama, Hyg. Inst. d. Med. Univ.) MAHN.

**Boris Belonoschkin** und **Edgar Wöhlisch**, *Über die angebliche Neubildung von Fibrinogen durch Kongorot*. Verss. an 0,4%ig. Citratplasma von Schwein, Rind u. Pferd. Die Menge des zugesetzten Kongorots betrug 1—2 Tropfen der 1,5%ig. Lsg. auf 5 ccm Plasma, Dauer der Einw. zwischen 1—5 Stdn. Die Best. des *Fibrinogens* erfolgte nach der gravimetr. Methode. Die Verss. ergaben keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Vermehrung des Fibrinogens, im Gegensatz zu den Angaben von WEDEKIND (C. 1933. II. 3715), der Zunahmen um 193% im Mittel nachgewiesen haben will. (Klin. Wschr. 12. 1371—72. 2/9. 1933. Würzburg, Univ., Physiolog. Institut.) FRANK.

**Helen Rivkin Benjamin** und **Alfred F. Hess**, *Die Arten des Calciums und anorganischen Phosphors in menschlichen und tierischen Sera. III. Vergleich der physiologischen und experimentellen Hypercalcämie*. (II. vgl. C. 1933. II. 1051.) Bei der physiologischen Hypercalcämie der Hennen in der Legeperiode sind die beiden nichtfiltrierbaren Ca-Fraktionen, die adsorbierbare um das 6-fache, die „eiweißgebundene“ um das 5-fache, erhöht. Mitunter ist die ionisierte Fraktion etwas erniedrigt, meist aber sind beide filtrierbare Ca-Fraktionen, ebenso wie die P-Fraktionen unverändert. Bei der experimentellen Hypercalcämie des Hundes durch Injektion von *Ca-Gluconat*, *Parathormon* oder Zufuhr bestrahlten *Ergosterins* sind alle 4 Fraktionen vermehrt mit der Tendenz, ihr n. Verhältnis zu behalten. Ähnliches wird auch bei Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zu Serum in vitro beobachtet. Der P-Geh. ist bei der experimentellen Hypercalcämie erhöht, sein filtrierbarer Anteil etwas herabgesetzt, u. ein kleiner Teil des adsorbierbaren P wird nicht filtrierbar. Es wird vermutet, daß die nichtfiltrierbare, adsorbierbare P-Fraktion im n. Serum so klein ist, daß sie nicht erkannt werden kann, aber im Zustand der experimentellen Hypercalcämie durch Vermehrung in Erscheinung tritt. (J. biol. Chemistry 103. 629—41. Dez. 1933. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians, Dep. of Pathol.) OPENHEIMER.

**F. D. White**, *Über Serumbilirubin. I. Die Diazoreaktion als quantitatives Verfahren*. Es wurden eingehend die quantitativen Grundlagen der 1883 von EHRlich entdeckten u. 1913 von VAN DEN BERGH in die Klinik eingeführten Diazork. des *Bilirubins* im Blutsrum nachgeprüft. Die hierbei entstehende rötlichviolette Färbung (*Azobilirubin*) ist der vorhandenen Bilirubinmenge streng proportional. Voraussetzung ist die Anwendung der Technik von THANNHAUSER u. ANDERSEN (Dtsch. Arch. klin. Med. 137. 179 [1921]), wodurch das Verlorengehen von Bilirubin infolge Adsorption an ausgeflocktes Protein vermieden wird, sowie eine modifizierte Berechnungsweise der Resultate. — An Stelle des Standards aus reinem Kobaltsulfat wird in Anlehnung an NICHOLS u. JACKSON ein Zusatz von HCl zur Erzielung des besten Farbtons vorgeschlagen. Die method. Einzelheiten vgl. im Original. (Brit. J. exp. Pathol. 13. 76 bis 85. Manitoba, Winnipeg, Univ., Dept. Biochem. Fac. Med.) K. G. STERN.

**F. D. White**, *Über Serumbilirubin. II. Beziehung zwischen dem Bilirubingehalt verschiedener Gelbsuchstypen und dem Icterusindex des Serums nach Entfernung von Protein*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Resticterusindex* ist der *Icterusindex* des Serums nach Fällung der Eiweißstoffe mit A. Sein Wert ist direkt proportional dem Bilirubingeh. in mg-% im angenäherten Verhältnis 6:1. Der *Gelbsuchsquotient* ist das Verhältnis des *Icterusindex* zum *Resticterusindex*. Dieser Quotient ist in n. Serum u. bei hämolyt. Icterus kleiner als 1,2, in allen anderen Fällen von Icterus (katarrhal. Icterus, Gallensteine, Gallengangsverengung) wesentlich höher. Die Normalwerte für Bilirubin im Serum sind im allgemeinen zu niedrig angesetzt u. betragen wohl 0,5—1,5 mg pro 100 ccm Serum. (Brit. J. exp. Pathol. 14. 17—24. 1933. Winnipeg, Univers. of Manitoba.) SCHNITZER.

**F. Plaut** und **H. Rudy**, *Über Immunisierungen mit adsorbierten Haptene, insbesondere mit Hirnhapten, ohne artfremdes Eiweiß*. Immunisierung von Kaninchen mit dem Adsorbat von alkoh. *Rinderhirnextrakt* an *Kaolin*, oder besser an  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$  führte in gewissem Umfange u. nicht sehr regelmäßig zu Antikörpern gegen das Hirnhapten. Dasselbe ließ sich bei Adsorption an I. Stärke erreichen, während Adsorption an Kohle unwirksam war. Antisera gegen adsorbiertes *Cholesterin* oder Adsorbate von *Syphilitispirochäten*, hauptsächlich unter Verwendung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  konnten nicht erhalten

werden. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. **81**. 87—100. 15/12. 1933. München, Forschungsanst. f. Psychiatrie.) SCHNITZER.

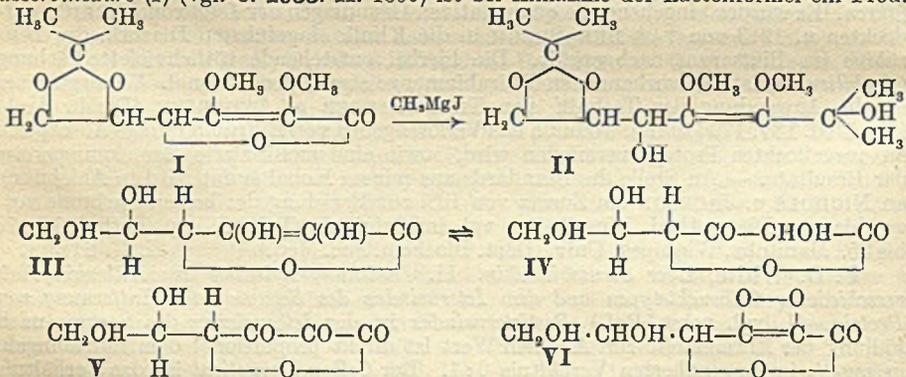
**R. Doerr** und **P. Girard**, *Zur Frage der Synthese von immunisierenden Vollantigenen durch Kuppelung von chemisch definierten Haptenen an nicht-antigene Eiweißderivate.* Ovalbumin (MERCK) wurde durch Behandlung mit n-NaOH in das racemisierte Prod. (Alkalbuminat) umgewandelt, u. nach TEN BROECK gereinigt. Mit einem solchen Albuminat gelang früheren Erfahrungen entsprechend eine Erzeugung von Antikörpern beim Kaninchen nicht. Das racem. Ovalbumin wurde mit diazotiertem Atoxyl gekuppelt u. dieses chemospezif. Antigen gleichfalls zur Immunisierung von Kaninchen verwandt. Auch hierbei wurden keine präzipitierenden Antikörper erhalten, jedoch reagierte das Antigen im Reagensglase mit einem Antiserum, das mit dem Kuppelungsprod. aus nativem Ovalbumin + diazotiertem Atoxyl gewonnen war. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. **81**. 132—36. 15/12. 1933. Basel, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**M. Weiss**, *Die Harnfarbe und ihre Zusammensetzung.* An der Harnfarbe beteiligen sich eine Reihe gelber bis roter Farbstoffe u. Chromogene in wechselnder Menge, als n. Bestandteile in 1. Linie *Urobilinogen* u. *Uroerythrin*, in 2. das *Urochromogen*. Hierzu kommen ferner unter physiolog. Verhältnissen das *Koproporphyrin* u. das *Bilirubin*. Die Existenz des *Urochrom B* nach HELMEYER wird vom Vf. bestritten. Unter patholog. Verhältnissen: die angeführten Farbstoffe in gesteigerter Menge, ferner ein bisher nicht bekannter neuer Farbstoff endogenen Ursprungs, das *Urorubin*, welcher besonders in manchem Diabetikerharn gefunden wird. Im Melanosarkomharn trägt das in der gelben Fraktion enthaltene *Melanogen* stark zur Harnfärbung bei. Zur Analyse der Harnfarbe eignet sich am besten die spektroskop. Unters. (Klin. Wschr. **11**. 1817—20. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**L. Heilmeyer**, *Die Harnfarbe und ihre Zusammensetzung. Erwiderung auf die Arbeit von M. Weiss.* (Vgl. vorst. Ref.) (Klin. Wschr. **12**. 229—30. 1933.) FRANK.

**M. Weiss**, *Erwiderung.* (Vgl. vorst. Ref.) (Klin. Wschr. **12**. 230. 1933.) FRANK.

**P. Karrer**, **K. Schöpp** und **F. Zehnder**, *Zur Kenntnis des Vitamins C.* Vff. versuchen zwischen der für Ascorbinsäure vorgeschlagenen Lactonformel (HIRST, C. **1933**. I. 3732) (III bzw. IV) u. früheren Formeln durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu entscheiden. Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf *Acetondimethylascorbinsäure* (I) (vgl. C. **1933**. II. 1890) ist bei Annahme der Lactonformel ein Prod.



zu erwarten, das noch beide Methoxygruppen sowie 2 OH-Gruppen enthält, die unter Aufspaltung des Lactonrings entstehen (II), während bei einer Formulierung von I als Enoläthermethylester nur ein Prod. mit einer  $\text{OCH}_3$ - u. einer OH-Gruppe entstehen kann. Umsetzung von I mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä. führt zu einem öligen Prod., das sich schwer reinigen läßt. Die Analysen stimmen auf Formel II, woraus sich die Richtigkeit der ersten Annahme ergibt. — Unter Zugrundelegung der tautomeren Formeln III u. IV für Ascorbinsäure kann deren reversibles Oxydationsprod., die *Dehydroascorbinsäure*, durch Formel V dargestellt werden. Daneben wäre noch superoxyd. Struktur (VI) zu erwägen. (Helv. chim. Acta **16**. 1161—63. 1/12. 1933. Zürich, Univ.) SCHÖN.

**S. Blazsó**, *Unterschied zwischen der Autolyse der Haut pigmentierter und nicht pigmentierter Tiere.* Pigmentierte Haut zeigte wesentlich höhere Autolyse als nicht pigmentierte. (Biochem. Z. **266**. 266—73. 12/11. 1933. Budapest, Pharmakolog. Inst. der kgl. ungar. Pazmany Peter-Univ.) KOBEL.

**A. Perutz und B. Lustig**, *Zur Physiologie der Fettausscheidung an der Hautoberfläche*. Nach Lebertranzufuhr werden in den Haaren der Vers.-Kaninchen größere Fettmengen gefunden, als bei n. Tieren. Bei Tieren mit Mittelhirnzerstörung nimmt die Fettausscheidung durch die Haut noch stärker zu. (Biochem. Z. **261**. 128—31. 20/5. 1933. Wien, Mariahilfer Spital, dermat. Abt.)  
OPPENHEIMER.

**Adrian C. Kuyper und H. A. Mattill**, *Betrachtungen über den Citronensäurestoffwechsel*. Der Citronensäuregeh. des menschlichen Harns nimmt nach jeder Mahlzeit, unabhängig von deren Geh. an Citronensäure, zu. Alkalosis (durch Hyperpnoe) erhöht die Ausscheidung beim Mensch u. Kaninchen (durch NaHCO<sub>3</sub>); Acidose (durch NH<sub>4</sub>Cl) vermindert sie. Bei oraler Zufuhr wird die Citronensäure fast restlos verbrannt, nur 1,5—2,5% erscheinen im Harn. Besondere Stätten der Citronensäureverbrennung oder -bildg. konnten beim Kaninchen nicht gefunden werden, nur das Blut der Nierenvene enthielt weniger Citronensäure als das der Nierenarterie. (J. biol. Chemistry **103**. 51—60. Nov. 1933. Iowa, State Univ., Biochem. Lab.)  
OPPENHEIMER.

**H. Gregg Smith**, *Der Stoffwechsel der Azelainsäure*. In Mengen, die bestimmt kleiner sind als solche, die im Organismus auftreten müßten, wenn beim Abbau ungesätt. Fettsäuren die Oxydation an ungesätt. Bindungen einsetzte, erscheint Azelainsäure zu 60% der gefütterten Menge im Harn. In den Faeces erscheint sie nicht. Von einer Ausnutzung der Azelainsäure kann prakt. nicht die Rede sein. (J. biol. Chemistry **103**. 531—35. Dez. 1933. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. Dep. of Biochem.)  
OPP.

**E. Gordon Young und Nicholas B. Dreyer**, *Über die Ausscheidung von Harnsäure und Uraten beim Vogel*. Vogelharn (Hahn) enthält 0,2—0,7% zum Teil kolloid gelöste Harnsäure. Unterbindung der Ureter führt zur Ablagerung von Harnsäure u. Uraten in Pleura-, Peritoneal-, Pericardialhöhle u. Gelenken. Von kolloid gelöstem Li-Urat sind 100—250% von Na- u. Hexamethylentetraminurat 40—100% u. von Piperidinurat 14% im Harn nachweisbar. Diuret. wirkende Substanzen u. Lsgg. (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCl, Piperazin, Piperidin, Äthylendiamin, Theophyllin, Caffein, Adrenalin, Colchicin, hyperpton. Glucose-, Na-Sulfat- u. NaCl-Lsgg.) steigern durch den erhöhten Harnausfluß auch die Harnsäureausscheidung. Methylamin, Guanidin, Hexamethylentetramin, Theobromin u. Salicylat sind ohne Wrkg. Es wurde keine Substanz gefunden, die durch Erhöhung der Harnsäurekonz. im Harn die Harnsäureausscheidung steigerte. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **49**. 162—80. Okt. 1933. Halifax, Nova Scotia, Depart. Biochem. a. Pharmacol., Dalhousie Univ.)  
MAHN.

**Walter Gros**, *Der Kreatin-Kreatininstoffwechsel bei spinaler Kinderlähmung und seine Beeinflussung durch Glykokoll*. I. Mitt. *Reaktion der Kreatinurie auf Glykokoll*. Hohe spontane Kreatinausscheidung in 7 Poliomyelitisfällen während des Regenerationsstadiums. Kreatininausscheidung wechselt zwischen Erhöhung u. Erniedrigung. 15—20 g Glykokoll täglich vermehren die Kreatinexkretion, u. lassen die Kreatinmenge im Harn unbeeinflusst. Das Regenerationsstadium kann durch Glykokoll günstig beeinflusst werden. (Z. klin. Med. **126**. 152—60. 14/12. 1933. Leipzig, Medizin. Univ.-Klin.)  
OPPENHEIMER.

**J. S. L. Browne und C. Lovatt Evans**, *Kohlehydratstoffwechsel und die Wirkung von Decapitation und Decerebration unter Stickoxydanästhesie*. Unter Stickoxydanästhesie steigt bei Katzen Blutzucker- u. Milchsäuregeh. an. Decapitation u. Decerebration wirken unter Stickoxydanästhesie nicht anders auf den Kohlehydratstoffwechsel als unter Ä.-Anästhesie. (J. Physiology **80**. 1—20. 9/11. 1933. London, Depart. Physiol. a. Biochem. Univ. Coll.)  
MAHN.

**Toshiyuki Tanaka**, *Die Bedeutung der Gallensäure im Kohlehydratstoffwechsel*. XXVIII. *Glykocholie bei Zufuhr von Ergosterin und seinem Benzoat und das vegetative Nervensystem*. (XXVII. vgl. C. 1934. I. 726.) Durch linksseitige Splanchnikotomie am Hund wird die Gallensäureausscheidung vermehrt; eine weitere Steigerung tritt nach Ergosterinzufuhr auf. Die Glykocholie nach Zuckerzufuhr wird durch Ergosterin vermindert. (J. Biochemistry **18**. 33—43. Juli 1933. Okayama, Physiol.-chem. Inst.)  
OPP.

**Saburoo Higashi**, *Gallensäurebildung*. V. *Cortinellus shiitake und Gallensäureausscheidung*. (IV. vgl. C. 1931. II. 2633.) Gallenmenge u. Gallensäureausscheidung werden durch Fütterung mit dem Shiitakepilz auf Grund seines Ergosteringeh. vermehrt (Vers. am Gallenfistelhund). (Arb. med. Univ. Okayama **8**. 22—30. 1932. Okayama, Univ., Physiolog.-chem. Inst.)  
OPPENHEIMER.

**Rudolf Schoenheimer und Fritz Breusch**, *Synthese und Zerstörung von Cholesterin im Organismus*. Mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung kann gezeigt werden, daß die allein mit Brot ernährte Maus innerhalb eines Monats ungefähr die

Menge Cholesterin synthetisiert, die sie zu Versuchsbeginn im Organismus vorrätig hatte. Bei mäßiger Cholesterinzufuhr wird weniger synthetisiert, bei stärkerer Zufuhr werden beträchtliche Mengen zerstört. Fett- oder Carotinzufuhr haben keinen Einfluß auf den Cholesterinstoffwechsel. Gallensaure Salze vermehren die Zerstörung. (J. biol. Chemistry 103. 439—48. Dez. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Patholog. Inst.) OPP.

**Rhoda Grant**, *Die Bildung von Leberglykogen bei der Katze unter verschiedenen Bedingungen, folgend auf die Infusion von Ammoniumlactat.* Intravenös injiziertes Ammoniumlactat führt bei n. Katzen zur Glykogenbildung in der Leber. Entfernung der Milz vermindert oder unterbindet völlig diese Glykogenbildung. Verabreichung von Acetylcholin steigert in diesem Falle die Glykogenbildung zur gleichen Höhe, wie sie beim n. Tiere zu beobachten war. (J. Physiology 80. 41—47. 9/11. 1933. London, Dep. Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) MAHN.

**Arthur Polak**, *Der Zusammenhang zwischen Entstehung von Nieren- und Blasensteinen und Fütterung.* Durch Zulage von 3% CaCO<sub>3</sub> zu einem vollwertigen Futter gelang es in nahezu 100% der Fälle bei Ratten Nieren- u. Blasensteine entstehen zu lassen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 78. 166—72. 13/1. 1934. Amsterdam, Univ.) GD.

**Hans Stubbe**, *Erbschädigung durch Röntgenbestrahlung und Chemikalieneinwirkung.* Übersichtsreferat mit Abbildungen. (Med. Welt 8. 60—64. 13/1. 1934. Münchenberg [Mark], Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Züchtungsforsch.) FRANK.

**Muck**, *Über die Einwirkung der Radiumemanation auf das vegetative Nervensystem. (Feststellung durch den Adrenalinsondenversuch.)* Im Adrenalinsondenversuch wurde nachgewiesen, daß Radiumemanation — es genügt der Aufenthalt von einem Tag an einem geeigneten Badorte (Kreuznach) — auf das vegetative Nervensystem einwirkt. (Klin. Wschr. 18. 145—46. 27/1. 1934. Essen.) WADEHN.

**Heinrich Hörlein**, *Medizin und Chemie in ihrer Bedeutung für die Wirtschaft.* (Arzt, Apotheker, Krankenhaus 4. 7—9. 1/1. 1934. Wuppertal-Elberfeld.) DEGNER.

**Samuel T. Helms**, *Einige Tatsachen zur pharmakologischen und physiologischen Wirkung des Acetanilids.* Die tox. orale Gabe des Acetanilids (Ac.) ist die 100-fache der therapeut., die tödliche Gabe die ca. 500-fache der therapeut. Langdauernde Zufuhr bewirkte bei keiner Vers.-Tierart eine merkliche Schädigung. Die tox. Wrkg. ist nicht auf den Kreislauf, sondern auf die Atmung gerichtet. Tägliche klin. Gaben von 3-mal  $\frac{1}{4}$  g 16 Wochen lang hatten keine schädliche Wrkg. Eine auf 25 Millionen Patienten sich erstreckende Umfrage ergab eine unbedeutende Anzahl von Vergiftungen u. Todesfällen nach Ac. Die zuweilen nach Ac. beobachtete Cyanose ist nicht auf dieses, sondern auf gleichzeitige individuelle Verstopfungsneigung zurückzuführen. Sie beruht auf Bldg. von S-Hämoglobin, nicht von Methämoglobin. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 1093—96. 1933. Baltimore, Md., U. S. A., Emerson Tower Building.) DEGNER.

**Laurence E. Hines und Chauncey C. Maher**, *Eine Untersuchung über die Chinidinwirkungen bei ambulatorischen Patienten mit Vorhofflimmern.* Kleine Chinidindosierungen stellen bei einem größeren Prozentsatz von Patienten mit Vorhofflimmern den Sinusmechanismus wieder her. (J. Lab. clin. Med. 19. 232—33. Dez. 1933. Chicago, Ill.) MAHN.

**Raymond-Hamet**, *Besitzt Oxyacanthin, ein Alkaloid der Berberis vulgaris L, eine sympathicolytische Wirkung?* Die deutliche Umkehr der renalen Vasokonstriktion nach Adrenalin durch Oxyacanthin, die mehr oder weniger auch die Hypertension nach Adrenalin vermindert, ist nur von kurzer Dauer. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 197. 1354—57. 27/11. 1933.) MAHN.

**S. Talmud**, *Fehler, Gefahren und unvorhergesehene Komplikationen bei Rektalnarkose. (Ätherdampf-, Ätheröl-, Avertinnarkose.)* Zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Erfahrungen mit Rektalnarkosen. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie 6. 64—73. Nov. 1933. Leningrad, I. Chir. Klin. d. 2. Med. Hochsch.) MAHN.

**Henrietta Löwenburg-Marquis**, *Intravenöse Narkose mit Endormnatrium (Evipan).* Bericht über 50 Narkosen mit Endorm-Na u. über die Unterbrechung der Narkose mit Coramin-Ciba. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie 6. 55—59. Nov. 1933. Philadelphia, U.S.A.; Mannheim, Chirurg. Abt. d. städt. Krankenanst.) MAHN.

**P. Caffier**, *Über einige Besonderheiten der Kurz-Narkose mit Evipan-Natrium in der Gynäkologie.* Für die Kurz-narkose mit Evipan-Na ist Vorbereitung mit einem Morphinpräparat vorteilhaft. Unterdosierung steigert die periphere Empfindlichkeit. Bei schweren Herzstörungen ist besonders vorsichtige Dosierung anzuwenden. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie 6. 49—55. Nov. 1933. Königsberg i. Pr., Univ.-Frauenklin.) MAHN.

**Fritz Lasch**, *Inalgon, ein neues, injizierbares Analgetikum*. *Inalgon* (Herst. APOTHEKE A. KUTIAK, Wien III) enthält Pyramidon in einer l. Form, Luminal-Na, Hyoszyamin, Scopolamin u. Coffein. Klare, gelbliche Fl., die intramuskulär injiziert, schmerzstillend u. beruhigend wirkt. (Med. Klinik 30. 93—94. 19/1. 1934. Wien, Städt. Versorgungsspital.) FRANK.

**Hans Brammer**, *Ausbau des reinen Pernoctondämmerschlafs mit Hilfe von Wehenmitteln*. Bericht über den Ausbau des *Pernocton*-Dämmerschlafes durch planmäßige Kombination mit dem Wehenmittel *Orasthin*. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie 6. 59—64. Nov. 1933. Freiburg i. Br., Univ.-Frauenklin.) MAHN.

**Hermann Kölbl**, *Über die therapeutische Verwendung von Opolen*. Bei Gelenkerkrankungen rheumat. Natur wurde mit Erfolg *Opolen*, das Ca-Salz einer molekularen Verb. aus Pyramidon mit Phenylehlinolincarbonensäure, verwendet. (Wien. med. Wschr. 84. 82—83. 13/1. 1934. Wien, Univ.-Klinik.) FRANK.

**E. Pichler**, *Erfahrungen mit dem Peristaltikum Prostigmin*. Zur Behebung der Darmträgheit nach Operationen bewährte sich *Prostigmin* (HOFFMANN-LA ROCHE). (Wien. med. Wschr. 84. 194—95. 10/2. 1934. Wien, St. Josefskrankenb.) FRANK.

**S. P. James**, *Prüfung von Malariaheilmitteln an der Devon Heilanstalt*. An 17 Kranken, die durch infizierte Mücken mit *Malaria tertiana* infiziert wurden, wurde ein prophylakt. Vers. zur vergleichenden Auswertung von *Chinin*, *Phenoquine* u. *Atebrin* vorgenommen, indem vom Tage der Infektion an 6 Tage lang die Heilmittel verabfolgt wurden. *Chinin* u. *Phenoquine* schützten nicht vor dem Ausbruch der *Malaria*, der gleichzeitig mit den unbehandelten Kontrollen erfolgte. Die 5 mit *Atebrin* behandelten Kranken haben keine *Malaria* bekommen, werden aber noch bis zum Ablauf von 10 Monaten weiter beobachtet. (J. tropical Med. Hyg. 36. 289—91. 2/10. 1933. London, Ministry of Health.) SCHNITZER.

**Wilhelm Beck**, *Expektorantia und ähnlich wirksame Mittel*. Übersichtsreferat. 1. Teil. (Therap. d. Gegenwart 75. 27—30. Jan. 1934. Berlin.) FRANK.

**H. Geuting**, *Calcio-Coramin, ein neues Expektorans und Analeptikum*. *Calcio-Coramin* (CTBA) besteht aus rund 65% Pyridincarbonensäurediäthylamid u. 28% Calciumrhodanid. Es bewährte sich als Expektorans u. Analeptikum. (Med. Welt 8. 54. 13/1. 1934. Würzburg, Julius-Spital.) FRANK.

**Sabine Horner**, *Über Gyneflual*. Mit *Gyneflual* (Dr. ERTL), einem durch Extraktion aus Pflanzendrogen gewonnenen Präparat, wurden einige Erfolge bei Behandlung des Fluor erzielt. (Wien. med. Wschr. 84. 137—39. 27/1. 1934. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

**J. A. Carman**, *Tetrachlorkohlenstoff bei der Behandlung der Hakenwurmkrankheit und Taenieninfektion*. Zusammenfassender Bericht. (J. tropical Med. Hyg. 36. 372—74. 1/12. 1933.) OPPENHEIMER.

**G. W. Rawson**, *Ein Vergleich zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen*. Große Unterschiede in der anthelminth. Wrkg. existieren nicht. Seiner größeren therapeut. Breite wegen (geringere Flüchtigkeit, geringere Leberwrkg.) verdient Tetrachloräthylen den Vorzug. (Indian J. veterin. Sci. animal Husbandry 3. 294—97. Sept. 1933. Detroit, Animal Ind. Dep. Parke Davis & Co.) OPPENHEIMER.

**Viktor Satke**, *Wismut-Diasporal*. Enthält  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  in Verb. mit Galaktoglucuronsäure, die aus Kordofangummi gewonnen wird. Intravenös, intramuskulär u. subcutan angewandt, bedeutet das Präparat eine wesentliche Bereicherung der Bi-Medikation in der Luestherapie. (Med. Klinik 30. 131—32. 26/1. 1934. Klosterneuburg-Wien, Heilanstalt.) FRANK.

**Walther Krantz**, *Untersuchungen über die Wirkungen ungenügender Salvarsanmengen bei experimenteller Kaninchensyphilis*. Die Unters. ergaben, daß die Reizwrkg. kleiner Salvarsandosens kein allgemein gültiges Gesetz ist. Die provokator. Wrkg. der *Salvarsanbehandlung* ist nicht so intensiv u. regelmäßig, daß sie der experimentellen Syphilis nutzbar gemacht werden könnte. (Münch. med. Wschr. 80. 2040—41. 29/12. 1933. Köln, Univ., Hautklinik.) FRANK.

**N. J. Eastman** und **A. L. Dippel**, *Durchtritt von Arsen durch die menschliche Plazenta nach Salvarsanbehandlung*. Wurde schwangeren Frauen kurz vor der Entbindung *Salvarsan* meist in Form von *Neoarsphenamine* injiziert, so fand sich trotz entsprechendem Arsengeh. im mütterlichen Blut kein Arsen im fötalen Blute. Das kolloidale Arsenpräparat wird in der Plazenta zurückgehalten, von wo es nur langsam u. in sehr kleiner Menge auf die Frucht übergeht. Daß aber ein gewisser Übergang

eintritt, zeigt der Befund von As im Meconium der Neugeborenen. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 53. 288—96. Nov. 1933. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) SCHNITZER.

**Ante Vuletić**, *Über Salvarsanempfindlichkeit und akute Salvarsanintoxikation infolge beruflicher Benutzungen der Finger mit Salvarsanlösungen*. Es wird über eine Salvarsan-überempfindlichkeit bei 2 Personen infolge täglicher Benetzung der Finger mit Salvarsanlsgg. u. Einatmung derselben berichtet. Die Erkrankung äußerte sich zunächst als banale Fingerdermatitis, dann in tiefgreifender Strukturveränderung der Haut u. in typ. Asthmaanfällen. Bei dem einen Falle später akute Salvarsanvergiftung, die einer akuten As-Intoxikation durchaus ähnelte. (Arch. Dermatologie Syphilis 169. 436—41. 18/12. 1933. Zagreb [Jugoslawien], Hygien. Inst.) FRANK.

**K. Kötzing**, *Chronische, gewerbliche Bleivergiftung, Bleischrumpfniere*. Ein 30-jähriger Arbeiter, der 6 Jahre lang unter ungünstigen Verhältnissen in einer Mennigefabrik der dauernden Einw. von Pb-Dämpfen u. Staub ausgesetzt gewesen ist, zeigte bei fehlendem Bleisaum u. geringer Vermehrung der basophil-punktierten Erythrocyten das charakterist. Bild einer *Bleischrumpfniere*. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 231—34. Nov. 1933. Ludwigshafen a. Rh., Städt. Krankenh.) FRANK.

**K. Kötzing**, *Chronische, gewerbliche Bleivergiftung. Bleiencephalopathie und Bleischrumpfniere*. Nach 32-jähriger Tätigkeit als Bleilöter hatte sich bei einem 49-jährigen Manne ein Krankheitsbild entwickelt, das als *Bleiencephalopathie* u. *Bleischrumpfniere* bezeichnet werden muß. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 235—38. Nov. 1933. Ludwigshafen a. Rh., Städt. Krankenh.) FRANK.

**Michio Kasahara** und **Kusuo Arimichi**, *Der Bleigehalt des Blutes bei experimenteller Bleivergiftung mit besonderer Berücksichtigung des Alters*. Wird ausgewachsenen u. jungen Kaninchen die gleiche Menge *Bleiacetat* pro kg Körpergewicht injiziert, so ist der Pb-Geh. im Blut bei den erwachsenen Tieren geringer als bei den jungen. Die Best. des Pb erfolgte nach der Mikromethode von NAKASEKO: Zur Veraschung wird das Blut 20 Stdn. lang in den elektr. Ofen bei 90—95° gestellt, die Asche in  $\frac{1}{10}$ -n. HNO<sub>3</sub> gel. u. H<sub>2</sub>S eingeleitet. Nach Lsg. des Nd. in w. HNO<sub>3</sub> Neutralisierung mit NH<sub>3</sub> u. Ansäuern mit Essigsäure. Das nach Zusatz von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> gebildete PbCrO<sub>4</sub> wird mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. (Z. ges. exp. Med. 92. 629—30. 23/1. 1934. Osaka [Japan], Kaiserl. Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

**Klara Oppermann**, *Berufliche Methylbromidvergiftungen*. Bericht über 2 berufliche Vergiftungen mit *Methylbromid* bei ausgesprochen langem „freien Intervall“ u. lange anhaltenden Hirnreizerscheinungen in dem einen u. psych. Schwäche in dem andern Falle. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 157—60. Aug. 1933. Düsseldorf.) FK.

**M. Neiding**, **N. Goldenberg** und **L. Blank**, *Methylalkoholmassenvergiftung*. 94 Fälle von *Methylalkoholvergiftung* bei Schiffsarbeitern, darunter 9 Todesfälle. Die lange Inkubationsdauer, oft 8—12 Stdn., wird darauf zurückgeführt, daß bei der Methylalkoholvergiftung die durch Oxydation entstehende Ameisensäure die Hauptrolle spielt. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 161—62. Aug. 1933. Odessa, Staatl. Inst. f. ärztl. Fortbild.) FRANK.

**O. Beyreis**, *Akute tödliche Alkoholvergiftung*. Todesfall eines 30-jährigen Mannes an Apoplexie nach übermäßigem Genuß von A. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 167—68. Aug. 1933. Einbeck.) FRANK.

**C. Wegelin**, *Chronische Alkoholvergiftung und Organveränderungen*. Dem A. an sich kommt bei der Entstehung der Schrumpfniere keine erhebliche Bedeutung zu, wohl aber bei den häufigen Fällen von Leberzirrhose. Bei 60% der beobachteten Fälle bestand ausgesprochenes Potatorium. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 169—70. Aug. 1933. Bern.) FRANK.

**Julius Ajtay**, *Alkoholmassenvergiftung in Sándorfalva*. Vergiftungserscheinungen bei 30 Arbeitern nach übermäßigem Genuß von *Legerbranntwein* (Weinbranntwein). 7 von ihnen starben infolge der akuten A.-Giftrwrg. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 163—66. Aug. 1933. Szeged, Ungarn, Univ.) FRANK.

**Max Speter**, *Das gefundene „Kraut“ gegen das Zyankali-(Blausäure-)Gift*. (Vgl. C. 1933. II. 1058.) Vf. empfiehlt, im „Pulmotor“-Wiederbelebungsgerät eine Flasche mit dem von CHEN, ROSE u. CLOWES (vgl. C. 1933. II. 906) gegen HCN-Vergiftung warm empfohlenen *Amylnitrit* in geeigneter Weise zwischenschalten, durch die O<sub>2</sub> streicht, um sich mit Amylnitritdampf zu sättigen. (Draeger-H. 1933. 2418. Nov./Dez.) FRANK.

**W. E. Engelhardt**, *Gewerbliche Schwefelkohlenstoffvergiftung*. Sammelbericht. Die jetzt zur Beobachtung kommenden Fälle von CS<sub>2</sub>-Vergiftung heilen meist in kurzer

Zeit aus; therapeut. kommt bei akuter Vergiftung Herausbringen in frische Luft, bei chron. Herausnahme aus der  $CS_2$ -Arbeit in Frage. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. C. 51—58. Nov. 1933. Berlin.) FRANK.

**K. Kötzing**, *Chronische, gewerbliche Schwefelkohlenstoffvergiftung*. Bei einem 35-jährigen Manne zeigten sich nach etwa 5-jähriger Tätigkeit in einem Viscosebetrieb, wo er der Einw. von  $CS_2$  ausgesetzt war, Gleichgewichtsstörungen, Übererregbarkeit u. depressive Verstimmung. Besserung der Krankheitserscheinungen nach Arbeitsänderung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 251—54. Nov. 1933. Ludwigs-hafen a. Rh., Städt. Krankenh.) FRANK.

**Otto Bamesreiter**, *Neue Versuche über die quantitative Giftigkeit von Benzol- und Benzindämpfen*. Verss. an Katzen mit Reinbzl. u. Leichtbzn. Es wurden hauptsächlich 3 Stadien der Wrkg. der inhalierten Stoffe beobachtet; das Liegenbleiben, die leichte u. die tiefe Narkose. Bei jedem dieser Stoffe tritt mit der Erhöhung der Konz. vom Schwellenwert an zunächst eine rasche Wirkungszunahme, bei weiterer Konz.-Steigerung eine langsamere, zuletzt eine ganz allmähliche Verstärkung der Giftwrkg. ein. Die Wrkg.-Zeiten des Bzl. sind kleiner als die des Bzn., bei Reinbzl. sind die Schwellenwerte der einzelnen Vergiftungsphasen kleiner als bei Leichtbzn. Prakt. von Bedeutung ist, daß Bzl. schon in kleinen Dosen schwere Vergiftungserscheinungen auslösen kann. (Arch. Hyg. Bakteriol. 108. 129—34. Würzburg, Hygien. Inst.) FRANK.

**Paul Reznikoff** und **Ruth Fullerton**, *Benzolwirkung auf Granulocyten*. (Folia haematol. 50. 454—59. 1933. New York, Cornell Univ., Med. Coll., II. med. div.) OPP.

**Gerd Beyer**, *Chronische Benzolvergiftung bei Kaninchen. Beobachtungen am Blutbild*. Mit geringen Bzl.-Mengen vergiftete Kaninchen zeigten bei längerer Beobachtung des Blutbildes im Gegensatz zu den Kontrollen geringe Veränderungen am roten u. weißen Blutbild im Sinne einer terminalen Anämie u. vorübergehender Leukocytose. Am wichtigsten erscheint eine sehr deutliche Thrombocytose u. Resistenzverminderung. (Z. ges. exp. Med. 91. 410—16. 8/11. 1933. Leipzig, Univ., Chirurg. Klinik.) FRANK.

**C. Mangili**, *Akute Anilindampfvergiftungen*. Schwere Vergiftungserscheinungen bei einem Ehepaar, das zu Desinfektionszwecken in ihrem Schlafzimmer Möbel, Betten, Fußboden u. alle Nähte u. Falten der Matratzen mit etwa 1 l käuflichen Anilinöl bestrichen hatten u. darin schliefen. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 243—44. Nov. 1933. Mailand, Univ., Institut. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

**H. E. Anders**, *Tödliche, medizinale Solganalvergiftung*. Patient erhielt im Laufe von 19 Tagen intramuskulär 1,1 g Solganal B in ölgiger Suspension. Es entstand eine Solganaldermatitis mit anschließender allgemeiner Intoxikation. Letaler Ausgang. Warnung vor Solganaltherapie bei bestehendem Nierenleiden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 4. Abt. A. 217—20. Okt. 1933. Berlin, Rudolf Virchow-Krkh.) FRANK.

**Cesare Cattaneo**, *Le cure salsoidiche nelle malattie dei bambini*. Fidenza: A. Mattioli 1934. (25 S.) 16°. L. 1.20.

**Carl Funck**, *Die diätetische Behandlung der Allergie bei inneren Erkrankungen*. Leipzig: J. A. Barth 1934. (VIII, 92 S.) 8°. M. 2.40.

**Marcel Labbé**, *Le traitement du diabète*. 4e éd., rev. et augm. Paris: Masson et Cie. 1933. (206 S.) 16°. 15 fr.

**Paul Trendelenburg**, *Die Hormone. Ihre Physiologie u. Pharmakologie*. [2 Bde.] Bd. 2. Berlin: J. Springer 1934. gr. 8°.

2. Schilddrüse. Nebenschilddrüsen. Inselzellen d. Bauchspeicheldrüse. Thymus. Epi-physe. Hrsrg. von Otto Krayer. (X, 502 S.) M. 45.—; Lw. M. 46.80.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Miklós Korányi**, *Schwierigkeiten in der Apothekenarbeit*. Mehrere Fälle von miteinander unverträglichen Arzneimischungen werden beschrieben. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 9. 472—75. 1933 [Orig.: ungar.; Ausz.: dtsch.].) SAILER.

**N. Veiderpass**, *Einige Aufgaben der galenischen Pharmazie*. Vf. beschränkt sich auf das Gebiet der Alkaloidpräparate u. die wichtigsten Methoden ihrer Darst., Reinigung, Standardisierung u. Aufbewahrung. Betont wird die Notwendigkeit wissenschaftlich begründeter Aufbereitungsverff. der Drogen. Auf die Bedeutung der Begleitstoffe natürlicher Alkaloide wird hingewiesen. Vf. sieht die Aufgabe der galen. Pharmazie auf dem bezeichneten Gebiet darin, die Arbeitsmethoden so individuell zu

gestalten, daß die Zus. des Endpräparats möglichst dem Charakter der Ausgangsdroge entspricht. (Pharmacia 13. 227—34. Nov. 1933 [Orig.: estn.]) MAURACH.

**A. G. van Veen** und **A. J. Hyman**, *Der giftige Bestandteil der Djengkolbohne*. Die Früchte des auf Java u. Sumatra heim. *Pithecolobium lobatum* verursachen nach Genuß bei manchen Menschen Bauchweh, Lendenschmerz, Harnbeschwerden, zuweilen Anurie, selten den Tod. Der Harn riecht dann unangenehm senfölig, ist tiefrot gefärbt, enthält viel Erythrocyten, zuweilen Leukocyten, Epithelien, Zylinder u. häufig typ. Krystalle (als Gegenmittel dient unter anderem Sodawasser). Diese Krystalle ähneln denen des Tyrosins, treten auch im Harn von Affen auf, die mit der Droge gefüttert wurden, u. konnten aus dieser isoliert werden (Einzelheiten im Original). Es wird für sie der Name *Djengkolsäure* vorgeschlagen, deren wahrscheinlichste Formel  $C_{11}H_{23}N_3S_3O_6$  ist. Flache Nadeln von amphoterer Rk. (Löslichkeitseigg.), bei ca. 250° Braunfärbung, bei 300—350° Zers., beim Umkrystallisieren aus h. W. S-Geruch, beim Behandeln mit Lauge Mercaptan- oder Thioäthergeruch, Rk. nach MILLON u. auf Purin negativ, mit P-Wo- oder Pikrinsäure kein Nd., mit h. Lauge  $NH_3$ -Entw., mit Ninhydrin blau, mit Pb-Acetat u. Lauge PbS, S ist nur in reduzierter Form, N ganz oder zum Teil als  $-NH_2$ , außerdem ist  $-COOH$  anwesend. (Geneeskundig Tijdschr. Nederl.-Indië 73. 991—1001. 1933. Batavia, Ärtzl. Hochsch. Sep.)

DEGNER.

**Richard Holdermann**, *Viscosität und Tinkturen*. Aus zahlreichen Verss. ergab sich, daß die Viscositätsmessung für die Trockenrückstandsbeurteilung von Tinkturen (Tctt.) keinen Wertmesser darstellt (vgl. SCHRADER, C. 1934. I. 1086), da neben der Verschiedenheit des Trockenrückstandes auch der schwankende W.-Geh. der Droge die Viscosität der Tctt. ausschlaggebend beeinflußt. Der W.-Geh. der Droge beeinflußt auch die Alkoholzahl erheblich. Empfohlen wird zur Beurteilung der Tctt. die Best. des Trockenrückstandes durch Wägung u. zur Beurteilung der Drogen die Best. des Extraktgeh. (Pharmaz. Ztg. 79. 10—12. 3/1. 1934. Baden-Baden, Dr. E. HOLDERMANN SÖHNE.)

DEGNER.

**George Denton Beal** und **Chester R. Szalkowski**, *Über das Krystallwasser des Chininsulfats*. 28 Muster Chininsulfat verloren bei 100° 4,39—12,27%, entsprechend 1,9—5,8 Moll. Krystallwasser. Verss., bei denen das Salz über  $H_2SO_4$  von verschiedenen Konz. u. über anderen Lsgg. bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitsgehh. (20—80%) aufbewahrt wurde, zeigten, daß es zur Bldg. eines Dihydrats als stabiler Form neigt. In diese eindeutige Form läßt sich das verwitterte Salz leicht an der Luft oder bei 50° überführen. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 1219—22. 1933. Pittsburgh, Pa., U. S. A., Mellon Inst. Ind. Research.)

DEGNER.

**George E. Éwe**, *Medizinischer Lebertran. Bemerkungen über Farbe und Viscosität*. Die Farbe des Lebertrans ist abhängig von den Gehh. an Gallenbestandteilen u. Fe im Tran, ferner von Licht- u.  $O_2$ -Einww. — Die Viscositäten dreier Trane (vgl. C. 1933. I. 3332), die zunächst gute Durchschnittswerte aufwiesen (5,64, 5,61 u. 5,67), stiegen, wenn die Trane 3 Monate lang unter zeitweiligem Öffnen der Gefäße (Bedingungen der Offizin) aufbewahrt wurden, auf 5,90, 5,78 u. 5,74; sie stiegen, wenn die Trane 3 Monate in übertriebener Weise der Luft ausgesetzt wurden, unter Film- u. Fetzenbldg. auf 7,03, 7,12 u. 6,23. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 1080—85. 1933. Boston, Mass., U. S. A., Tailby Nason Co.)

DEGNER.

**George E. Éwe**, *Lebertran. Haltbarkeit des Vitamin-A-Gehaltes unter den Bedingungen der handelsmäßigen Verteilung*. Selbst nach  $2\frac{2}{3}$ —4 Jahren zeigten Originalabfüllungen von Lebertran in grünlichen Flintglasflaschen mit Schraubverschluß keine Abnahme des Vitamin-A-Geh. Dennoch sollte Lebertran vor direktem Sonnenlicht, Luft u. Wärme geschützt aufbewahrt werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 1085—86. 1933. Boston, Mass., U. S. A., Tailby Nason Co.)

DEGNER.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Heinrich Jungmann** und **Kurt Rülke**), Berlin, *Herstellung von Rhodaniden heterocyclischer quaternärer Ammoniumbasen*. — Hierzu vgl. F. P. 753 557; C. 1934. I. 1079. Nachzutragen ist, daß sich in gleicher Weise das Rhodanid des *Acridinbetains* (als *Hydrobromid* erhältlich aus *Acridin* u.  $CH_2BrCOOH$ ) herstellen läßt; gelbrote Nadeln, l. in k., sl. in w. A., unl. in Ä. Die Verb. sind therapeut. verwendbar. (D. R. P. 589 331 Kl. 12p vom 13/4. 1932, ausg. 6/12. 1933.) ALTP.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrlé**, Bad Soden, Taunus, **Walter Herrmann**, Frankfurt a. M.-Höchst), Frankfurt a. M., *Herstellung asymmetrischer Arsenverbindungen* gemäß D. R. P. 554 951, dad. gek., daß man hier 2 verschiedene symm. Arsenoverbb., die keine prim.  $NH_2$ -

Gruppen enthalten, u. von denen die eine 2 Oxyessigsäurereste enthält, in alkal. Lsg. erwärmt. — Man erwärmt z. B. eine Lsg. von 3,3'-Diacetyldiamino-4,4'-dioxyarsenobenzol (I) in verd. NaOH mit einer Lsg. von 4,4'-diacetyldiaminoarseno-2,2'-phenoxyessigsäurem Na (II) in N<sub>2</sub> 1 Stde. auf 80—85°, bis eine Probe bei Zugabe von CH<sub>3</sub>COOH keinen bleibenden Nd. mehr erzeugt. Dann fällt man bei 60° mit HCl. Das Prod. wird in CH<sub>3</sub>OH mit NaHCO<sub>3</sub> gel. u. die Na-Verb. mit A.-Ä. gefällt. — Ebenso kann man I mit 3,3'-diacetyldiaminoarseno-4,4'-phenoxyessigsäurem Na oder II mit 2,2'-Dioxy-5,5'-arsenopyridin oder 2,2'-Dioxy-3,3'-diacetyldiamino-5,5'-arsenopyridin mit 1,1'-dimethyl-5,5'-arsenobenzimidazoloxxyessigsäurem Na umsetzen. (D. R. P. 589 187 Kl. 12q vom 7/8. 1932, ausg. 4/12. 1933. Zus. zu D. R. P. 554 951; C. 1932. II. 1657.) ALTPETER.

**Johann A. Wülfing**, Berlin, *Herstellung von Schwermetalle und Sulphydrylgruppen enthaltenden Verbindungen aus Keratinaten* nach Pat. 578 828, wobei die Zn-Sulphydrylkeratinverb. mit H<sub>2</sub>S zers. u. die gewonnene Sulphydrylkeratinsäure (I) mit Schwermetallen umgesetzt wird, dad. gek., daß 1. zunächst auf analyt. Wege, z. B. durch Titration mit AgNO<sub>3</sub>-Lsgg. unter Benutzung von Nitroprussid-Na (II) für die Tüpfelprobe, das Schwermetallbindungsvermögen der I festgestellt wird, u. dann die dem Schwermetall äquivalente Menge einer Bi-, As- oder Sb-Verb. zugefügt wird, worauf die gebildete, nötigenfalls mit etwas Alkali völlig gel. Bi-, As- bzw. Sb-Verb. durch Anwendung eines ausfallenden organ. Mittels, z. B. CH<sub>3</sub>OH oder A., zur Ausscheidung gebracht wird, — 2. die I-Lsg. mit organ., As bzw. Sb enthaltenden Verbb., die das Schwermetall zum Teil an C gebunden enthalten, umgesetzt wird, worauf mit Hilfe der fallenden Mittel Verbb. zur Ausscheidung gebracht werden, die an die I gebundene organ. As- bzw. Sb-Verbb. enthalten. — Man titriert z. B. eine Lsg. von I mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bis zum Verschwinden der II-Rk. 1 g I verbraucht 0,2 g AgNO<sub>3</sub> = 0,12 g Ag. Nach Feststellung der Ag-Menge kann man die I-Lsg. z. B. mit Bi-Ammoniumcitrat, Na-Arsenit, K-Pyrocinnimoniat, K-Antimonyltartrat oder p-Acetylaminophenylarsinsäure bzw. p-Acetylaminophenylarsinoxyd in äquivalenter Menge umsetzen. — Die erhaltenen, mit NaHCO<sub>3</sub> aufzulösenden Verbb. sind parenteral anwendbar u. wenig giftig. (D. R. P. 588 710 Kl. 12p vom 25/9. 1932, ausg. 24/11. 1933. Zus. zu D. R. P. 578 828; C. 1934. I. 85.) ALTPETER.

**Chemisch-Pharmazeutische Akt.-Ges. Bad Homburg**, Frankfurt a. M., *Herstellung haltbarer öiger, für Injektionszwecke geeigneter Lösungen von in Ölen unlöslichen oder schwer löslichen Alkaloidsalzen* nach D. R. P. 564 992, dad. gek., daß in Ölen unl. oder wl. anorgan. Alkaloidsalze mit Hilfe von in den jeweils verwendeten Ölen l. primären, mindestens 6 C-Atome enthaltenden Alkoholen, wie Octyl-, Decyl-, Benzyl-, Phenyläthylalkohol u. dgl., in ölige Lsgg. übergeführt werden. — Man löst z. B. 5 Teile Chininhydrochlorid in 90 Teilen Octylalkohol (I) u. verd. mit 90 Teilen Olivenöl (II), — oder Chinidinsulfat in 10 Teilen Benzylalkohol (III) u. 15 Teilen Erdnußöl, — oder 3 Teile Codeinphosphat in 100 Teilen III u. 50 Teilen II, — oder 3 Teile salzsaures 1-(3',4'-Diäthoxybenzyl)-6,7-diäthoxyisochinolin in 50 cem III u. 50 cem I, — oder 3 g Narcotinhydrochlorid in 45 Teilen III u. 55 Teilen I. Als Ölkomponenten kommen z. B. noch in Betracht: Mandel-, Chaulmoogra-, Ricinus-, Dericin-, Paraffin-, Vaselineöl u. dgl. (D. R. P. 589 730 Kl. 30 h vom 25/8. 1932, ausg. 14/12. 1933. Zus. zu D. R. P. 564 992; C. 1933. I. 637.) VIELWERTH.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, übert. von: **Archie Black**, New Brunswick, V. St. A., *Reinigen von vitaminhaltigen unverseifbaren Anteilen von Ölen*. Man schüttelt eine alkoh. Lsg. des unverseifbaren Anteils von Lebertran mit Maisöl (I), zieht die Ölschicht ab, schüttelt nochmals mit I, vereinigt die Ölschichten, wäscht sie mit A. u. gewinnt aus diesem einen öligen Rückstand, der etwa 95% des im Unverseifbaren enthaltenen Vitaminanteils A u. D enthält. (A. P. 1 935 042 vom 22/4. 1932, ausg. 14/11. 1933.) ALTPETER.

**Atherton Seidell**, Washington, V. St. A., *Herstellung von reinen Vitaminpräparaten*. Wss. vitaminhaltige Lsgg. werden nach Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl behandelt. Dann extrahiert man aus der Lsg. die Nichtvitamine mit Hilfe von mit W. nicht mischbaren Lösungsm., z. B. Chlf., reinigt die Lsg. durch Schleudern oder Filtrieren, fällt aus der wss. Lsg. die Vitamine u. Salze mit Aceton u. gewinnt aus dem Nd. durch Extraktion mit Propanol-HCl (3: 1 Voll.) das Vitamin, das man aus der Lsg. wieder mit Aceton fällt. Dann löst man es in CH<sub>3</sub>OH u. fällt es nochmals mit Aceton. (A. P. 1 937 671 vom 15/4. 1931, ausg. 5/12. 1933.) ALTPETER.

**Hildur Anderson**, Oslo, *Salbe gegen übelriechenden Schweiß*, dad. gek., daß sie NaHCO<sub>3</sub> enthält. — Die Salbe besteht z. B. aus 15 g NaHCO<sub>3</sub>, 5 g wasserfreiem Lanolin,

5 g Olivenöl, 10 g fl. Seife u. 20 g gepulverter medicin. Seife. (N. P. 53 255 vom 10/2. 1933, ausg. 6/11. 1933.) DREWS.

## G. Analyse. Laboratorium.

**A. M. Beloussow**, *Eine Einrichtung zur Erleichterung der Beobachtung von Flüssigkeitsmenisken*. Die aus einem schwarzen u. weißen Schirm, Halter u. Lupe bestehende Vorr. hat sich für die Ablesung des Fl.-Meniskus bei volumetr. Analysen bewährt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 381—82. 1933.) SCHÖNFELD.

**Angus E. Cameron**, *Apparat zum Füllen großer Unterdruck-Manometer*. Vf. dest. gereinigtes Hg im Vakuum aus einem Kolben mit Rückflußkühler direkt in das Manometerrohr. Der Kolbenhals ragt ein Stück in das Kühlerrohr hinein, so daß das an den Wänden kondensierte Hg sich zwischen Hals u. Kühlrohr sammelt, wo es gas- u. wasserfrei durch einen Vorstoß in das Manometerrohr übergeleitet wird. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 419. 15/11. 1933. Minneapolis, Minn., Univ.) ECKSTEIN.

**G. B. Heisig und A. E. Cameron**, *Abgeänderte Anordnung der Quecksilberkugel an Thermostaten*. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 420—21. 15/11. 1933. Minneapolis, Minn., Univ.) ECKSTEIN.

**Břetislav G. Šimek und Jevgenij Zamrzla**, *Ein Thermostat für höhere Temperaturen*. Der Thermostat arbeitet nach dem Prinzip des Erwärmens im gesätt. Dampf sd. Fll., jedoch mit Benutzung eines Vakuumreglers bei Drucken unterhalb des Barometerstandes. Beschreibung von zwei apparativen Ausführungen. Zusammenstellung von Fll., die sich für Temp. von 40—205° eignen. (Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag I. 485—89. 1933.) SCHUSTER.

**John E. S. Han**, *Rührglasrohr mit Glasfilterabschluß*. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 421. 15/11. 1933. Shanghai, China.) ECKSTEIN.

**Eugene W. Blank**, *Mikrodichtebestimmung viscoser Handelsprodukte*. Verf. beruht auf der Mikrowägung u. mkr. Ausmessung eines Tropfens Öl, Wachs, Seife, Leim u. a., woraus sich das spezif. Gewicht errechnen läßt. (Chemist-Analyst 22. Nr. 3. 4. Juli 1933. Allentown, Pa.) ECKSTEIN.

**G. Ettisch und E. Hellriegel**, *Eine Methode zur Herstellung von Membranen, Dialysierhülsen usw. aus reiner Cellulose*. Die Ausgangsmaterialien bilden Cellulosefasern (Ramie, Baumwolle oder Zellstoff, sämtlich gebleicht u. entfettet), reines hellblaues Kupferhydroxyd (I), dargestellt durch Behandeln des grünen bas. Sulfats  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit NaOH in der Kälte u. ca. 8-n.  $\text{NH}_3$ . Zur Anfertigung der Membran wird die zerkleinerte Cellulose (II) mit soviel trockenem I innig vermengt, daß das Verhältnis  $\text{C}_2 : \text{Cu} = 1$  ist. Nach Tränken des Gemenges mit wenig  $\text{NH}_3$ -Lsg. tritt erst Quellung der Fasern, dann Bldg. einer hochviscosen homogenen M. ein, die mit soviel  $\text{NH}_3$ -Lsg. verdünnt wird, daß der Geh. an II 3—3,5% beträgt. Dann wird zur Entfernung von Luftblasen in geschlossenen Gefäßen zentrifugiert. Bei Verwendung von Zellstoff verwendet man soviel  $\text{NH}_3$ -Lsg., daß die II-Konz. erst 14—15% u. nach dem Verdünnen ca. 5% beträgt. Die II-Lsg. wird sodann wie eine Kollodiumlsg. auf eine horizontal liegende Glasplatte gleichmäßig ausgegossen u. an der Luft getrocknet. Wenn die Ränder anfangen, völlig einzutrocknen, wird die Platte zur Entfernung des noch in der Membran befindlichen  $\text{NH}_3$  einige Zeit in W. gelegt. Bei darauffolgendem Einlegen in ca. 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Cu herausgel., die Membran hebt sich gleichmäßig von der Platte ab u. ist nach Waschen mit dest. W. gebrauchsfertig. Zur Herst. von Dialysierhülsen wird ein Gefäß der gewünschten Form mit der II-Lsg. ausgegossen u. mittels Luftstrom getrocknet. Diese Membranen haben den Vorteil, chem. einheitlich zu sein; sie sind bei beliebigen Feuchtigkeitsgraden, also auch trocken, zu verwenden. (Biochem. Z. 248. 65—66. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KOBEL.

**Jerome Peltz**, *Die Verwendung von Cellophan im Laboratorium*. Anregungen zur Verwendung des Cellophans als Dialysatorbeutel, als Farbfilter bei mikrograph. Arbeiten u. als Schutzverschluß an Glasgeräten. (Chemist-Analyst 22. Nr. 3. 18. Juli 1933. New York City.) ECKSTEIN.

**A. M. Beloussow**, *Eine Waschflasche für Gase*. Modifikation der TISCHTSCHENKO-Flasche. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 383. 1933.) SCHÖNFELD.

**Gordon L. Locher**, *Die Verstärkung und Registrierung von schnellen Geiger-Müller-Zählrohrausschlägen*. Die Anwendung der GEIGER-MÜLLER-Zählrohre für die Röntgenstrahlung u. die Zählung der  $\alpha$ -Teilchen läßt die Entw. eines Verstärkers sehr hoher Empfindlichkeit notwendig erscheinen, um sehr schwache u. schnell aufeinander folgende Zählrohrimpulse zu erfassen. Diese Erfordernisse werden durch den in der Arbeit beschriebenen Stromkreis erfüllt. Die Verstärkung ist soweit gesteigert, wie es die Stabilität zuläßt u. gestattet die Registrierung von Ausschlägen in Abständen von etwa 1400 pro Sek. Die Einzelheiten der Schaltanordnung werden ausführlich beschrieben. Weiterhin wird die Anzahl der Ausschläge berechnet, die durch Zusammenfallen von 2 oder mehreren Impulsen innerhalb der Auflösungszeit der Registrier- vorrichtung verloren geht. Vf. bestimmt die Faktoren, die die Geschwindigkeit der Arbeitsweise von GEIGER-MÜLLER-Zählrohren begrenzen. Dabei wird gefunden, daß photoelektr. Prozesse für die sogenannte Erholungszeit des Zählers von wesentlicher Bedeutung sind. (J. Franklin Inst. 216. 553—58. Nov. 1933. Philadelphia, Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

**Friedrich L. Hahn**, *Über Silberelektroden „zweiter Art“ als Vergleichselektroden*. Prioritätsanspruch (vgl. HILTNER, C. 1934. I. 421, u. HAHN, C. 1932. I. 2817). (Z. analyt. Chem. 95. 337. 1933.) ECKSTEIN.

**William Stirling**, *Ein einfacher Mikrokompator*. Abbildung u. Beschreibung eines mit Mikrokamera ausgestatteten Komparators, der die gleichzeitige direkte Beobachtung von Gegenständen gestattet, die aus irgendwelchen Gründen nicht näher als etwa auf 30 cm einander nahe gebracht werden können. (Analyst 58. 684—86. Nov. 1933. Lyon, Lab. du Policec.) ECKSTEIN.

**A. M. Beloussow**, *Ein Halter für Capillarelektrometer*. Für die Zwecke der potentiometr. Analyse wurde ein Halter für das Capillarelektrometer konstruiert; er ist drehbar u. in der Vertikalrichtung verstellbar. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimit-scheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 380. 1933.) SCHÖNFELD.

**H. Linser**, *Fluorometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Das  $p_H$  einer Lsg. läßt sich (bei Erhaltung ihrer Eigenfarbe) durch fluorometr. Messung der Fluoreszenzintensität zugesetzter Indicatoren mit einer Meßgenauigkeit von etwa 0,05  $p_H$  bestimmen. Die Indicatoren, deren Konz. in der Probe etwa 0,00005% betragen soll, sind: *Aesculin* ( $p_H$  1,5—2,0 u.  $p_H$  5,5—6,5), *Fluorescein* ( $p_H$  3,4—4,1) u. *Umbelliferon* ( $p_H$  6,25—7,0). (Biochem. Z. 244. 157—64. Biolaborat. Oppau, I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Ludwigshafen a. Rh.) LINSER.

**Reinaldo Vanossi und Raoul Ferramola**, *Cerimetrie*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 422.) Besprechung der Einw. verschieden konz. Ce-Lsgg. auf nachstehende Farbstofffamilien: Diphenylamine, Triphenylmethanfarbstoffe, Azofarbstoffe, Anthracenfarbstoffe, Naphthalinfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe u. Pyronine. Die stark oxydierenden Eigg. des Ce (4) gestatten mikrovolumetr. Bestst. mit 0,0005 n. Lsgg. Die Ce-Lsg. ist vor Sonnenlicht zu schützen u. wird gegen reinstes  $K_4Fe(CN)_6$  eingestellt. Als weitaus beste Indicatoren werden Malachitgrün, Methylgrün u. Methylviolett festgestellt, sie sind reversibel. Diphenylamin ist nur in Konz. von 0,1—0,3 ccm (0,01% in konz.  $H_2SO_4$ ) anwendbar. Die 3 Triphenylmethanfarbstoffe dienen zum qualitativen Nachweis des Ce (4). Besonderes Verh. des Indigocarmins. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 15. 529—43.) ECKSTEIN.

**Hermann Wagner**, *Glycerinkomplexe in der Maßanalyse*. Zur Best. der freien  $H_2SO_4$  in galvanotechn. Cu-Bädern neutralisiert Vf. 30 ccm Glycerin (Methylorange), versetzt mit 10 ccm der Badprobe u. 150 ccm W. u. titriert mit n. NaOH. Der Endpunkt ist außer am Umschlag von Rot nach Gelb auch an der Trübung durch  $Cu(OH)_2$  zu erkennen. Zur Zn-Best. in einem KCN-haltigen Zn-Bad werden 10 ccm zur Zerstörung der CN-Komplexe durch Abrauchen mit Säure zersetzt, das Zn aus der  $NH_4$ -freien Lsg. mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. ausgefällt, der Nd. filtriert, alkalifrei gewaschen, in abgemessener Menge 0,1 n.  $H_2SO_4$  gel., die Lsg. mit 30 ccm Glycerin u. etwas Methylorange versetzt u. mit 0,1 n. NaOH zurücktitriert. (Z. analyt. Chem. 95. 311—15. 1933. Essen.) ECKSTEIN.

**R. W. Curtis und J. Finkelstein**, *Asbest bei Permanganattitrationen*. Vff. weisen nach, daß beim Titrieren mit  $KMnO_4$ -Lsg. die Ggw. von Filterpapier zu fehlerhaften Analysen führt, da Sauerstoff vom Papier verbraucht wird. Sie schlagen daher bei der Ca-Best. vor, das Oxalat auf *Asbest* zu sammeln u. zu titrieren, da *Asbest* nicht mit  $KMnO_4$ -Lsg. reagiert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 318—19. 1933. New York.) ZDIENGEL.

**Julius Grant**, *Papierhygrometer*. Im Zusammenhang mit der Veröffentlichung von MELLANBY (C. 1933. II. 1399) gibt Vf. einige eigene Beobachtungen über die Hygroskopizität von Papier u. die Gleichgewichtseinstellung bei der W.-Aufnahme des Papiers in feuchter Atmosphäre bekannt. (Nature, London 132. 677. 28/10. 1933. Croxley Mills.) SKALIKS.

**Philip H. Prior**, *Papierhygrometer*. Im Zusammenhang mit den Veröffentlichungen von GRANT (vorst. Ref.) u. MELLANBY (C. 1933. II. 1399) wird auf die Bedeutung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft hingewiesen. (Nature, London 132. 857. 2/12. 1933. Aylesford Paper Mills, Res. Lab.) SKALIKS.

**G. R. R. Bray**, *Papierhygrometer*. Im Anschluß an die Notiz von GRANT (vorst. Ref.) gibt Vf. Bauprinzip u. Eignung eines von ihm verwendeten Hygrometers kurz an. (Nature, London 132. 857. 2/12. 1933. Rugby, The Brit. Thomson-Houston Co., Ltd.) SKALIKS.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. Romwalter**, *Über die Reaktionen des Sodaaufschlusses*. Es wird eine mikrovolumetr. Methode zur Klärung des Rk.-Mechanismus zwischen Oxyden u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Schmelzfluß bei  $1000^\circ$  unter Luftabschluß mitgeteilt. Zur Messung kommt jeweils nur der Teildruck der entwickelten  $\text{CO}_2$ . Parallelverss. mit Schmelzen im offenen Tiegel zeigten erhebliche Unterschiede in den Endprodd. Im gasbeheizten, mit Pt-Hülle umgebenen Pt-Röhrchen bildet sich fast immer ein Gleichgewicht heraus.  $\text{BeO}$  reagiert überhaupt nicht mit Soda. Demnach dürfte beim Schmelzen Be-haltiger Bauxite nach LE CHATELIER Be kaum in Lsg. gehen. Auch  $\text{ZnO}$  reagiert kaum in der Sodaschmelz  $\text{B}_2\text{O}_3$  liefert mehr  $\text{CO}_2$ , als der Bldg. von Metaborat entspricht, so daß ein Gleichgewicht von Metaborat u. Orthoborat anzunehmen ist.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhält sich ähnlich: Gleichgewicht zwischen  $\text{NaAlO}_2$  u.  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ . Im Gegensatz dazu liefert  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur  $\text{NaFeO}_2$ ; allerdings ist im mikrovolumetr. Verf. auch ein Gleichgewicht anzunehmen.  $\text{TiO}_2$  geht nicht vollständig in  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  über.  $\text{SiO}_2$  liefert Meta- u. Orthosilicat.  $\text{SnO}_2$  verhält sich ähnlich.  $\text{PbO}$  wirkt langsam auf die Sodaschmelze ein u. bildet ein Gleichgewicht nach Bldg. von etwas  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ . (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-Forstwes., Sopron, Ungarn 5. 38. 1933. Sopron, Ungarn, Kgl. ung. Hochsch. f. Berg- u. Forstwesen [Orig.: dtsh.].) ECKSTEIN.

**L. A. Munro**, *Qualitative Analyse ohne  $\text{H}_2\text{S}$ . Eine vergleichende Untersuchung*. Vf. vergleicht den von BROCKMAN (Journ. of Chem. Education) empfohlenen Analysengang mit der klass. Methode u. findet ihn leichter ausführbar, nur nicht ebenso genau. Der Vf. teilt die Metalle in 6 Gruppen ein; die 1. enthält  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  u.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; die 2. Ba, Sr, Ca u. Pb als Sulfate; die 3. die amphoterer Elemente Sn, Al, Sb, Zn, Cr u. As als K-Salze der entsprechenden Säuren; die 4. die Phosphate des Mn, Fe, Bi u. Mg, die in überschüssigem  $\text{NH}_4^+$  unl. sind; die 5. Cu, Hg, Co, Ni u. Cd, die mit  $\text{NH}_3$  komplexverbb. liefern u. die 6. die Alkalimetalle u.  $\text{NH}_4^+$ . Die letzte Gruppe wird entweder zu Beginn des Analysenganges oder nach Entfernung der 2. Gruppe nachgewiesen. Ausführliche Einzelheiten über den Nachweis der einzelnen Metalle. (Canad. Chem. Metallurgy 17. 240—41. Dez. 1933. Kingston, Ontario, Queens Univ.) ECKST.

**Ralph W. Hufferd**, *Qualitative Analyse der Schwefelwasserstoffgruppe ohne Ammonpolysulfid*. Das Filtrat der 1. Gruppe wird auf 5 cem eingengt, 2—3 mal mit 10 cem 12 n.  $\text{HCl}$  auf kleines Vol. eingedampft, mit 5 cem W. aufgenommen, mit einem Überschuß Br-W. versetzt u. das überschüssige Br durch Kochen vertrieben (Jodstärkepapier!). In die mit  $\text{NH}_3$  u. 6 n.  $\text{HCl}$  neutralisierte Lsg. wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Sulfidnd. wird mit 10 cem frisch hergestellter  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. 3 Min. gekocht u. in bekannter Weise weiter behandelt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 422. 15/11. 1933. Greencastle, Ind., DE PAUW Univ.) ECKSTEIN.

**Joseph Fischer** und **Hans Peisker**, *Über die quantitative Bestimmung des Fluors*. I. Die Fällung des Fluorions als Bleichlorofluorid. Die F-Lsg. wird auf 100 cem verd. u. nach Zusatz von Methylorange mit 0,5-n.  $\text{HNO}_3$  neutralisiert. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen  $\text{HNO}_3$  im Überschuß wird unter Schütteln mit 300 cem gesätt.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. oder 200 cem  $\text{PbClNO}_3$ -Lsg. gefällt, nach 1 Stde. möglichst viel dekantiert, der Nd. mit 4 cem W. übergossen, nach 1 Min. die Fl. dekantiert u. der Nd. mit möglichst wenig (30—50 cem) gesätt.  $\text{PbClF}$ -Lsg. in den Filtertiegel gespült. Scharf absaugen, 30 Min. auf  $150^\circ$  erhitzen u. wägen. Faktor  $\text{PbClF}/\text{F} = 0,0726$ . Genauigkeit des Verf. 0,5% der theoret. F-Menge. Ausführliche Betrachtungen über die pH-Werte der Fällungslsgg.

u. der F-Lsg. Einw. der Fällungsart auf die Reinheit des Nd. (Z. analyt. Chem. 95. 225—35. 1933. Breslau, Techn. Hochsch.)

ECKSTEIN.

**P. Clausing**, *Über die Bestimmung der Zusammensetzung kleiner Mengen eines Neon-Argongemisches*. Die relative Ar-Konz. in einer sehr geringen Menge (ca. 1 mg) eines Ne-Ar-Gemisches bestimmt Vf. durch Kompression des Gasgemisches in einer nach dem geschlossenen Ende sich verengenden Capillaren von bekanntem Vol. bei Zimmertemp., Berechnung der gesamten Gasmenge aus Vol. u. Druck u. Kondensation des Ar durch Eintauchen des unteren Capillarenendes in fl. O<sub>2</sub>. Bei Verwendung des n. Sättigungsdampfdruckes von Ar für die Kondensationstemp. ergibt sich schlechte Übereinstimmung zwischen der aus dem Kondensatvol. gefundenen u. der wirklichen Ar-Konz. von Gemischen bekannter Zus. Die Übereinstimmung wird hergestellt durch Benutzung eines für Temp. um 90° absol. konstanten empir. Dampfdruckwertes von 2200 mm Hg. Der Unterschied dieser Dampfdrucke wird zurückgeführt auf: 1. Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes durch Ggw. des Ne; 2. teilweise Lsg. von Ar in dem stark komprimierten Ne; 3. therm. Diffusion (LUDWIG-SORET-Effekt). Der Fehler der so durchgeführten Best. der Ar-Konz. soll 5% nicht übersteigen. (Physica 13. 320—33. 1933. Eindhoven, Naturw. Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabr.)

R. K. MÜLLER.

**Roberto Intonti**, *Methode des Arsennachweises*. Es werden Anleitungen zur Ausführung der As-Probe nach REINSCH gegeben. Ein spiralgiges Cu-Band wird mit der salzsauren As-Lsg. am Rückflußkühler erhitzt. Der graue Nd. wird durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. HNO<sub>3</sub> (10%ig) gel., die Lsg. zur Trockne eingedampft u. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in CuSO<sub>4</sub> übergeführt. Für den darauffolgenden As-Nachweis im Rückstand wird die Rk. von BOUGAULT empfohlen. Das Verf. gibt noch mit 0,2 mg As in 200 ccm sichere Resultate. Die Abscheidung ist bei As-Mengen über 0,4 mg nicht mehr quantitativ. Sn u. Sulfite stören bei der As-Abscheidung auf Cu nicht, wohl aber Pb u. in größeren Mengen auch Zn. Die BOUGAULTSche Rk. wird durch Ggw. von Sn, Zn u. Sb nicht beeinflusst; Pb gibt einen Nd. von PbCl<sub>2</sub>, der sich aber beim Erhitzen der Lsg. im W.-Bad auflöst u. daher die Erkennung des As nicht stört. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 732—37. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**H. R. Smith** und **E. J. Cameron**, *Der Nachweis kleinster Arsenmengen am Wachstum von Schimmelpilzen*. Eine Kultur von z. B. *Scopulariopsis brevicaulis* (Sacc.) Bainier auf dem Nährboden nach CZAPEK (3 g NaNO<sub>3</sub>, 1 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5 g MgSO<sub>4</sub>, 0,5 g KCl, 30 g Saccharose u. 15 g Agar-Agar auf 1 l W.) zeigt in Ggw. von Spuren As starkes Wachstum unter Entw. eines knoblauchartig riechenden Gases (Trimethylarsin, CHALLENGER, C. 1933. I. 2263). Man gibt einige Tropfen einer Suspension der Schimmelsporen in sterilem W. auf die Oberfläche des Nährbodens in der PETRI-Schale u. läßt sie 48—72 Stdn. bei 30° stehen. Der charakterist. Gasgeruch tritt sofort bei Beginn des Wachstums auf. Weniger als 1 γ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibt in 2 Stdn. bereits deutliche Gasentw. zu erkennen. Fruchtsäfte stören nicht, dagegen macht 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Probe den Nachweis unsicher, Hg verhindert ihn. Se u. Te geben den gleichen Gasgeruch, Sb stört nicht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 400—01. 15/11. 1933. Washington, D. C., National Cannery Assoc.)

ECKSTEIN.

**N. W. Komar** und **R. E. Kirillowa**, *Über die volumetrische Bestimmung von Magnesium mittels o-Oxychinolin in der Sole von Salzseen*. In 100 ccm der sd. Lsg. wird das Mg mit o-Oxychinolin in Ggw. von 20 g NH<sub>4</sub>Cl u. konz. NH<sub>3</sub> ausgefällt (bis zur alkal. Rk.). Der Nd. wird mit 5%ig. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. in NH<sub>3</sub>-W. ausgewaschen, in möglichst wenig 8—10%ig. HCl gel., der Lsg. 1—2 g NH<sub>4</sub>Cl, etwas o-Oxychinolin u. NH<sub>3</sub> zugesetzt u. dann die Mg-Best. nach BERG (C. 1927. II. 853) u. nach KOLTHOFF („Maßanalyse“, S. 456) zu Ende geführt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 358—61. 1933.)

**E. W. Kanning** und **F. H. Kratli**, *Antimon als Indicatorelektrode bei der potentiometrischen Titration von Eisen und Aluminium*. Die aus elektrolyt. gereinigtem Sb hergestellte Elektrode ist 11,25 cm lang u. 0,6 cm dick. Ein geringer Oxydgeh. stört nicht. Ihr Potential wird gegen eine gesätt. HgCl-Elektrode gemessen. Zum raschen Durchmischen wurde während der Titration Luft durch die Lsgg. geblasen. Die Titration selbst wird bei Zimmertemp. mit 0,1 n., 0,5 n. u. n. NaOH-Lsg., eingestellt gegen reinste, umkristallisierte Bernsteinsäure, ausgeführt (Phenolphthalein). Bei der Titration von AlCl<sub>3</sub>-Lsg. treten 2 Potentialsprünge auf, einer, nachdem alles Al(OH)<sub>3</sub> gefällt ist u. der zweite, weniger scharfe, wenn sich alles Al(OH)<sub>3</sub> zu Aluminat umgesetzt hat. (TREADWELL u. BERNASCONI, C. 1930. II. 1580.) Bei der Titration von FeCl<sub>3</sub>-

Lsg. tritt nur ein Sprung auf. In Gemischen von  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{FeCl}_3$  tritt der Endpunkt für Fe zu früh u. der für Al zu spät ein, wahrscheinlich infolge Bldg. bas. Salze.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verursachen beträchtliche Fehler. Die Sb-Elektrode ist der H-Elektrode überlegen, besonders für konz. Lsgg. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 381—83. 15/11. 1933. Bloomington, Ind., Univ.)

ECKSTEIN.

**Priyadarajan Rây und Mukul Kumar Bose**, *Chinaldinsäure als analytisches Reagens. Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran. Colorimetrische Bestimmung von Eisen*. Beschreibung der Herst. u. Eig. der chinaldinsauren Salze des Cu, Cd, Zn u. Fe (2). Die Cu-Best. erfolgt in schwach schwefelsaurer Lsg. bei Siedehitze mit einer Lsg. von 5 g des Na-Salzes der Chinaldinsäure in 150 ccm W. Der Nd. wird reagensfrei ausgewaschen, bei 125° getrocknet u. gewogen. Er entspricht der Formel  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Cd-Fällung ist die Lsg. nach dem Zusatz der Chinaldinsäure mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaOH}$  zu neutralisieren. Zn wird aus schwach essigsaurer Lsg. gefällt. Zur U-Best. versetzt man die Lsg. mit 5—7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verd. auf 120 ccm u. gibt zu der h. Lsg. das Reagens. Mit einer Lsg., die 5% Hexamin u. 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  enthält, bis zum Verschwinden der Cl-Rk. auswaschen. Cu u. Cd werden getrennt, indem man zuerst das Cu aus schwefelsaurer Lsg. fällt u. das Filtrat ammoniakal. macht, wobei Cd ausfällt. Die übrigen Trennungen des Cu vom Pb, Mn, Ni, Co,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$  u.  $\text{As}_2\text{O}_3$  werden analog, teils aus schwefelsaurer, teils aus essigsaurer Lsg. vorgenommen. Zn u. Mn lassen sich infolge der Löslichkeit des Mn-Chinaldinkomplexes leicht trennen. Zn läßt sich vom Mg, Ca u. Ba in essigsaurer Lsg. trennen; Zn in Ggw. von  $\text{PO}_4^{3-}$  wird nach Lösen des  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  in Eg. bestimmt. — Zur colorimetr. Fe-Best. wird die Lsg. nacheinander mit 1 ccm 5%ig. salzsaurer Hydroxylaminlsg., 1 ccm 1%ig. Reagenslsg. u. 1 ccm 1%ig. KCN-Lsg. versetzt. Blaßrote Färbung zeigt Fe an. Grenzkonz. 1:14,5 Mill. Erfassungsgrenze 0,172 γ. (Z. analyt. Chem. 95. 400—414. 1933. Calcutta, Univ. College of Science.)

ECKSTEIN.

**R. W. Thatcher**, *Die Verwendung von Amylalkohol bei der Kupferbestimmung mit Natriumdiäthylthiocarbamat*. Um die Schwierigkeiten bei der Trennung des Amyl-A. von der Lsg. nach der Methode von MC FARLANE (C. 1933. I. 3749) zu vermeiden, empfiehlt Vf. die Verwendung von Isoamyl-A. Hierbei tritt rasche u. vollständige Scheidung des A. von der Lsg. ein, auch wenn das Gemisch vorher kräftig geschüttelt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4524. Nov. 1933. Amherst, Mass., State College.)

ECKSTEIN.

**L. C. Nickolls**, *Die Bestimmung kleiner Wismutmengen in Kupfer*. Zur Red. des  $\text{Fe}^{3+}$  empfiehlt Vf. an Stelle  $\text{SO}_2$  eine Lsg. von 10 g  $\text{SnCl}_2$  in 100 ccm 6 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu verwenden, da die mit  $\text{SO}_2$  u. KJ entstehende Gelbfärbung (KRUISHEER, C. 1932. II. 2491) mit der des K-Bi-J-Komplexes ident. ist. (Analyst 58. 684. Nov. 1933. London, Government Lab.)

ECKSTEIN.

**G. Spacu und P. Spacu**, *Bemerkung zu der Arbeit von C. Mahr, Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung*. (Vgl. MAHR, C. 1933. II. 1900.) Vf. stellen fest, daß sie bereits früher (C. 1932. I. 3025) Verbb. der Wismuthexabromwasserstoffsäure,  $\text{H}_3[\text{BiBr}_6]$ , hergestellt haben. (Z. analyt. Chem. 95. 336—37. 1933. Klausenburg, Rumänien, Univ.)

ECKSTEIN.

**H. Holzer**, *Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims und Salicylaldoxims*. 1. Fällung mit Dimethylglyoxim. Die schwach salzsaure Pd-Lsg. wird in der Wärme mit h. gesätt. wss. Dimethylglyoximlsg. in geringem Überschuß versetzt. Abkühlen, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. in einen Mikro-NEUBAUER-Tiegel filtrieren, den Nd. abwechselnd mit k. W. u. 30%ig. A. waschen u. im Trockenblock bei 110° trocknen. Da eine direkte Wägung des Nd. unmöglich ist, wird der Tiegel mit Ammonformiat überschichtet, im ROSE-Tiegel vorsichtig erwärmt u. das zurückbleibende Metall im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom geglüht. Nach Erkalten im  $\text{CO}_2$ -Strom wird gewogen. Zur Trennung von Pt gibt man vor der Fällung einige Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Lsg. Im Filtrat wird das Pt durch Red. mit Hydrazinchlorhydrat bestimmt. Alkoh. Dimethylglyoximlsg. ist zu vermeiden (STREBINGER u. HOLZER, C. 1933. I. 200). 2. Die Fällung mit Methylbenzoylglyoxim wird wie die mit Dimethylglyoxim ausgeführt. Der Nd. kann nach dem Trocknen bei 110° direkt ausgewogen werden (Faktor 0,2064). Größere Mengen verd. A., sowie  $\text{NH}_4$ -Salze lösen den Nd. teilweise. Eine Trennung des Pd von Au gelingt nicht, da Au zum Teil mitfällt. 3. Die Fällung mit Salicylaldoxim nach EPHRAIM (C. 1930. II. 2677) erfolgt analog 1. u. 2. Auch dieser Nd. kann direkt ausgewogen werden (Faktor 0,2817). (Z. analyt. Chem. 95. 392—400. 1933. Wien, Inst. f. Mikroanalyse d. Techn. Hochschule.)

ECKSTEIN.

## Organische Substanzen.

**Vladimir Staněk** und **Tibor Nemes**, *Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse, zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen*. Das Verf. beruht auf folgendem Prinzip: Die Substanz wird bei 170—190° mit einer  $\text{KJO}_3$ - oder  $\text{HJO}_3$ -Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert. Das bei nachfolgender Verdünnung freierwerdende J gelangt mit W.-Dampf in die Vorlage u. wird dort durch metall. Ni unter Bldg. von  $\text{NiJ}_2$  quantitativ aufgefangen. Das „Reduktionsvermögen“ der Substanz ist durch die Menge des so aufgefangenen J bzw. des zersetzten  $\text{JO}_3$ , ausgedrückt. Die Best. des J erfolgt mercurimetr. (STANEK u. NEMES, C. 1933. II. 1556) oder bromometr. (WINKLER, C. 1932. I. 2355). Bei der Oxydation der Substanz durch  $\text{KJO}_3$  wird ferner der C zu  $\text{CO}_2$  oxydiert, das wie üblich aufgefangen wird,  $\text{H}_2$  wird zu  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  u. verbleibt als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Rückstand, S bildet  $\text{SO}_3$ , Cl u. Br entweichen als  $\text{HCl}$  u.  $\text{HBr}$ . Da aus dem Oxydationswert u. der Menge des festgestellten C u.  $\text{N}_2$  rechner. auch  $\text{H}_2$  u. aus der Differenz von 100 auch  $\text{O}_2$  bestimmt werden kann, ist hier die vollständige Elementaranalyse auf nassem Wege in 1 Einwaage gegeben, allerdings nur bei Stoffen, die sich durch Kjeldahlisierung quantitativ verbrennen lassen. Ausführliche Beschreibung der Apparatur, der Arbeitsvorschrift u. mehrere Beispiele zur Berechnung von Analysen. (Z. analyt. Chem. 95. 244—60. 1933. Prag, Forsch.-Inst. d. Tschech. Zuckerind.) ECKSTEIN.

**Edwin Eegriwe**, *Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 2693.) 1. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in der etwas Naphthoresorcin gelöst ist, gibt *Glycerinsäure* eine Blaufärbung. Die Mehrzahl anderer Oxy-säuren zeigt die Rk. nicht. Grenzkonz. 1:5000. 2. Der Nachweis der *Milchsäure* beruht auf der Farbrk. des aus ihr entstehenden Acetaldehyds mit p-Oxydiphenyl, das eine violette Färbung verursacht. Mehrere niedrigere Aldehyde geben ähnliche Färbungen, höhere Homologe der Aldehydreihe Rot- bis Orangefärbung. Grenzkonz. 1:100 000, bei der Fluoreszenzrk. 1:50 000. 3. *Brenztraubensäure* wird durch naszierenden  $\text{H}_2$  in Milchsäure übergeführt u. wie 2. behandelt. 4. *Weinsäure* gibt mit  $\beta$ - $\beta_1$ -Dinaphthol in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine charakterist. grüne Fluoreszenz. Grenzkonz. 1:5000. Oxal- u. Bernsteinsäure stören nicht, der Nachweis gelingt noch in Ggw. der 1000 fachen Menge Citronensäure, der 150 fachen Menge Zimtsäure u. der 10 fachen Menge Äpfelsäure, sowie der 500 fachen  $\text{HF}$ , wenn sie als reines  $\text{CaF}_2$  vorliegt. (Z. analyt. Chem. 95. 323—27. 1933. Riga, Univ.) ECKSTEIN.

**Robert A. Baxter** und **Leland J. Beckham**, *Diffusionsanalyse gasförmiger Paraffinkohlenwasserstoffgemische*. Die Kenntnis der mittleren Anzahl C-Atome des KW-Moleküls im Gas, bestimmt vor u. nach der Diffusion  $n$ , u. von  $\Delta n$ , der Differenz der C-Moll. vor u. nach der Diffusion, unter Berücksichtigung, daß die kleineren Moll. schneller diffundieren, sowie der Zahl der C-Atome im ursprünglichen Gasgemisch ermöglicht, Diagramme der beiden ternären Systeme: *Methan, Äthan, Propan* u. *Methan, Äthan, Butan* aufzustellen, aus denen direkt die Gehalte abgelesen werden können. Theoret. Besprechung der Diffusionsgleichungen. Beschreibung u. Handhabung des Diffusionsapp. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3926—36. Okt. 1933. Golden, Colorado.) ECKSTEIN.

**Samuel Morris** und **Virgil Greene Lilly**, *Die Destillation der Blausäure aus schwefelsauren Lösungen*. Ungeschützte Gummi- oder Korkstopfen absorbieren erhebliche Mengen  $\text{CN}'$ ; Vff. umhüllen diese Stopfen deswegen mit Zinnfolie. Das in handelsüblichen Cyaniden stets vorhandene  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  verursacht infolge Zers. zu hohe  $\text{CN}$ -Werte. Die Methode von FELD (C. 1903. II. 1398) gibt zu niedrige  $\text{CN}$ -Werte. Die Methode von PAGEL u. CARLSON (C. 1933. I. 820) hat in ferrocyanidfreien Proben u. unter Verwendung geschützter Stopfen eine Genauigkeit von 0,05%. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 407—08. 15/11. 1933. Morgantown, W. Va., Univ.) ECKST.

**Denis L. Fox**, *Der Jodsilbernachweis für Blausäure*. In Umkehrung der von BISHOP (C. 1928. I. 1985) angegebenen Methode beschickt Vf. ein sauberes Reagenrohr nacheinander mit 1 Tropfen 5%/ig.  $\text{KJ}$ -Lsg., 1 Tropfen 0,001 m.  $\text{AgNO}_3$  u. 1 cem 5%/ig.  $\text{KOH}$ . Dann läßt man durch die zu prüfende Lsg. Luft streichen u. fängt das verflüchtigte  $\text{CN}'$  in der alkal.  $\text{AgJ}$ -Lsg. auf, wobei das sich bildende  $\text{KCN}$  das  $\text{AgJ}$  auflöst. Der Nachweis ist spezif. für  $\text{HCN}$ . Erfassungsgrenze 1:2 Mill., die bei Anwendung nephelometr. Messungen noch erhöht werden kann. Die alkal.  $\text{AgJ}$ -Suspension muß stets frisch hergestellt werden. (Science, New York. [N. S.] 79. 37. 12/1. 1934. La Jolla, Calif.) ECKSTEIN.

**L. A. Deshusses und J. Deshusses**, *Beitrag zum Studium der Salze des Dicyandiamidins und des Biguanids*. Bei der Suche nach quantitativen Fällungsmitteln für *Dicyandiamidin* u. *Biguanid*, die im übrigen ergebnislos verlief, erhielten Vff. folgende neue Komplexverb.: 1. *Dicyandiamidinpikrat*,  $C_2H_6ON_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , aus Pikrinsäure u. dem Sulfat der Base, nicht korrigierter F. 260°. 2. *Stypphat*,  $C_2H_6ON_4 \cdot C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , glänzende, hellgelbe Nadeln aus h. W. umkrystallisiert. Schmilzt bei 224° zu einer roten Fl., die sich unter Gasentw. zersetzt. 3. *Pikrolonat*,  $C_2H_6ON_4 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ , aus dem Sulfat der Base mit der berechneten Menge Pikrolonsäure in alkoh. Lsg. Umkrystallisiert aus W., stellt es hellgelbe, feine Nadeln vom F. 253° dar, die zu einer schwarzen, zersetzlichen M. schmelzen. 4. *Fluosilicat*,  $2(C_2H_6ON_4) \cdot H_2SiF_6$ , kleine, weiße, in W. leicht l. Krystalle. 5. *Phosphomolybdat*,  $3(C_2H_6ON_4) \cdot H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot 5 H_2O$ , aus h. Lsgg. des Sulfats der Base u. der P-Mo-Säure; beim Erkalten scheiden sich gelbe, krystallin. Tafeln aus, die um so größer sind, je langsamer die Abkühlung vor sich geht. 6. *Phosphowolframat*,  $3(C_2H_6ON_4) \cdot H_3PO_4 \cdot 12 WO_3 \cdot 5 H_2O$ . Darst. analog wie 5. Weiße Tafeln. 7. *Silicovolframat*,  $4(C_2H_6ON_4) \cdot 2 H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3 + 3 H_2O$ , weiße, glänzende Krystalle, leicht l. in W. Bei 100° verliert das Salz 3 Moll. W. 8. *Biguanidphosphowolframat*,  $3(C_2H_7N_5) \cdot 2(H_3PO_4 \cdot 12 WO_3) \cdot 9 H_2O$ . Weißer, in W. wl. Nd. 9. *Biguanidphosphomolybdat*,  $3(C_2H_7N_5) \cdot 2(H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3) \cdot 12 H_2O$ , gelbe, sl. u. beim Kochen zersetzliche Krystalle. (Helv. chim. Acta 16. 783 bis 792. 1933. Châtelaïne-Genève, Labor. de Chimie agricole.) ECKSTEIN.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Adolph Bolliger**, *Über eine Methode zur schnellen Zerstörung biologischen Materials zur Analyse*. Verf. zur schnellen Zerstörung kleiner Mengen organ. Substanzen (Gewebe, Blut, Serum usw.) mittels  $HClO_4$ ,  $HNO_3$  u.  $H_2O_2$ . (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 10. 57—60. 1932. Sydney, Univ., Urolog. Res. Lab.) PANTKE.

**H. Schade und H. von Pein**, *Exakt einstellbare Gasmischapparatur für pH-Messungen biologischer Flüssigkeiten*. Vff. beschreiben eine Gasmischapparatur für Wasserstoff- $CO_2$ , die verschiedene  $CO_2$ -Konz. genau einzustellen u. für langdauernde Verss. konstant zu halten gestattet. Sie ermöglicht zusammen mit der Gaskette u. der Kammerdoppelelektrode nach SCHADE die Best. des pH kleinster Mengen biolog. Fl. (bis herab zu 1—2 Tropfen). 4 Kurven von pH-Messungen an Serum u.  $NaHCO_3$ -Lsgg. bei steigender  $CO_2$ -Konz. (von 3,8% auf 18%) belegen die Brauchbarkeit der neuen Methodik. (Z. ges. exp. Med. 76. 540—48. Kiel, Univ., Inst. f. physikochem. Med.) PANTKE.

**W. R. Todd und C. A. Elvehjem**, *Die Bestimmung von Zink in biologischem Material*. Nach der Veraschung des Unters.-Materials wird das Zn nach dem von den Vff. modifizierten Verf. von FAIRHALL u. RICHARDSON (C. 1930. I. 3581) isoliert u. mittels  $(NH_4)_2HPO_4$  als  $ZnNH_4PO_4$  gefällt. In diesem Nd. wird der P nach FISKE u. SUBBAROW (C. 1926. I. 2607) bestimmt, u. aus dem P-Geh. der Zn-Geh. berechnet. Die Methode ermöglicht die Best. von 0,1—2,0 mg Zn. In einer Tabelle werden die in einigen biolog. Materialien gefundenen Zn-Mengen mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 96. 609—18. 1932. Madison, Univ. of Wisconsin.) PANTKE.

**J. Van Beynum**, *Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Destillationsmethode*. Das Verf. von BOEKHOUT u. OTT DE VRIES (vgl. C. 1917. I. 136) ist dem von DUCLAUX durch Vermeidung der hohen Konz.-Änderungen überlegen, aber an sich nicht sehr genau. Die Genauigkeit kann durch Dest. der größtmöglichen Menge flüchtiger Säuren u. Kleinhaltung der Zahl der Fraktionen in einer Reihe, die zur Ableitung der Art der vorhandenen Säure notwendig sind, erhöht werden. Erreicht wird dies durch Dest. größerer Fraktionen u. Wiederauffüllung mit h. W. nach jeder Dest. u. Fraktion. Beschreibung der Anwendung der Methode auf Bakterienkulturen (boekelscheur bacteria), wobei auch noch kleine Mengen flüchtiger Säuren genau gefunden werden. (Vereenig. Exploitatie Proefzuivelboerderij Hoorn 1932. 33—51. 1933.) GROSZFELD.

**W. C. Hess**, *Die gasometrische Bestimmung von Cystein und Cystin*. BAERNSTEIN (C. 1931. II. 95) hat nach seiner eigenen gasometr. Methode Sulphydryl- u. Disulfidwerte einer Reihe von Proteinen mitgeteilt. Seine Werte werden mit den von SULLIVAN erhaltenen verglichen. Die unterschiedlichen Werte nach diesen beiden Methoden sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Methode von BAERNSTEIN die Ggw. von Cystein im Proteinhydrolysat anzeigt. Wolle gibt, nach BAERNSTEIN analysiert, 4,0% Cystein u. 12,6% Cystin. Jedoch konnte Cystein im Hydrolysat nach keiner

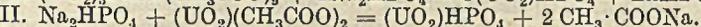
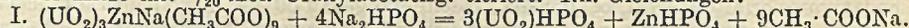
der üblichen Nachweisrkk. nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, daß die BAERNSTEIN-Werte für Cystein einer anderen Substanz zuzuordnen sind. Um diesen Befund zu bestätigen, werden noch einige Proteine hydrolysiert. Vielleicht ist der Kohlehydratgeh. der Eiweißstoffe hier mit im Spiele. Die Folgerung aus den Verss. ist die, daß nur die gasometr. Cysteinmethode die Anwesenheit von Cystein in Proteinhydrolysaten anzeigt, während alle anderen Methoden negativ ansprechen. (J. biol. Chemistry 103. 449—53. Dez. 1933. Washington, Georgetown University, Chemo-Medical Research Institute.) SCHÖBERL.

**Richard Stöhr**, *Bemerkungen zu der Arbeit von A. Lublin: Die Bestimmung des Reststickstoffs durch direkte Neßlerisation.* Die von LUBLIN (C. 1933. I. 3752) vorgeschlagene direkte Neßlerisation u. die Verwendung von Perhydrol sind bereits von KOCH u. MC MEEKIN (C. 1924. II. 2541) angegeben worden. Der durch die Stabilisierung mit N-haltigen Substanzen häufig vorhandene N-Geh. des Perhydrols ist von LUBLIN nicht berücksichtigt worden. Die von LUBLIN beobachtete Trübung nach Zusatz von NESZLERS Reagens ist — außer bei sehr hohem N-Geh. des Serums — auf fehlerhafte Arbeitstechnik, nicht aber auf die Ggw. von  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  zurückzuführen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 203. 154—57. Innsbruck, Univ., Med.-chem. Inst.) PANTKE.

**Alfred Lublin**, *Die Bestimmung des Reststickstoffs durch direkte Neßlerisation.* (Entgegnung zu den Bemerkungen von Richard Stöhr.) Zu der Arbeit von STÖHR (vgl. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß der N-Geh. des Perhydrols prakt. ohne Einfluß ist. Nach Ansicht des Vf. genügt es nicht, wie KOCH u. MC MEEKIN (C. 1924. II. 2541) angegeben haben, zur Vermeidung einer Trübung nach Zusatz von NESZLERS Reagens zum wss. Veraschungsrückstand an Stelle des  $\text{CuSO}_4$  Perhydrol zu benutzen; nur die Verwendung der Kombination  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH} + \text{Perhydrol}$  gewährleistet die Vermeidung der Trübung. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 206. 282—84. Greifswald, Univ.) PANTKE.

**Carl Urbach**, *Quantitative Bestimmung des Reststickstoffs im Blute mittels des Stufenphotometers.* 5 cem Oxalatblut oder Serum werden mit  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$  entweißt, mit Cerdioxyd als Katalysator nach KJELDAHL verascht u. nach Nesslerisation im Stufenphotometer (30 mm Schichtdicke, Filter S 43) gemessen. Berechnungstabellen im Original. (Biochem. Z. 252. 406—13. 1932. Prag, Dtsch. Univ., Physiol. Inst.) PANT.

**Stefan Rusznyák und Ella Hatz**, *Eine neue volumetrische Bestimmung des Natriums im Blutserum.* 2 cem Serum werden mit  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$  entweißt oder feucht verascht; aus dem so vorbereiteten Serum werden die Phosphate mittels alkoh. Zn-Lsg. entfernt. Dann wird das Na als Uranylzinknatriumacetat gefällt, der Nd. in h. W. gel. u. mit 3 cem  $\frac{1}{20}$ -mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aufgekocht; nach Zusatz von 2 Tropfen Cochenillelg. wird in der Hitze mit  $\frac{1}{20}$ -mol. Uranylacetatlg. titriert. Rk.-Gleichungen:



1 cem  $\frac{1}{20}$ -mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ist demnach 0,287 mg Na äquivalent. Einzelheiten, Berechnungsformeln u. Beleganalysen im Original. (Biochem. Z. 252. 414—19. Magyar orvosi Archivum 36. 186—91. Szeged, Univ., med. Klin.) PANTKE.

**R. G. Turner und Mina Z. Weeks**, *Technische Verfeinerungen für die colorimetrische Mikrobestimmung des Jods im Blut.* Vf. gibt einige Anweisungen zur Vermeidung von Fehlschlägen bei seinem Verf. (C. 1930. II. 1738. 1931. I. 1648). (J. Amer. chem. Soc. 55. 254—58. 1933. Detroit College of Med. u. Surgery.) PANTKE.

**Otto Folin**, *Ammoniakbestimmung in Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten.* Das  $\text{NH}_3$  aus 10 cem Blut wird durch einen Luftstrom (5,5—6,5 l pro Min. während 45 Min.) in vorgelegte Säure überführt u. nach Neßlerisation colorimetriert; Einzelheiten u. Abb. müssen im Original eingesehen werden. Die mit der Methode erhaltenen Blut- $\text{NH}_3$ -Werte unterscheiden sich in einem Punkt von den in der Literatur angegebenen: „Die auffallend niedrigen Werte unter 0,05 mg-% sind verschwunden.“ In diesem Zusammenhang zweifelt Vf. besonders die von PARNAS (C. 1928. II. 907) gemachte Angabe an, daß der  $\text{NH}_3$ -Geh. des Blutes im Arm dadurch erhöht werde, daß die Hand Arbeit leistet. (J. biol. Chemistry 97. 141—54. Boston, Harvard Med. School, Biochem. Lab.) PANTKE.

**M. Claudius**, *Eine schnelle, einfache und genaue Methode zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Harnstoffes im Blute.* Überführung des Harnstoffes (in 2 cem Oxalatplasma) mittels Urease in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. colorimetr. Best. (in Mischzylindern,

ohne Colorimeter) gegen einen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Standard mit ausreichender Genauigkeit. (Münch. med. Wschr. 79. 959—60. Kopenhagen.) PANTKE.

**Oliver Henry Gaehler**, *Die Wirkung von gerinnungshemmenden Mitteln auf die Bestimmungen von anorganischem Phosphat und Eiweiß im Plasma*. Fluorid stört die Farbrk. bei den Verf. von BENEDICT u. THEIS (J. biol. Chemistry 61 [1924]. 63), sowie von FISKE u. SUBBAROW (C. 1926. I. 2607); die Störung läßt sich durch Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  beseitigen. — Plasma, das 30 Min. nach der Blutentnahme unter Benutzung von Fluorid, Citrat oder Oxalat als gerinnungshemmenden Mitteln gewonnen wird, enthält stets weniger anorgan. Phosphat u. N als Serum; gegenüber nativem Plasma als Standard ist der Geh. an anorgan. Phosphat im Menschen- u. Hundeb Blut im Oxalatplasma zu niedrig u. im Serum zu hoch. (J. biol. Chemistry 99. 99—107. Detroit, HENRY FORD-Hospital.) PANTKE.

**Fritz Rosenberg und Hanns Rauch**, *Eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung des genauen Harnzuckergehaltes (Glycurator)*. Im Handel erhältliches („Glycurator“) „titriertes Reagens“ wird in sd. Zustände tropfenweise mit dem zu untersuchenden Harn versetzt, bis die Farbe von blau in gelb umgeschlagen ist. Der zur Tropfenzahl gehörende  $\%$ -Geh. Zucker wird aus beigegebener Tabelle entnommen. (Münch. med. Wschr. 79. 589. Bad Thalkirchen, Kuranstalt.) PANTKE.

**John G. Reinhold und D. Wright Wilson**, *Die Bestimmung von Cholsäure in der Galle*. Vff. beschreiben eine Verbesserung der Methode von GREGORY u. PASCOE (C. 1929. II. 1831) u. zeigen, daß eine Reihe anderer Gallenbestandteile die Best. der Cholsäure nicht stört. Eine Ausnahme macht vielleicht das Biliverdin, dessen Ggw. event. zu berücksichtigen ist. (J. biol. Chemistry 96. 637—46. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) PANTKE.

**Joseph Erdős und Béla Groák**, *Zur Methodik der Chlorveraschung*. Zur Pb-Best. im Stuhl werden 200 g mit 250 ccm konz. HCl übergossen. Nach 24 Stdn. u. häufigem Umrühren wird die M. in einen 800 ccm-KJELDAHL-Kolben übergeführt u. der Trichter des Kolbens mit konz.  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. beschiekt. Man läßt die  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. anfangs ccm-weise, später mehrere Stdn. tropfenweise zufließen, erwärmt bis zum anderen Tag auf dem W.-Bad, setzt erneut  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. hinzu, bis nach etwa 48 Stdn. die Fl. klar grüngelb ist. Das Cl wird durch Kochen vertrieben u. die fast farblose Fl. zur Pb-Best. weiter behandelt. (Z. analyt. Chem. 95. 327—29. 1933. Budapest, III. med. Univ.-Klinik.) ECKSTEIN.

**James C. Munch, Harry J. Pratt und Amelia M. de Ponce**, *Quantitative Anwendungsmöglichkeiten der modifizierten „Türk“-Probe*. Wird die „Türk“-Probe (Messung der Zeit, nach der ein präparierter Frosch die vorher in die Lsg. des zu untersuchenden Anästhetikums getauchte Pfote aus einer 0,1-n. HCl herauszieht) in der Weise angewendet, daß die Konz. des Anästhetikums, Analgetikums, Hypnotikums oder Sedativums ermittelt wird, bei der die Froschpfote genau 60 Sek. nach dem Eintauchen aus der HCl herausgezogen wird, so lassen sich auf 10% genaue vergleichende Werte der Wirksamkeit der genannten Mittel auffinden. So wurden folgende „isoanalget.“ Konz. gefunden (g im l): Hexylresorcin 0,45, Morphinsulfat 5,0, Phenol 7,2, Cocain 7,5,  $\beta$ -Eucaïn 10,0, Chloreton (Trichlormethyl-dimethylcarbinol), Nembutal (Na-Salz der Allyl-1-methylbutylbarbitursäure) u. Urethan 25,0, Procain (Novocain) 62,0, Borocain (Borat des vorigen) 85,0, Chloralhydrat 330,0, Baldrian 400,0, Hopfen 450,0 u. A. 680,0. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 1078—80. 1933. Philadelphia, Pa., U. S. A., SHARP & DOHME.) DEGNER.

**Alexander Woskressenski**, Berlin-Charlottenburg, und **Carl Klein**, Stuttgart-Gablenberg, *Radioaktiver Kollektor zur Aufnahme der Luftpolektrizität*, dad. gek., daß als Träger der Radium- oder Poloniumsalze ein unten metallisierter, z. B. verkupfelter Kohlestab dient. — Die Spitzenform des Kollektors verbürgt eine erhöhte Aufnahme von Luftpolektrizität. Die Saugwrkg. wird durch Verwendung von Kohle noch erhöht, die infolge ihrer rauhen Oberfläche für Luftpolektrizität sehr aufnahmefähig ist. Die Gefahr der Bldg. von Wasserhäuten ist bei Kohle nur gering. Der radioakt. Belag aus Radium- oder Poloniumsalzen kann direkt auf die Kohle aufgedrückt werden. Die Metallisierung, z. B. Verkupferung des unteren Endes des Kollektors soll eine gute Ableitung der aufgenommenen Luftpolektrizität gewährleisten. (D. R. P. 555 325 Kl. 21g vom 22/8. 1930, ausg. 21/7. 1932.) HEINRICHS.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.** (Erfinder: **Emil Duhme**), Berlin-Siemensstadt, *Einrichtung zur Feststellung von Beimengungen zu Gasgemischen durch Messung*

der Widerstandsänderungen eines stromdurchflossenen Organes infolge Änderung des Wärmeleitvermögens des ihn umgebenden Gasgemisches, dad. gek., daß ein stab-, platten- oder fadenförmiges Organ aus einem Schwermetalloxyd mit negativem Temperaturkoeff. des elektr. Widerstandes, z. B. einem Oxydationsprod. des Cu, in einen elektr. Meßstromkreis geschaltet u. in seinem Widerstand bzw. Querschnitt so bemessen ist, daß das Meßgerät bei Temp. des Organs unterhalb seiner Reduktions-temp. die Änderungen der Leitfähigkeit des Organes kontinuierlich anzeigt. — Als Baustoff für das Organ kommt z. B.  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Frage. Dieses wird in einen Strom-anzeiger enthaltenden Stromkreis geschaltet. Der Stab o. dgl. muß solche Abmessungen besitzen, daß er durch den hindurchgeschickten Strom auf über  $600^\circ$  erhitzt wird. Steigt die Wärmeleitfähigkeit des den Stab umgebenden Gasgemisches an, dann sinkt seine Temp. Der elektr. Widerstand steigt damit an u. das Meßgerät zeigt einen entsprechend verringerten Ausschlag. Die Wirksamkeit des Oxydkörpers ist so groß, daß als Anzeigergerät ein gewöhnlicher Stromanzeiger genügt. (D. R. P. 588 383 Kl. 42 I vom 5/10. 1929, ausg. 17/11. 1933.) GEISZL.

**Hilde Bergerhoff**, Bonn a. Rh., *Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehalts von Rauchluft oder atmosphärischer Luft an Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden*, dad. gek., daß die Luft mittels eines Kompressors in einen hinreichend großen, z. B. 80 l fassenden, teilweise mit einem Absorptionsmittel für den zu bestimmenden Gasbestandteil gefüllten Behälter gedrückt wird, bis ein Druck von mindestens 10, zweckmäßig 30 at erreicht ist, u. nach erfolgter Absorption des Gasbestandes das Absorptionsmittel unter Mitführung von Resten an der Wandung des Behälters mit Hilfe einer Spülvorr. abgelassen u. analysiert wird. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß im Gegensatz zu bekannten Methoden die Luftprobenentnahme u. die Absorption in wenigen Minuten vor sich geht, so daß man, z. B. bei der Unters. von Luft auf einen Geh. an  $\text{SO}_2$  im Gelände einen Wechsel der Windrichtung u. damit die Heranschaffung von anders zusammengesetzter Luft, nicht zu befürchten braucht. (D. R. P. 589 355 Kl. 42 I vom 29/6. 1930, ausg. 6/12. 1933.) GEISZLER.

[russ.] **Serafima Nikolajewna Maximowa**, Das chem. Laboratorium, seine Organisation u. Einrichtung. Moskau: Wses. koop. objedin. isd. 1934. (II, 70 S.) 1 Rbl.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

**A. Thomas**, *Hygiene und Gewerbekrankheiten: Färbereien und Farbstoffe*. Übersicht über gewerbliche Erkrankungen in Färbereien, besonders infolge des Umganges mit bas. Farbstoffen, mit *Anilinschwarz*, *Indigo* u. *Perpental S*. Hygien. Maßnahmen zur Verhütung von Schädigungen. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 943—49. Nov. 1933.) FRIEDEMANN.

**J. Flaig**, *Gewerbepathologische und gewerbehygienische Zusammenhänge der Alkoholfrage*. Vf. erörtert Maßnahmen gegen *Alkoholschäden* u. -gefahren im Alkoholgewerbe. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 697—714. 17/11. 1933. Berlin-Zehlendorf.) FK.

**W. Liese**, *Das „Katathermometer“ — ein Rück- und Ausblick*. Es werden im vorliegenden Aufsatz besonders folgende Punkte besprochen: Beziehung der gemessenen Katagrade zur menschlichen „Klimaempfindung“ u. zu physiolog. Temp.; Anwendung der Katathermometrie für raum- u. wohnungsklimat. Unterss. (Gesundheitsing. 56. 615—17. 30/12. 1933. Berlin.) SKALIKS.

—, *Verhütung von Bränden in Textilbetrieben*. Als nicht faulende oder gefrierende Löschfl. in Textilbetrieben hat sich eine Lsg. von 20 Teilen NaCl in 100 Teilen W. bewährt. Noch besser sind die Mischungen, die auf dem brennenden Gut einen unschmelzbaren Überzug erzeugen, wie z. B. 60 Teile NaCl, 30 Teile Alaun u. 10 Teile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als 10 $^{\circ}$ / $_{10}$ ig. wss. Lsg. oder 1 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1 kg  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u. 0,75 kg Wasserglas in 50 l W. (Z. ges. Textilind. 36. 625—26. 13/12. 1933.) FRIEDEMANN.

**Richard Flügel**, *Die Bewertung von Schaumfeuerschutz in der Ölindustrie*. Wiedergabe amerikan. Veröffentlichungen über den Schaumfeuerschutz in der Mineralölindustrie. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 51. 1—5. 17—22. 25—29. 33—35. 1933.) SCHÖNFELD.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H.**, Berlin, *Reinigen der Atmungsluft von flüchtigen Basen*, wie  $\text{NH}_3$ , gek. durch die Verwendung auf poröse Träger aufgebracht aliph., OH-Gruppen enthaltender Monocarbonsäuren. — Man verwendet z. B. *Milch-, Glykol- oder Hydracrylsäure*, verd. oder unverd., auf porösen Trägerstoffen, wie Binskies, Diatomit, Kohle o. dgl. (D. R. P. 590 072 Kl. 30 i vom 26/7. 1931, ausg. 22/12. 1933.)

VIELWERTH.

**Maurice Baudou**, Frankreich, *Herstellung von Gasmaskenstoff*, der für Gase, insbesondere für *Yperit* undurchlässig ist u. der dadurch nicht zerstört wird. Der Stoff wird aus dünnen Schichten von Gummi, gummiertem Stoff u. aus Zwischenlagen von Cellophan hergestellt. Um das Cellophan mit den anderen Schichten vereinigen zu können, wird dieses mit Löchern versehen, die bei mehreren Cellophanlagen versetzt angeordnet werden. (F. P. 751 103 vom 4/1. 1933, ausg. 28/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Frigidaire Corp.**, Dayton, übert. von: **Thomas Midgley jr.**, **Worthington**, V. St. A., **Albert L. Henne**, Columbus, und **Robert R. McNary**, Dayton, Ohio, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus fluorhaltigen halogenhaltigen Derivv. von aliphat. KW-stoffen, z. B.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F-CHClF}$  u.  $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ . Zweckmäßig soll der Wasserstoffgeh. des KW-stoffes nicht höher sein als der gesamte Halogengeh. (A. PP. 1 926 395 u. 1 926 396 vom 31/7. 1930, ausg. 12/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

J. R. Ashworth, *Smoke and the atmosphere, studies from a factory town*. London: Manchester U. P. 1933. (143 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

### III. Elektrotechnik.

**Ulrich Retzow**, *Über einige mechanische und thermische Eigenschaften elektrischer Isolierstoffe. Natürliche und keramische Isolierstoffe*. Die physikal. Eigg. von Basalt, Marmor, Serpentin, Glimmer, Schiefer u. Asbest, ferner von Glas, Mycalex, Quarz, Porzellan, Steatit, Sillimanit u. Steinzeug werden zusammengestellt. (Z. techn. Physik 14. 424—28. 1933. Berlin.)

SCHUSTERIUS.

**Ulrich Retzow**, *Über einige mechanische und thermische Eigenschaften elektrischer Isolierstoffe. Gummihaltige, faserige und chemisch erschlossene Isolierstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden nach Literaturwerten tabellar. zusammengestellt: Spezif. Gewicht, Zug-, Druck-, Biege-, Schlagbiegefestigkeit, Reißlänge, Härte, Elastizitätsmodul, spezif. Wärme, lineare Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit von Hartpapierarten, Hartleinenarten, Carta, Durax, Gummod, Vulkanfiber, Preßspanarten, Fibernarten, Baumwolle, Seide, Kunstseidearten, Kondensit, Bakelitarten, Faturan, Cellon, Trolit, Trolitul. (Z. techn. Physik 14. 551—54. 1933. Berlin.)

ETZRODT.

**J. Wallich**, *Calit und Calan, zwei neue keramische Isolierstoffe für die Hochfrequenztechnik*. (Vgl. C. 1933. II. 108.) (Engng. Progr. 14. 140—42. Juli 1933. Hermsdorf, Thür.)

SCHUSTERIUS.

**F. H. Newman**, *Eine Natriumglimmlampe*. Vf. hat Na-Ne- u. Na-Ar-Glimmlampen der gewöhnlich für Beleuchtungszwecke benutzten Bauart zu dem Zweck untersucht, einen einfacheren Typ dieser Lampen zu erhalten. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 1109—14. Dez. 1933. Exeter, Univ. Coll.)

KOLLATH.

**Jaroslav's Erste Glimmerwaren-Fabrik in Berlin**, Berlin-Weißensee, *Herstellung von Mikanit*, 1. dad. gek., daß die Spaltglimmerteilchen miteinander oder mit einer als Träger dienenden Faserstoffbahn durch ein ohne Zuhilfenahme eines Lösungsm. lediglich durch Erwärmen verflüssigtes, mit Hilfe von Preßgas aufgespritztes Bindemittel vereinigt werden. — 2. daß Asphaltmassen als Bindemittel verwendet werden. — Durch das Spritzverf. wird eine sehr innige Verb. der Glimmerteilchen erzielt. Man benutzt die eigentlichen Asphalte, Asphaltite, Bitumen, Kunstasphalte (Pech, Erdölpech, Fettpech), Gudrone oder Gemische der genannten Stoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von natürlichen oder künstlichen Harzen, Ölen, Wachsen u. Weichmachungsmitteln. (D. R. P. 587 044 Kl. 21c vom 30/7. 1931, ausg. 28/10. 1933.) HEINR.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.** (Erfinder: **Willy Zebrowsky**), Berlin-Siemensstadt, *Elektrischer Isolierstoff aus einem magnesiumhaltigen, anorganischen, faserigen Stoff und einem Glasfluß*, dad. gek., 1. daß ein auf künstlichem Wege hergestellter, faserig gemachter, krystallwasserfreier Stoff verwendet wird. — 3 weitere Ansprüche. — Der Faserstoff wird z. B. dadurch erhalten, daß man Hornblende oder Speckstein, gegebenenfalls unter Zumischung von  $\text{CaF}_2$  schm. u. die Schmelze in einem

Dampf- oder Preßluftstrahl zu Fäden zerreißt. Die durch nasses Kneten oder trocknes Mengen innig vermischten Bestandteile werden in einer Form unter Druck u. Hitze verfestigt. Man kann die Mischung auch in der Kälte verformen u. nachher brennen. Eine Verringerung der mechan. Festigkeit der Mischung nach dem Glühen tritt infolge der Abwesenheit von krystallwasserhaltigen Substanzen nicht ein. Außerdem ist durch die Abwesenheit von leitenden Verunreinigungen (Magnetit) das Isoliervermögen der M. besser als bei Naturasbest enthaltenden Mischungen. (D. R. P. 588 272 Kl. 21 c vom 24/3. 1929, ausg. 15/11. 1933.)

GEISZLER.

**Soc. An. des Accumulateurs Monoplaque**, Colombes, Frankreich, *Elektrischer Akkumulator*, insbesondere zur Verwendung in Kraftfahrzeugen. Die Akkumulatoren sollen durch plötzliche Entladung mit sehr starkem Strom (z. B. beim Anlassen) nicht völlig entladen werden, sondern stets noch einen schwächeren Strom für die Zündung abgeben können. Hierzu ist es bekannt, die Platten so anzuordnen, daß die wirksame Oberfläche der positiven Platten nicht an allen Stellen den benachbarten negativen Platten gegenüberliegt, u. z. B. die positiven Platten länger als die negativen Platten zu machen, um so Reserveflächen zu bilden, die an der Stromabgabe beim Anlassen nicht teilnehmen u. die Bldg. des Zündstromes auch nach wiederholtem Anlassen des Motors gewährleisten. Die Erfindung will die hierdurch erforderliche Vergrößerung der Batterieabmessungen vermeiden, indem die negativen Platten auf beliebigen Teilen ihrer Oberfläche mit Öffnungen versehen werden, so daß auf den positiven Platten Zonen entstehen, die an plötzlichen Entladungen des Akkumulators nicht teilnehmen. (Oe. P. 135 453 vom 24/8. 1931, ausg. 25/11. 1933.)

HEINRICHS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Georg Kränzlein** und **Ludwig Wilhelm Berlin**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Richard Karl Müller**, Bad Soden a. Taunus, *Herstellung von Elektroden für saure Sammler*. Zum Ref. über D. R. P. 488 454; C. 1930. I. 1512 ist nachzutragen, daß die Akkumulatorenplatten durch inniges Mischen von 1000 Teilen *Pb-Start* mit 25 Teilen BaSO<sub>4</sub> u. Zugeben dieser Mischung zu einem Gemisch von 200 Teilen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 30 Teilen Glykol, Kneten der erhaltenen Paste u. Formen der M. in üblicher Weise hergestellt werden. (Can. P. 308 532 vom 19/10. 1929, ausg. 10/2. 1931.)

EBEN.

**Bleiindustrie A.-G. vorm. Jung & Lindig**, Freiberg, *Herstellung von Oxyd- und Sulfatschichten für Elektroden mit großen Oberflächen bei Akkumulatoren*. Der Platte wird auf beiden Seiten durch Auszahnung ein doppelt U-förmiges Querschnittsprofil erteilt. Diese Auszahnungen werden mit geringen Mengen akt. M. (Paste) gefüllt, worauf die Platte eine Anfangsaufladung erhält. Bei der Verwendung der Platte im Betrieb wird die Paste aufgel. u. in eine wirksame Oxydüberzugsschicht umgewandelt, die der Platte die volle Kapazität erteilt. (Hierzu vgl. F. P. 733 172; C. 1933. I. 2152.) (N. P. 53 304 vom 7/3. 1932, ausg. 20/11. 1933.)

DREWS.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Dénes Gábor**, Rudolstadt), *Vakuumdichte Stromzuführung* nach Patent 573 448 mit einer in Quarz oder andere hochschmelzende u. hochkieselsäurehaltige Gläser eingeschmolzenen, höchstens 20  $\mu$  dicken Folie aus schwer schmelzbaren Metallen, dad. gek., daß die Folie aus W, W-Mo-Legierungen, Pt oder Pt-Ir-Legierungen besteht. (D. R. P. 588 082 Kl. 21f vom 18/10. 1931, ausg. 16/11. 1933. Zus. zu D. R. P. 573 448; C. 1933. I. 3479.)

GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Herstellung einer elektrischen Entladungsröhre*. Die elektronenemittierende Schicht der Kathode wird durch Aufbringen der Suspension eines Stoffes hergestellt, der eine starke Elektronenemission ergibt; die Kathode wird dann erhitzt u. die Röhre entlüftet, u. schließlich wird in der Röhre eine gewisse Menge eines Alkalimetalls (Calcium, Strontium, Barium) verdampft. Die letztere Maßnahme dient zur völligen Entfernung der letzten Gasreste. Als starkelektronenemittierender Stoff ist, z. B. BaO oder BaCO<sub>3</sub> verwendbar, als Suspensionsmittel W., Alkohol oder Amylacetat. (Schwz. P. 161 169 vom 4/5. 1932, ausg. 1/7. 1933. D. Prior. 26/5. 1931.)

HEINRICHS.

**Siegmund Loewe**, Berlin-Steglitz, *Kathode für Entladungsröhren*, bestehend aus einer Hilfselektronenquelle u. einer metall. dünn (z. B. mit Aluminiumfolie) unterlegten Metalloxydscheibe (Arbeitskathode), welche von den Primärelektronen durchstoßen wird, u., durch diese zum Abgeben von Sekundärelektronen angeregt, im wesentlichen die für den Arbeitskreis erforderliche Gesamtmission liefert. — Die von der Primärkathode ausgeschleuderten Kathodenstrahlen durchdringen die dünne Al-Schicht u. dringen in die Oxydmischung ein. Aus dem Oxyd selbst treten dann in großer Anzahl

Sekundärelektronen von geringerer Geschwindigkeit aus, so daß der so gebildete Elektronenstrom in die für prakt. Zwecke notwendige Größenordnung kommt. (D. R. P. 587 113 Kl. 21g vom 22/10. 1925, ausg. 30/10. 1933.) HEINRICH'S.

**Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn**, Hanau a. M., *Herstellung von Antikathoden mit Wolframbremsfläche für Röntgenröhren*, dad. gek., 1. daß beim Aufschmelzen des im wesentlichen aus Cu bestehenden Kopfes auf die Wolframplatte dafür gesorgt wird, daß mindestens auf der Rückseite der Wolframplatte eine gewisse Menge von Ni, Co, Mn oder Fe vorhanden ist u. daß die Höhe der Temp. u. die Dauer der Erhitzung so gewählt werden, daß in dem fertigen Kopf, der in seinem Hauptteil aus reinem Cu besteht oder aus einer Legierung, die Cu als Hauptbestandteil neben geringen Mengen von Ni, Co, Mn oder Fe enthält, ein allmählicher Übergang des Geh. an Ni, Co, Mn oder Fe von der Seite der Wolframplatte nach dem Inneren des aus Cu als Hauptbestandteil bestehenden Kopfes hin geschaffen u. eine gegen das Cu deutlich abgegrenzte Zwischenschicht aus dem auf der Rückseite der Wolframplatte aufgebracht Material zwischen W u. Cu nicht erkennbar ist. — Es soll eine feste Verb. u. ein guter Wärmeübergang zwischen Wolframplatte u. Kupferstück erreicht werden. Man kann auf die Wolframplatte vor dem Einsetzen in die Form, in der die Elektrode hergestellt wird, Ni, Co, Mn oder Fe oder Legierungen dieser Metalle unter sich oder mit Cu aufschmelzen. Es ist auch möglich, die ganze M. des Kopfes aus einer Legierung von 0,5—2% Ni, Rest Cu herzustellen. Die Legierung wird auf der Wolframplatte in der Form so lange fl. erhalten, bis eine Diffusion des Ni in das W stattgefunden hat. Das Einschmelzen des Cu u. auch das Verschmelzen des W mit der Anode wird zweckmäßig im Vakuum vorgenommen um eine Gasentw., die den Diffusionsvorgang stört, zu vermeiden. (D. R. P. 589 322 Kl. 21g vom 9/3. 1930, ausg. 8/12. 1933.) GEISZLER.

**Ruben Tube Co.**, V. St. A., übert. von: **Samuel Ruben**, New York, *Herstellung einer elektrisch isolierenden Schicht auf Heizdrähten von mittelbar beheizten Kathoden für Entladungsröhren*. Ein vorzugsweise aus Th bestehender Draht wird zunächst an der Oberfläche oxydiert. Dies geschieht durch Erhitzen in oxydierender Atmosphäre auf etwa 600°, bis sich ein weißer Überzug von Th<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gebildet hat. Der so vorbereitete Draht wird dann mit einer Paste überstrichen, die aus fein verteiltem SiO<sub>2</sub> u. einer Wasserglaslag. gebildet wurde. Durch Erhitzen des Drahtes im Vakuum auf etwa 1600° wird ein glasurartiger festhaftender Überzug von hoher Isolierfähigkeit erreicht. Der Draht kann ohne Spiel in die röhrenförmige Kathode eingeführt werden. Infolge der geringen Dicke des Überzugs (0,05 mm) sind die Wärmeverluste beim Übergang von Heizdraht auf die Kathode gering. (A. P. 1 926 407 vom 25/2. 1928, ausg. 12/9. 1933.) GEISZLER.

[russ.] **Wladimir Fedorowitsch Mitkewitsch**, Physikal. Grundlagen der Elektrotechnik. Leningrad: Isd. Kubutsch 1933. (459 S.) 6 Rbl.  
**Alexander Nikuradse**, Das flüssige Dielektrikum (Isolierende Flüssigkeiten). Berlin: J. Springer 1934. (VII, 226 S.) gr. 8°. M. 18.—; Lw. M. 19.50.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**G. A. Jakowkina**, *Zur Frage der Ausnutzung von Abfallchlorcalcium*. Vorschläge für die Verwertung des bei der Sodafabrikation anfallenden CaCl<sub>2</sub> in der Elektrolyse bzw. bei der Sylvinitaufarbeitung. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 67—68. 1933.) SCHÖNFELD.

**Charles C. Agar**, *Betriebserfahrungen im Staate New York*. Bericht über die Ergebnisse der amtlichen Kontrolle der Abwasserreinigungsanlagen. (Sewage Works J. 5. 1007—19. 1933. New York State Dept. of Health.) MANZ.

**P. Kaschinski, K. Lasarew und M. Konarew**, *Die Ermittlung des Wassers im Seeschlamm durch Ausdampfen mit nachträglichem Austrocknen und vorhergehendem Zufügen von Soda*. Bei der Unters. des Seeschlammes verschiedener Salzseen zeigte es sich, daß die Werte für den W.-Geh. des Seeschlammes bei Trocknung bei 105 bzw. 145° ohne Zusatz von Soda stark von den im Schlamm enthaltenen Salzen (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. MgSO<sub>4</sub>) abhängen. Bei vorwiegendem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. des Schlammes ist der Wert für den W.-Geh. am höchsten, bei hohem Mg-Salzgeh. am geringsten. Das unterschiedliche Verh. des Seeschlammes in Abhängigkeit von der Art des Salzgeh. wird auf das verschiedene hydrolyt. Verh. der Salze u. auf die Bildg. von Kristall-



hydraten zurückgeführt. Bei Zusatz von Soda in einer Menge, die 2,5–5 mal das Gew. der in der gewogenen Schlammasse enthaltenen wasserl. Trockenstoffe übersteigen soll, werden bei Trocknung bei 145° annähernd richtige Resultate erzielt (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrohimitscheskije Materialy] 8. 3–25. 1932. Nowotscherkassk, Staatl. hydrolog. Inst.)

**P. Kaschinski und L. Kotelnikow**, *Zur Frage über die Zubereitung der Wasser-auszüge aus Seeschlamm.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus den Analysenergebnissen von 21 W.-Auszügen verschiedener Seeschlammproben ergab sich, daß die Zubereitung der W.-Auszüge durch Behandeln einer bestimmten Menge Rohschlamm mit durch Kochen von CO<sub>2</sub> befreitem dest. W. u. nachträglichem Filtrieren durch ein Trockenfilter, wie es bei der Bodenanalyse üblich ist, zu empfehlen ist. Es werden weiter die günstigsten Arbeitsbedingungen für die Herst. von W.-Auszügen ausführlich besprochen. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrohimitscheskije Materialy] 8. 26–48. 1932. Nowotscherkassk, Staatl. hydrolog. Inst.)

**P. Kaschinski und K. Lasarew**, *Zur Frage über die Vorbereitung des Seeschlammes für die Analyse.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird darauf hingewiesen, daß die üblichen Schlammanalysen bzgl. des Geh. an W.-l. Salzen nicht den wahren Geh. des Schlammes an solchen Stoffen angeben. Die wahren Werte liegen 4–10% niedriger als die Analysenergebnisse. Diese Erscheinung wird auf die Adsorptionsfähigkeit des Schlammes gegenüber der sie durchtränkenden Sole zurückgeführt. Es ist daher notwendig, entsprechende Korrekturen durch Ermittlung der Adsorptionsfähigkeit anzubringen. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrohimitscheskije Materialy] 8. 49–55. 1932. Nowotscherkassk.)

**P. Kaschinski und K. Lasarew**, *Zur Frage über die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in Seeschlamm.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. ergaben, daß der H<sub>2</sub>S-Geh. des Schlammes beim Lagern in gutgefüllten Gefäßen noch nach 3 Jahren unverändert blieb, während in Gefäßen mit großem Luftgeh. eine Verminderung des H<sub>2</sub>S-Geh. zu beobachten war. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrohimitscheskije Materialy] 8. 54–55. 1932. Nowotscherkassk.)

**Aktiebolaget Filtrum**, Stockholm, *Herstellung von Basenaustauschern.* Bei der Verarbeitung von gebranntem Ton nach dem Verf. des E. P. 395 185 wird das Neutral-salz (z. B. CaCl<sub>2</sub>) dem zweckmäßig angefeuchteten Basenaustauscher in feingepulvertem Zustand zugesetzt statt als Lsg. Zum Anfeuchten kann Wasserglaslsg. dienen. Das Verf. läßt sich beim Härten zeolith. Naturtone anwenden. (E. P. 401 235 vom 6/7. 1933, ausg. 30/11. 1933. Zus. zu E. P. 395 185; C. 1933. II. 4374.)

**General Zeolite Co.**, Chicago, übert. von: **Abraham Sidney Behrman**, Chicago, *Künstliche Zeolithe.* Man läßt Lsgg. von Na-Silicat, NaOH, Al-Sulfat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einander reagieren. Die genannten Stoffe werden in annähernd äquivalenten Mengen benutzt. Das erhaltene Gel wird mit w. Luft getrocknet, vorzugsweise bei nicht über 100° liegenden Temp. (A. P. 1 930 503 vom 21/2. 1929, ausg. 17/10. 1933.)

**Paul Boucherot und Georges Claude**, Paris, *Entgasen von Wasser unter Anwendung von Vakuum.* Der entweichende Wasserdampf wird kondensiert u. die dabei freiwerdenden Gase werden abgesaugt. Zeichnung. (A. P. 1 926 191 vom 7/10. 1927, ausg. 12/9. 1933. F. Prior. 15/10. 1926.)

**Clensol Ltd. und William Henry Piper**, Westminster, England, *Mittel zum Enthärten von Wasser*, insbesondere von Haushaltswasser, bestehend aus Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, einer wirkungsverzögernden Substanz u. einem Bindemittel. Z. B. wirkt Stärke gleichzeitig als Verzögerungs- u. Bindemittel. In einem Beispiel ist folgende Zus. angegeben: 34% sd. W., 0,5% Stärke, 0,5% Glutin u. 65% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; die M. wird in Blockformen gegossen. (E. P. 398 343 vom 27/9. 1932, ausg. 5/10. 1933.)

**Chester T. Mc Gill**, Elgin, Ill., *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Kesselwasser*, insbesondere zur Regelung des Härtegrades des W. Das W. wird in üblicher Weise enthärtet u. dann in die Kessel gelassen. Dort wird zeitweilig der Härtegrad kontrolliert, u. zur Regulierung des Härtegrades auf den Normalgrad wird das W. in den Kesseln teilweise ausgetauscht. (Zeichnung.) (A. P. 1 926 953 vom 20/10. 1928, ausg. 12/9. 1933.)

**Co. Générale des Industries Textiles und Elisée Charles Duhamel**, Frankreich, *Verfahren zum Abtrennen suspendierter Stoffe aus Flüssigkeiten.* Um die Reinigung von Kloakenwässern sowie die Abscheidung von voluminösen Feststoffen aus beliebigen Fil. u. Abwässern zu erleichtern, werden die zu behandelnden Fil. vor dem eigentlichen

Klär- oder Filtrationsprozeß unter Vakuum gesetzt. (E. P. 394 942 vom 28/9. 1931, ausg. 3/8. 1933. Belg. Prior. 27/9. 1930.) HORN.

Clark Pettingill, Seal Beach, Cal., *Bestimmung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff in Wasser*. Dem W. wird eine alkal. Pyrogallolösg. oder eine ähnliche Substanz zugesetzt, die durch den O<sub>2</sub> eine Farbänderung erleidet u. das Absorptionsvermögen der Fl. für Lichtstrahlen gemessen. (A. P. 1 919 858 vom 21/7. 1931, ausg. 25/7. 1933.) GEISZLER.

## V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Apparaturen der anorganisch-chemischen Großindustrie*. (Vgl. C. 1933. I. 1492. 1934. I. 97.) Krit. Fortschrittsbericht für folgende Gebiete: Soda u. NaOH, Cl<sub>2</sub> u. HCl, Na<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rohgase der NH<sub>3</sub>-Synthese, NH<sub>3</sub>-Synthese, NH<sub>3</sub>-Verbrennung u. NO-Kondensation, Betriebsüberwachung, allgemeiner Fabrikbedarf. (Chem. Apparatur 20. 139—40. 149—51. 173—76. 182—83. 10/12. 1933.) R. K. MÜLLER.

Mototarō Matsui, Kikujū Ōki und Ken-ichi Oda, *Untersuchung über die Kontaktschwefelsäurefabrikation*. I. Ba-V-Katalysator. Bei Nachprüfung der Verss. von SCOTT u. LAYFIELD (C. 1931. II. 754) über die Wirksamkeit eines mit Ba aktivierten V-Katalysators bei der SO<sub>2</sub>-Oxydation finden Vff. unter genau geregelten Bedingungen oberhalb 475° (bei geringer Strömungsgeschwindigkeit) Ergebnisse, die der Theorie (BODENSTEIN u. POHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11 [1905] 373) entsprechen, unterhalb 450° fallen die SO<sub>3</sub>-Ausbeuten rasch ab. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 546B—49B. Okt. 1933. Tokyo, Univ. Techn.-chem. Lab. [nach engl. Ausz. ref.].) R. K. MÜLLER.

G. J. Tarassow und A. W. Isotowa, *Die Reduktion des Natriumsulfats in Brikketten*. Durch Anwendung brikkettierter Gemische von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kohle läßt sich der Verbrauch an Red.-Mittel erheblich herabsetzen. Brikketts aus 83,4% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 16,6% Holzkohle (entsprechend der Formel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2C → Na<sub>2</sub>S + 2CO<sub>2</sub>) wurden der Red. unterworfen u. der Na<sub>2</sub>S- u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. der Schmelzen im Vergleich zum gepulverten Gemisch der beiden Komponenten bestimmt. Prakt. war mit den brikkettierten Gemischen eine vollständige Red. mit der theoret. C-Menge (20-minutenlanges Erhitzen bei 850°) erreicht worden. Die Ausbeute betrug 92—93% der theoret. Für die Red. wird eine besondere Tunnelofenkonstruktion vorgeschlagen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 633—37. 1933.) SCHÖNFELD.

E. I. Achumow und B. B. Wassiljew, *Technologische Berechnungen des Gleichgewichtes von Natrium- und Magnesiumchlorid in Wasser bei hohen Temperaturen*. (Vgl. C. 1932. II. 265.) Die Unters. des Dreistoffsystems NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O im Temp.-Gebiet von 100—200° zeigte, daß die Aktivität der Salze unter dem Einfluß der Temp. in wss. Lsgg. in Ggw. anderer Salze stark variiert u. in erster Linie von der Natur der zweiten Komponente abhängt. So steigt die Aktivität des MgCl<sub>2</sub> mit der Temp. stark an, während das NaCl seine Individualität vollkommen verliert, d. h. die Zus. der Lsg. bei Ggw. von zwei festen Phasen wird stets durch das MgCl<sub>2</sub> bestimmt, wobei dasselbe das NaCl aus der Lsg. verdrängt. Somit besteht fast das gesamte Feld des Diagrammes aus NaCl, u. nur bei tieferen Tempp. ist ein geringes Bischoffit-(MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)-Feld existenzfähig. Für das untersuchte Temp.-Gebiet wurden weiter die D.-Änderungen ermittelt. Fußend auf den experimentellen Ergebnissen, werden zum Schluß die sich ergebenden technolog. Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere zur Gewinnung von niederen MgCl<sub>2</sub>-Hydraten, besprochen. (Kali [russ.: Kalii] 2. Nr. 3. 19—29. April 1933. Leningrad, Inst. f. angew. Chem.) KLEVER.

—, *Das Zinksulfid und seine Anwendungen*. Überblick: Eigg. des ZnS, Anwendung in Deckfarben u. Lacken, in der Kautschuk-, Textil- u. Papierindustrie. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réün. 36. 641—45. 15/11. 1933.) R. K. MÜLLER.

Sigmund Wang, Hawkesbury, Canada, *Herstellung von Bisulfittlösung und flüssiger oder fester Kohlensäure*. Fl. SO<sub>2</sub> wird im Wärmeaustausch mit CO<sub>2</sub>, das bei der Umsetzung von Kalkstein oder Dolomit mit SO<sub>2</sub> frei wird, verdampft u. das gebildete Gas gegebenenfalls noch erhitzt u. hierauf in einen Gasbehälter geleitet. Von hier wird das SO<sub>2</sub> in das untere Ende eines kon. verjüngten Rk.-Behälters, der an den inneren Wänden u. in der Mitte entsprechend angeordnete Verteilerplatten enthält, geleitet. Es strömt der von oben herabrieselnden wss. Kalkstein- oder Dolomitsuspension entgegen unter Bldg. von Bisulfittlg. u. Austreiben von CO<sub>2</sub>. Die Bisulfittlg. läuft kon-

tinuierlich durch ein Überlaufrohr ab. Das am oberen Teil des Behälters entweichende CO<sub>2</sub> wird durch Waschen mit W. von SO<sub>2</sub>-Resten befreit, dann von anderen übelriechenden Gasbestandteilen gereinigt u. in einem Gasbehälter aufgefangen. Von hier wird das CO<sub>2</sub> durch einen Wärmeaustauscher im Gegenstrom zum SO<sub>2</sub>-Gas geführt, dann nach Mischung mit aus der Herst.-Anlage von festem CO<sub>2</sub> zurückgeleitetem CO<sub>2</sub>-Gas einer zweistufigen Kompression unterworfen u. nach Wärmeaustausch mit dem fl. SO<sub>2</sub> der Verflüssigungs- oder CO<sub>2</sub>-Eis-Herst.-Anlage zugeführt. 500 Teile SO<sub>2</sub> setzen 165 Teile CO<sub>2</sub> bei der Bisulfitherst. in Freiheit. (A. P. 1 935 381 vom 6/3. 1933. ausg. 14/11. 1933.)

HOLZAMER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums* aus Sulfiten oder Bisulfiten, oder aus Gemischen dieser Salze, dad. gek., daß man die Ausgangsmaterialien auf bekannte Weise durch Einw. von S, S-haltigen oder S-bspaltenden Stoffen zu Thiosulfaten umsetzt, u. diese dann in ebenfalls bekannter Weise mittels SO<sub>2</sub> in Polythionate überführt u. schließlich letztere, gegebenenfalls nach Zufügung weiterer Mengen der genannten Ausgangsstoffe, durch Erhitzen in Sulfate u. S zerlegt, wobei man die im Verlauf des Verf. erhaltenen Mengen S u. SO<sub>2</sub> ganz oder teilweise zur Umsetzung weiterer Mengen der Ausgangsstoffe gebraucht. (Holl. P. 31 529 vom 29/11. 1930, ausg. 15/12. 1933. D. Prior. 2/12. 1929.)

DREWS.

**Raymond Foss Bacon**, Bronxville, *Verarbeiten von eisensulfidhaltigen Stoffen*. Das Material wird der Einw. von Sulfurylchlorid (I) ausgesetzt, so daß neben FeCl<sub>2</sub> elementarer S entsteht, der in einer Atmosphäre von SO<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt wird. Das SO<sub>2</sub> wird vom S getrennt u. mit Cl in I übergeführt, das in den Prozeß zurückkehrt. Das entstandene FeCl<sub>2</sub> wird ohne Luftzufuhr mit W.-Dampf behandelt, so daß HCl entsteht, der zur Gewinnung von Cl dient. (N. P. 53 251 vom 25/2. 1931, ausg. 6/11. 1933.)

DREWS.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **George P. Adamson**, Huntington, V. St. A., *Reinigen von Salzsäuregas*. As-haltiges HCl-Gas wird durch feste Adsorptionsmittel, wie Silicagel, aktive Kohle, aktivierter Bauxit oder hochwertige Holzkohle geleitet. Aus NaCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehendes HCl-Gas wird zunächst bis auf ca. 50° (38—71°) gekühlt, wobei Kondensation von W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eintritt, sodann durch einen Koksfilterturm zur Entfernung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Resten geleitet. Das vorgereinigte Gas verläßt diesen Turm mit einer Temp. von weniger als 38°, je nach der Jahreszeit. Es wird dann dem Adsorptionsbehälter zugeführt, dort durch eine auf einer durchlocherten Steinzeugplatte angeordnete Koks-A-Kohleschicht geleitet u. anschließend in die Kondensations- oder Absorptionslage geschickt. Die reine Säure enthält weniger als 0,000 01% As. (A. P. 1 936 078 vom 9/12. 1926, ausg. 21/11. 1933.)

HOLZAMER.

**Soc. An. des Cires Sultane**, Frankreich, *Doppelsalz von Alkalihypochlorit und Orthophosphaten*. Auf eine gleichzeitig ein Alkalisalz der Orthophosphorsäure u. Alkalihydrat enthaltende Lsg. läßt man Cl einwirken. Während der Einw. des Cl wird gerührt u. die Temp. auf unter 25° gehalten. Die Einleitung des Cl wird fast bis zur Sättigung fortgesetzt. Ein Überschuß von Cl muß wegen der dann auftretenden Zers. des Prod. vermieden werden. Das krystallin. Prod. wird im Vakuum entwässert. Hierbei soll die Temp. nicht über 40° steigen. Die erhaltene M. erhärtet nach dem Abkühlen. Zwecks Stabilisierung des Prod. setzt man ein trocknes Alkalisalz, welches W. aufzunehmen imstande ist, wie calc. Soda, hinzu. (F. P. 754 112 vom 10/4. 1933, ausg. 2/11. 1933.)

DREWS.

**Compania Salitrera Anglo-Chilena**, Valparaiso, Chile, übert. von: **George Homer Gleason**, Montclair, N. J., *Herstellung von Natriumnitrat*. Verunreinigungen, wie Mg-Verbb., SiO<sub>2</sub> usw., enthaltender Natronsalpeter wird geschmolzen, die Schmelze von den fest gebliebenen Stoffen durch Sieben befreit u. unter Köhlen zerstäubt. (A. P. 1 937 757 vom 10/7. 1928, ausg. 5/12. 1933.)

BRÄUNINGER.

**American Potash & Chemical Corp.**, übert. von: **William H. Allen**, **William A. Gale** und **Charles F. Ritchie**, Trona, Cal., *Gewinnung von Natriumcarbonat-Monohydrat (I)*. Aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lsgg. wird bei erhöhter Temp. durch Zusatz von festem NaCl das Doppelsalz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*Burkeit*) ausgefällt u. die Mutterlauge nach Abkühlung auf gewöhnliche Temp. u. Abtrennung des hierbei ausgeschiedenen NaCl mit NH<sub>3</sub> behandelt, so daß sich reines I ausscheidet, das abgetrennt wird. (A. P. 1 937 937 vom 31/1. 1930, ausg. 5/12. 1933.)

BRÄUNINGER.

**John James Crawford**, New Glasgow, Canada, *Gewinnung von Tonerde*. Die tonerdehaltigen Ausgangsstoffe werden mit Salzsäure behandelt. Der hierbei entstandene

unl. Rückstand wird abfiltriert, während die Lsg. mit einer Lsg. von NaCl versetzt u. sodann mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  behandelt wird. Hierbei bildet sich ein Nd. aus  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. anderen Hydroxyden, der anschließend zum Schmelzen erhitzt wird. Hierauf folgt Behandlung der Schmelze mit W. u. Abtrennung der unl. Oxyde durch Filtration. Aus der Aluminatlsg. wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels  $\text{CO}_2$  ausgefällt. Aus der zurückbleibenden Lsg. läßt sich  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewinnen. Das im Verlauf des Verf. entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird zwecks Rückgewinnung des  $\text{NH}_3$  mit Kalkmilch behandelt. (A. P. 1938 173 vom 16/2. 1931, ausg. 5/12. 1933.)  
DREWS.

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

**B. E. Warren**, *Vortragsreihe über die physikalische Chemie von Aluminiumsilicaten. I. Die Rolle von Si und Al in komplexen Silicaten.* Die Struktur von Olivin, Cyanit (Andalusit-Sillimanit), Asbest, Glimmer u. Kaolin wird besprochen. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 412—17. Sept. 1933.)  
SCHUSTERIUS.

**W. H. Taylor**, *Struktur von Sillimanit und verwandten Stoffen.* (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die Struktur von Cyanit, Sillimanit u. Mullit. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 418—20. Sept. 1933.)  
SCHUSTERIUS.

**M. E. Nahmias**, *Bauxite und Mullite.* (Vgl. vorst. Ref.) (Vgl. C. 1933. II. 1658.) Kurze Strukturbetrachtung. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 420—21. Sept. 1933.)  
SCHIUS.

**W. Hänlein**, *Die physikalischen Eigenschaften des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO}$ .* Entglasungsgrenzen, elektr. Leitfähigkeit, Ausdehnung, D. u. Viskosität wurden gemessen. Gesetzmäßigkeiten, die an zweidimensional variierten Glassystemen gefunden wurden, bestätigen sich im großen u. ganzen auch in mehrdimensionalen. Die Tatsache der qualitativen Übertragbarkeit der Ergebnisse an einzelnen Glasreihen auf verwandte Gläser wird durch die Erfahrungen an zahlreichen Fabrikationsgläsern bestätigt. Eine wesentliche Abweichung wurde im allgemeinen erst dann gefunden, wenn ein Glas extrem in einer Richtung verändert war; in diesem Falle versagt die Wrkg. eines jeden Oxyds, welches diese Eig. noch weiter in der schon vorhandenen Richtung treiben soll. (Z. techn. Physik 14. 418—24. 1933. Berlin-Siemensstadt, Glas-techn. Lab. d. Osram G. m. b. H. Kommanditges.)  
SCHUSTERIUS.

**M. Hollenweger und H. Rumpelt**, *Schmelzbereiche von Siliciumdioxid-Glasoxydsystemen und einige daraus zu ziehende Schlüsse.* In den Systemen  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  u.  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$  werden die Erweichungstemp., Erhitzungs- u. Abkühlungskurven verschiedener Zuss. untersucht. Unter Zuhilfenahme von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen werden Schlüsse auf den Krystallisationszustand der Schmelzproben gezogen. (Angew. Chem. 46. 662—67. 21/10. 1933. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. für Kolloidchemie.)  
SCHUSTERIUS.

**H. Kersten und C. H. Dwight**, *Solarisation von Glas durch weiche Röntgenstrahlen.* Durch Bestrahlung mit weichen Röntgenstrahlen (Wellenlänge 1,54 u. 1,38 Å) verliert Glas an Lichtdurchlässigkeit. Dieser Verlust ist abhängig von der Bestrahlungszeit u. von der Röhrenbelastung. Nach der Bestrahlung kehrt die alte Lichtdurchlässigkeit zum Teil wieder zurück. Erhitzen der Glasproben beschleunigt diesen Vorgang. Für langwelliges Licht geht die Wiederherst. der Durchlässigkeit schneller vor sich, als für kurzwelliges. (J. chem. Physics 1. 627—29. Sept. 1933. Cincinnati, Univ.)  
RÖLL.

**Fritz Ohl**, *Dreischichten-, Fünfschichten-, Hartglas oder Hartglasverbund als Sicherheitsglas?* Hinweis auf die Möglichkeit zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Verbundgläsern durch Verwendung von Hartglas für eine oder mehrere der Glasschichten. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 820—22. 30/11. 1933.)  
RÖLL.

**A. Granger**, *Über die Klasseneinteilung der Porzellane.* (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 853—54. Juni 1933.)  
SCHUSTERIUS.

**K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm**, *Über die Natur der keramischen Tone.* Die röntgenograph. Unters. einer großen Reihe in- u. ausländ. Tone zeigte, daß alle Tone (Kaoline, Ballclays, feuerfeste Tone), wie sie für keram. Zwecke hauptsächlich in Frage kommen, den Kaolinit als Träger der Tonsubstanz aufzuweisen haben. Das Kaolinitgitter zeigen auch noch die feinsten herstellbaren Fraktionen. Eine Hydrolyse wurde nicht festgestellt. Ferner wurde die Krystallstruktur des Montmorillonits angegeben, der in den Bentoniten die Tonsubstanz darstellt u. auch in vielen Böden vorkommt. Der „freie Raum“ zwischen zwei Schichtebenen ist beim Montmorillonit  $2\frac{1}{2}$ -mal so groß wie beim Kaolinit. Es konnte eine eindimensionale Quellung des Gitters beim Montmorillonit mit W. in der Richtung der c-Achse nachgewiesen werden.

Das Gitter ist gegen W. sehr empfindlich. Die starke Trockenschwindung, Plastizität, Trockenfestigkeit u. Fließbarkeit der Bentonite hängen damit zusammen. Zu einer fruchtbaren Erkenntnis der Zusammenhänge der verschiedenen keram. Eig. eines Tones mit seiner Feinstruktur führte weiter die Betrachtung der Tone vom kolloidchem. Standpunkt aus. Die nur teilweise abgesättigten an der Gitteroberfläche liegenden Atome (Silicatanionen) adsorbieren aus der umgebenden Lsg. Kationen. Diese Bindungen können im W. dissoziieren. Es wurde nun gefunden, daß die sogenannte totale Sorptionskapazität  $T$  (gemessen in Milliäquivalenten adsorbierter Kationen pro 100 g Trockensubstanz) ein deutlicheres Maß für den keram. Wert eines Tones darstellt als die Kornverteilung. Die totale Sorptionskapazität  $T$  scheint außer von der Kornfeinheit noch von Gitterstörungen abzuhängen. Die  $T$ -Werte zeigen mit den LAUESCHEN  $\eta$ -Werten für Gitterstörungen einen proportionalen Zusammenhang. Für die unplast. kurzen Papiertone über die feinkeram., Ballclays, feuerfesten Tone steigt der  $T$ -Wert bis zu den hochplast. Bentoniten von 2,5—100. Von den untersuchten Tonen werden 33 mit ihren Eig. tabellar. angeführt. Kurven zeigen den Zusammenhang von  $T$ , Plastizität, Kornfeinheit, Trockenschwindung u. Bruchfestigkeit in k. Zustände. Isobare Entwässerungskurven zeigen, daß die Kaolinittone bis zum Zerfall der Tonsubstanz bei 450° nur sehr wenig W. abgeben, dagegen die Bentonite schon bei 200° das lose gebundene Quellwasser bis auf 5% verlieren, welcher Geh. der Formel des Montmorillonits,  $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$  entspricht. Durch Veränderung der individuellen Komplexbelegung (im unbehandelten Zustande überwiegend Ca- u. Mg-Ionen adsorbiert) ist eine weitgehende Änderung der keram. Eig. möglich. Lediglich bei der Plastizität konnte durch Basenaustausch in Na-Belegung bei konstantem  $T$ -Wert eine Verschlechterung festgestellt werden. Keram. Tone können wahrscheinlich nur durch Zugabe von Stoffen mit höherem  $T$ -Wert plast. gemacht werden. (Ber. dtsh. keram. Ges. 14. 407—38. Okt. 1933. Berlin, Techn. Hochschule, Lab. f. bauwissenschaftl. Technol. u. anorgan. Lab.)

SCHUSTERIUS.

**Ellis Lovejoy**, *Die Wanderung des Wassers in einer Masse aus steifem Ton während der Trocknung*. Die Prüfkörper, bis auf eine freie Stirnseite in Zinnfolie eingehüllt, wurden in einem elektr. Heizofen bei 75° 72 Stdn. getrocknet. Dann wurde die Temp. auf 110° erhöht, bis die Stücke ganz trocken waren. Die untersuchten amerikan. Tone hatten einen Plastizitätswassergeh. von 19—41%. Das W. wanderte in dem Ton an die Oberfläche infolge der capillaren Saugkraft in gleichmäßiger Schnelligkeit, bis etwa 60% entfernt waren. Dieses wurde als das Schwindungswasser bezeichnet. Das adsorbierte W. wird durch Verdampfung innerhalb der M. entfernt, wobei sich beide Arten mehr oder weniger vertreten können. Innere Struktur erwies sich von Einfluß auf die Schnelligkeit des W.-Transportes. Schamottezusatz verminderte die Entwässerung. Säurezusatz hatte bei einem Ton von n. Geh. an Kolloiden keinen Einfluß. Peptisierung verlangsamt die W.-Bewegung. Vakuumentlüftung hatte wenig Einfluß. Eine Beziehung zwischen Plastizität, Trocknungseigg. u. W.-Verlust wurde nicht gefunden. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 405—11. Sept. 1933. Columbus, Ohio.)

SCHIUS.

**F. H. Clews**, *Die Behandlung des Tones im plastischen Zustand*. Übersicht über die Beeinflussung der Bearbeitungseigg. der Tonmasse durch Elektrolytzusätze u. Vakuumentlüftung. (Brit. Clayworker 42, 209—13. 16/10. 1933.)

SCHUSTERIUS.

**P. P. Budnikoff** und **S. A. Schicharewitsch**, *Zur Herstellung von Steinzeug für die chemische Industrie*. Unter Verwendung verschiedener russ. Tone, deren Zus. angegeben wird, werden Vers.-Brände von Steinzeug beschrieben. Als geeignet befundene Zusatz- u. Magerungsmittel, Ergebnisse der Prüfung auf Festigkeit, Schwindung, Porenvol. u. Säurebeständigkeit werden in Tabellen angeführt. (Chemiker-Ztg. 57. 903—04. 15/11. 1933. Charkow, Forsch.-Inst. f. Silikate.)

SCHUSTERIUS.

**L. Litinsky**, *Neuzeitliche Arbeitsverfahren in der Fabrikation feuerfester Erzeugnisse*. Eine Reihe von Aufbereitungs- u. Herst.-Verff. verschiedenartigster Ofensteine werden beschrieben. Moderne Anstrichmassen u. App. Poröse Leichtziegel. (Feuerfest 9. 121—31. Sept. 1933. Leipzig.)

SCHUSTERIUS.

**J. E. Priestley** und **J. Rees**, *Untersuchung von feuerfestem Material für die Gießertechnik*. I. *Einige charakteristische Eigenschaften von Tonen, wie sie für die Herstellung von Gießbrinnen, -stopfen und -schнауzen gebraucht werden*. Aus 3 verschiedenen Tonen, deren Zus. angegeben wird, werden Prüfkörper hergestellt. Der Feuchtigkeitsgeh. der geformten Gegenstände, Brennschwindung, Erweichung unter Belastung u. Wärmeausdehnung werden untersucht. Zahlreiche Kurven u. Tabellen sind angeführt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 297—304. 22/9. 1933.)

SCHUSTERIUS.

**Vladimir Škola**, *Geschmolzene feuerfeste Steine*. Übersicht über einige Fabrikationsverf., insbesondere die Herst. von Mullitsteinen (Corhartblöcken). (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 825—29. Juni 1933.) SCHUSTERIUS.

**Hans Kühl** und **Ernst Ludwig Meyer**, *Magnesiareiche „Portland“-Zemente*. Zemente, die mehr als 5% MgO enthalten, dürfen nach den deutschen Normen nicht als Portlandzemente angesprochen werden u. sind auch nicht nach den Ergebnissen der für Portlandzemente gültigen Festigkeitsproben zu beurteilen, da häufig erst nach Jahren ein erheblicher Festigkeitsrückgang der MgO-reichen Zemente eintritt. Es wurden Versuchsbrände bei 800, 1050, 1260, 1400, 1460° bei 20% MgO-Zusatz durchgeführt, die ergaben, daß die Menge des freien Kalkes im Portlandzement u. Brownmillerzement unabhängig von der Ggw. von MgO ist, während in den weißen (eisenfreien) Zementen zwischen 1260 u. 1400° eine Förderung der Kalkbindung durch die Ggw. von MgO beobachtet wird; MgO erleichtert die Sinterung. — Es wird gezeigt, daß die Titration des freien Kalkes nach EMLEY durch die Ggw. freier Magnesia nicht gestört wird. (Tonind.-Ztg. 58. 6—8. 27—29. 40—42. 11/1. 1934.) E. V. GRONOW.

**A. S. Akopjan**, *Hochwertiger Portlandzement aus den Mergeln des Solikamskgebietes*. (Kali [russ.: Kalij] 2. Nr. 5. 19—22. Juni 1933.) RÖLL.

**W. Dawidl**, *Die Quellung von Kalken und ihre Bedeutung für die Baupraxis*. (Vgl. C. 1933. II. 2441.) (Tonind.-Ztg. 57. 963—64. 988—90. 19/10. 1933. Berlin, Chem. Lab. f. Tonindustrie, Prof. Dr. H. SEGER u. E. CRAMER.) SCHUSTERIUS.

**Albert Moye**, *Die Verwendungsgebiete des Gipses*. Allgemeine Übersicht. (Tonind.-Ztg. 57. 942—43. 966—68. 12/10. 1933. Frankfurt a. M.) SCHUSTERIUS.

**H. Lawall**, *Die Nikkaisolierung*. Vf. beschreibt die Vorteile der unter Verwendung eines elast. Füllstoffes, der Thermisolwatte, u. der Nikkarippenschale hergestellten Isolierung. Die Thermisolwatte kann bis zu ca. 800° verwendet werden. Es werden tabellar. mittlere Betriebswärmeleitzahlen für die fertige Nikkaisolierung u. für Thermisolasbestmatratzen bei verschiedenen Temp. u. Isolierdicken mitgeteilt. (Wärme 56. 796—97. 9/12. 1933. Hannover.) R. K. MÜLLER.

**Ignaz Kreidl**, Wien, *Emaillierte Gefäße und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Um die sogenannte Haftemalsschicht zu sparen, die zwischen dem Eisengefäß u. der eigentlichen Email liegt, werden Eisenlegierungen aus Fe-Ni u. Fe-Co als Gefäßmaterial genommen. Beispiel: Eisen mit 2% Ni. Noch besser wirkt Co. Dagegen kann Mn nur mit Co oder Ni zusammen verwendet wrden. (Oe. P. 136 003 vom 12/2. 1931, ausg. 27/12. 1933.) BRAUNS.

**Pierre Élie François Rauzières**, Frankreich, *Herstellung von Schleif- und Bohrkörpern*, insbesondere von Schleifscheiben, Bohrkernen etc., unter Verwendung von körnigem Schleifgut, z. B. von Diamantkörnern. Die Körner werden in Nickelmetallpulver eingebettet u. mit Silberlot zusammengeschmolzen. (F. P. 754 023 vom 7/4. 1933, ausg. 30/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Park Chemical Co.**, übert. von: **Paul H. Kramer**, Detroit, Mich., *Schleifmittel für gestrichene, lackierte und polierte Oberflächen*, bestehend aus einer wss. Suspension von Seife, Schleifmittelpulver, z. B. Bimsstein, SiO<sub>2</sub> oder Infusorienerde u. Kienöl oder Holzöl oder Eukalyptusöl. Z. B. werden benutzt 3% Na-Oleat, 1% Ölsäure, 1,5% Kienöl, 24,5% Kerosin, 47% Bimssteinpulver, der Rest ist W. (A. P. 1 927 872 vom 25/5. 1930, ausg. 26/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey**, Frankreich, *Poliermittel für Glas*, bestehend aus Eisenoxyd oder ähnlichen gebräuchlichen Mitteln, die mit W. angerührt werden. Damit das W. sich nicht so schnell verflüchtigt u. nicht so oft ersetzt werden muß, wird dem W. CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> zugesetzt. In gleicher Weise können auch andere, die schnelle Verdampfung des W. verhindernde Salze zugesetzt werden. (F. P. 753 909 vom 8/8. 1932, ausg. 27/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Glas*, das eine hohe Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlen besitzt, unter Verwendung von 10—100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei ersteres im Überschuß bis zur vierfachen Menge angewandt wird. — 17,10 (Teile) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10,45 MgCO<sub>3</sub>, 35,46 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 35,88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 45,05 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (89%ig) werden zusammengeschmolzen. Das erhaltene Glas enthält 10 (Gew.-%) Na<sub>2</sub>O, 5,0 MgO, 20,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35,82 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 29,12 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 23,50 (Teile) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5,36 CaCO<sub>3</sub>, 10,45 MgCO<sub>3</sub>, 26,60 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 32,46 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 44,18 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (89%ig) werden zusammengeschmolzen. Das Glas enthält 16,0 (Gew.-%) K<sub>2</sub>O, 3,0 CaO,

5,0 MgO, 15,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32,46 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 28,54 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Vgl. F. P. 724 367; C. 1932. II. 1674; D. R. P. 580 295; C. 1933. II. 1570—71. (E. P. 400 742 vom 8/8. 1932, ausg. 23/11. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Glas*, das eine hohe Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlen besitzt, unter Verwendung von 10—100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei letzteres im Überschuß bis zu dem Verhältnis 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angewandt wird. — 57,88 (Teile) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 17,85 CaCO<sub>3</sub>, 17,73 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 22,98 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 9,44 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> werden zusammengeschmolzen. Das Glas enthält 20,0 (Gew.-%) K<sub>2</sub>O, 10,0 CaO, 10,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,98 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 37,02 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Gemäß den Unteransprüchen kann das Glas SiO<sub>2</sub> enthalten, ferner bis zu 40% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. bis zu 40% Alkalioxyd oder auch bis 40% Alkalioxyd u. bis zu 20% Erdalkalioxyd. Als oxyd. Bestandteil können auch bis zu 85% PbO benutzt werden. (E. P. 400 743 vom 8/8. 1932, ausg. 23/11. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**Hartford-Empire Co.**, Hartford, V. St. A., übert. von: **Thomas Wardley**, Greenford, und **John Blackburn Murgatroyd**, West Ealing, England, *Herstellung von Glaswaren mit harter, widerstandsfähiger Oberfläche*. Die geförmten Glaswaren werden in dem h. Teil des Kühlens mit einem Gemisch von Schwefelpulver u. SO<sub>2</sub>-Gas an der Oberfläche besprüht. (Zeichnung.) (A. P. 1 933 529 vom 19/5. 1932, ausg. 31/10. 1933. E. Prior. 4/6. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**A/S Raeders Elektroglassovn**, Holmenkollen (Erfinder: **Björn Raeder**), *Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Glas o. dgl.* Die Schmelze selbst dient als Leiter für den elektr. Strom. Die Beschickung wird in Hügelform in den Ofen zwischen die Tauchelektroden eingebracht. Die Elektroden sind derart in die Schmelze eingetaucht, daß der wirksame Abstand der wirksamen Elektrodenflächen oben geringer als unten ist, so daß die Wärmeentw. auf den noch nicht geschmolzenen Teil der Beschickung konz. wird. Vom Schmelz- bzw. Raffinierungsraum gelangt die fl. M. durch einen am Boden befindlichen Durchgang in den Kühl- u. Arbeitsraum. (N. P. 53 287 vom 19/5. 1928, ausg. 13/11. 1933.)  
DREWS.

**Arthur Sprenger**, Berlin-Karlshorst, *Herstellung hochfeuerfester Körper* gemäß D. R. P. 565 889 unter Verwendung geringer Mengen feinverteilter Chromerze als Bindestoff für körnige, im Schmelzverf. erzeugte Massen, 1. dad. gek., daß die körnige M. als Hauptbestandteile MgO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, u. prakt. chromoxydfrei gehalten wird u. Brennen der mit dem Bindemittel versetzten geförmten Mischung bei solchen Temp. erfolgt, daß Erweichung des Bindestoffes eintritt. — 2. gek. durch die Verwendung organ., klebend wirkender Stoffe als Zusatzmittel. — 3. dad. gek., daß der M. Oxyde des Eisens zugesetzt werden. — Bei Benutzung feinverteilter Chromerze als Bindemittel für die bezeichnete chromoxydfreie, im Schmelzverf. erzeugte Grundmasse lassen sich Erzeugnisse herstellen, welche den nach dem Verf. gemäß dem Hauptpatent erzeugten hochfeuerfesten Körpern hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chem. Angriffe überlegen sind. (D. R. P. 590 357 Kl. 80b vom 19/5. 1931, ausg. 30/12. 1933. Zus. zu D. R. P. 565 889; C. 1933. I. 1189.)  
HOFFMANN.

**Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.**, Bochum, *Herstellung hochfeuerfester Steine* durch Vermischen von annähernd gleichen Teilen körnigen techn. Korunds mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. von wenigstens 90 Gewichts-% u. einer pulverförmigen Grundmasse, deren Korngröße unter 0,1 mm liegt, dad. gek., daß die Grundmasse durch Mischung eines im wesentlichen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Stoffes, wie Korundstaub, mit im wesentlichen aus SiO<sub>2</sub> bestehenden Stoffen, wie Quarzit- oder Silbersandstaub, gebildet wird, u. die Kieselsäure 10—30 Gewichts-% der pulverförmigen Grundmasse ausmacht. — Die aus dieser M. hergestellten Steine besitzen einen verhältnismäßig hohen Erweichungspunkt bis zu etwa 1780°. (D. R. P. 589 959 Kl. 80b vom 25/4. 1930, ausg. 22/12. 1933.)  
HOFFM.

**Herbert Edward Bedwell**, Scarboro Bluffs Post Office, Ontario, Canada, *Färben von Beton*. Eine Mischung von 30 Pfund *Beinschwarz* u. 4 Pfund Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit 100 Pfund W. zu einer Paste angemacht, die eine gleichmäßige Färbung von Beton hervorruft. (Can. P. 308 454 vom 18/1. 1930, ausg. 10/2. 1931.)  
EBEN.

**Carl Menz und Gustav Boecker**, Essen, Ruhr, *Glasierern von Beton, Kunst- und Naturstein unter Verwendung von Flußmitteln und eines Schweißbrenners zum Aufschmelzen*, dad. gek., daß die Glasurmasse zusammen mit dem Flußmittel auf die zu glasierende Fläche des Betons, Kunst- oder Natursteins aufgetragen oder von vornherein in die Oberfläche des Betons oder Kunststeins hineingebracht u. mittels Schweißbrenners aufgeschmolzen wird. Es bildet sich eine Glasur, die mit der Oberfläche des

Betonkörpers fest verschmolzen ist. Die Glasur ist säure- u. laugenfest. (D. R. P. 588 934 Kl. 80 b vom 21/6. 1931, ausg. 30/11. 1933.) HEINRICHS.

Karl Menz und Gustav Boecker, Essen, *Herstellung von Glasuren auf Betonkörpern* durch oberflächliches Anschmelzen mittels einer Stichflamme o. dgl., dad. gek., daß zur Herst. der Betonkörper Zemente mit einem F. unter 1500°, z. B. Tonerzement, verwendet werden. (D. R. P. 589 940 Kl. 80b vom 16/10. 1931, ausg. 18/12. 1933.) HÖGEL.

Soc. An. Brevetti Agostino Pozzi, Mailand, *Herstellung von hydratisiertem, Silicate enthaltendem Kalk mit Hilfe von Reaktionsmitteln*, dad. gek., daß gebrannter Kalk mit verd. Schwefelsäure berieselt u. vermischt u. dann in einem geschlossenen Raum längere Zeit bis zur Vollendung der unter starker Selbsterhitzung u. Bldg. von l. Kieselsäure verlaufenden Rk. sich selbst überlassen wird, worauf das gewonnene Prod. gemahlen wird. Bei ungenügendem Silicatgeh. des Kalks setzt man Silicate, wie Aluminiumhydrosilicat, hinzu, die während der Behandlung in ll. Zustand übergehen. Eine vorteilhafte Mischung besteht z. B. aus 100 Gewichtsteilen gebranntem Kalk in Stücken, 40 Gewichtsteilen Hydratisierungs-W. u. 0,6—10 Gewichtsteilen 32%ig. HCl. (Oe. P. 135 692 vom 1/2. 1932, ausg. 25/11. 1933. It. Prior. 31/1. 1931.) HEINRICHS.

Harry T. Bellamy, Belvidere, V. St. A., *Poröse Ziegelsteine*. Erden, wie Ton, werden unter Zusatz von brennbaren, nichtflüchtigen Stoffen (Sägespäne) u. festen flüchtigen Stoffen (Naphthalin) unter Zusatz von W. verformt. W. u. flüchtige Stoffe werden durch Erhitzen ausgetrieben. Durch stärkeres Erhitzen werden alsdann die brennbaren Bestandteile ausgebrannt. (A. P. 1 938 170 vom 15/3. 1930, ausg. 5/12. 1933.) HÖGEL.

American Artificial Marble Co., übert. von: Hynek Oberherr, Cleveland, V. St. A., *Herstellung künstlicher Steine*. Zwecks Erzeugung von Kunststeinen mit marmorähnlichem Aussehen wird eine plast. Mischung von Kalk u. Portlandzement, der noch Farbpigmente zugesetzt werden können, verformt u. mit Oxalsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit einem Fluorid, wie MgF<sub>2</sub>, oder mit Wasserglas, poliert. Die steinbildende Grundmasse kann auch mit einer aus Kalk u. Oxalsäure bestehenden Schicht überzogen werden, die dann mit Oxalsäure poliert wird. (A. P. 1 935 985 vom 2/5. 1931, ausg. 21/11. 1933.) HOFFMANN.

Carbonated Lime Processes Ltd., übert. von: Arthur Hugo Harrison, Gold Pines, Ontario, Canada, *Kunststein*. Zerkleinertes Calciumcarbonat wird mit einer Kalkschlämme gemischt, die Mischung wird geformt u. der Wrkg. von Kohlendioxidgas in einer erhitzten Kammer ausgesetzt. Die Kalkschlämme umhüllt die einzelnen Calciumcarbonatteilchen, sie wird durch die Kohlendioxidgas carbonisiert u. verbindet so die Teile miteinander. Es bildet sich ein einheitlicher poriger Block aus Calciumcarbonat. (A. P. 1 934 534 vom 13/2. 1932, ausg. 7/11. 1933.) HEINRICHS.

[russ.] Witali Witaljewitsch Ssurowzow, Aschen und Schlacken als Rohmaterial zur Herst. von Baumaterialien. Moskau-Leningrad: Gosstroisdat 1933. (62 S.) Rbl. 1.25.  
Building Research Board, Technical papers. 15. Temperature rise in hydrating concrete. London: H. M. S. O. 1934. ls. 3. net.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

A. Ssokolow, *Neues Düngemittel: Phosphoammomagnesia*. Vegetationsverss. mit Mg-NH<sub>4</sub>-Phosphaten, hergestellt bei Aufarbeitung von Carnallit u. Dolomit, zeitigten gute Ergebnisse. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 62—64. 1933.) SCHÖNFELD.

D. A. Ssabinin, *Die Diagnostik des Düngerbedürfnisses der Pflanzen nach den physiologischen Merkmalen*. Die Diagnostik des Düngerbedürfnisses erfolgt am besten nach der Analyse des Pflanzensaftes. So kann z. B. die K-Best. im Pflanzenpreßsaft über die genügende K-Versorgung orientieren. Die Diagnostik der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- u. N-Nahrung nach der Saftanalyse wird allerdings behindert durch die unvollkommenen Kenntnisse der Form, in welcher diese Komponenten in der Pflanze vorliegen, u. der Gleichgewichte zwischen N u. P in den Pflanzenzellen. (Chemisier. sozialist. Landwirtschaft. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo semledelija] 1932. Nr. 1. 50—63.) SCHÖNFELD.

Heinrich Wagner, *Über Wachstumsvorgänge des Hafers bei Wassermangel und des Winterweizens bei Frühjahrseinsaat*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1932. II. 2981.)

Vegetationsverss. mit Hafer, Sommer- u. Winterweizen auf einem Gemisch aus Quarzsand u. Kieselgel in Mitscherlichgefäßen bei wechselnder Wasserzufuhr zeigen, daß die Wasserzufuhr bei Unterss. von Wachstumsvorgängen die Resultate wesentlich beeinflussen kann. Bei Hafer bewirkte Wassermangel zunächst eine Verzögerung der Nährstoffabgabe von den Blättern an die Rispen. Während in den Blättern vorübergehend großer Wasserverlust eintrat, zeigten die Halme Wasseranreicherung. Eine Rückwanderung der mineral. Nährstoffe durch die Wurzeln zum Boden konnte nicht festgestellt werden. Ein erst im Mai ausgesäter Winterweizen bildete eine große Blattmasse u. gelangte nicht mehr zur vollen Reife. Die jungen Pflanzen zeigten einen hohen Kalkgeh., der vermutlich mit einer Zuckeranreicherung in Verb. zu setzen ist, wodurch sich die Pflanze gegen Auswinterung zu schützen sucht. Der hohe N-Geh. der Winterweizenpflanze in der späteren Entw. läßt die Möglichkeit zu, im Frühjahr ausgesätes Wintergetreide wegen des hohen Eiweißgeh. für die Silage zu verwenden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 30. 208—232. 1933. Oppau, Biochem. Labor. d. I. G. Farbenindustrie.) W. SCHULTZE.

**Heinrich Wagner**, *Beiträge zum Wachstumsverlauf der Kartoffelpflanze*. V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vegetationsverss. mit je einer Kartoffelstaude in Mitscherlichgefäßen bei 10-facher Wiederholung, um den allgemeinen Wachstumsverlauf der Kartoffelpflanze verfolgen zu können. In Zeitabständen von 10 Tagen werden die relativen u. absol. Nährstoffverhältnisse in den Wurzeln, Mutterknollen, neuen Kartoffeln, Stolonen, Stengeln u. Blättern bestimmt. Auffallend ist der hohe Kalkgeh. der Wurzeln u. im ersten Wachstumsstadium auch der N-Geh. Weitere Bestst. über die Nährstoffumsätze zwischen Mutterknollen, Blättern, Stengeln u. neuen Knollen, die graph. veranschaulicht werden, sowie über den W.-Geh. u. das Verhältnis zwischen Trockensubstanz, aufgenommene Nährstoffe u. Stärkegeh. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 30. 232—249. 1933. Oppau, Biochem. Labor. d. I. G. Farbenindustrie.) W. SCHULTZE.

**T. L. Lyon und J. A. Bizzell**, *Die Beeinflussung der Stickstoffansammlung im Boden durch die Fruchtfolge der angebauten Pflanzen*. Von einem Boden, der in 10-jähriger Fruchtfolge abwechselnd mit Getreide u. Timothee, Klee, Alfalfa, Erbsen bzw. Bohnen bepflanzt war, wird eine jährliche N-Bilanz aufgestellt, wobei auch die durch Schnee u. Regen zugeführten N-Mengen berücksichtigt werden. (J. Amer. Soc. Agron. 25. 266—72. 1933. Ithaca, Cornell University, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

**Ottaviano Bottini**, *Über die Erscheinung des capillaren Wasseranstiegs im Boden*. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 670—80. 1933. Portici, Landw. Hochsch. — C. 1932. II. 3460.) R. K. MÜLLER.

**E. Ungerer**, *Adsorptionsstudien an Kolloidton*. Ein an Na- u. Ca-Ionen reicher Allophanon wird mittels der Schulzentrifuge in die Fraktionen  $< 0,2 \mu$  u.  $> 0,2 \mu - 2 \mu$  zerlegt. Die Absorption bas. Farbstoffe (Methylenblau) erfolgt nach der allgemeinen Adsorptionsisotherme u. geht unter Kationenaustausch vor sich. Schwerlösliche Verbb., wie  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. Thomasmehl konnten in wss. Suspension aufgeschlossen werden, wobei Basenaustausch stattfindet. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 29. 38—50. 1933. Breslau, Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) W. SCHULTZE.

**K. Pfeilsticker**, *Die Bestimmung der jährlich verfügbaren Menge an Kalium und anderen Nährstoffen im Boden*. I. Teil. *Theoretische Grundlagen*. Im Anschluß an die Unterss. zur Best. des Nährstoffzustandes eines Bodens nach v. WRANGELL wird unters., wie die während einer Vegetationsperiode insgesamt zur Verfügung stehenden Nährstoffe erfaßt werden können. Theoret. Unterss. über Konz., Gesamtmenge, Nachlieferungsgeschwindigkeit u. Bindungsfestigkeit der einzelnen Nährstoffe. Bei der absorbierten Form muß unterschieden werden zwischen dem Teil, der an der Außenoberfläche absorbiert ist u. dem, der sich im Inneren von Sekundärteilchen befindet. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 29. 162—80. 1933. Hohenheim, Pflanzenernährungsinst., Landw. Hochsch.) W. SCHULTZE.

**M. A. Jegorow**, *Ein Grundsatz in der Anwendung der Gefäßversuchsmethode*. Kritik der Genauigkeit der Gefäßvegetationsverss. (Chemisier. sozialist. Landwirtschaft. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo semledelija] 1932. Nr. 1. 74—81.) SCHÖNFELD.

**Th. Sidel**, *Lösungsgesetze und Bodenanalyse*. Die vom Vf. aufgestellten S-Beziehungen (C. 1932. II. 3008) werden mit den Formeln von DAIKUHARA, v. WRANGELL u. WHEETING verglichen, u. die Ergebnisse seiner mathemat. Ausdrücke der Lsg.-

Gesetzmäßigkeit bei der chem. Bodenanalyse u. der Unters. wichtiger Bodenfragen (Best. der austauschbaren H-Menge, hydrolyt. Acidität, W.-Löslichkeit von K u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. a.) werden besprochen. (Mezőgazdasági-Kutatások 6. 480—500. Dez. 1933. Bukarest. [Orig.: dtsh.]) LUTHER.

**László Urbanek**, *Neuere analytische Methoden für die Agrikulturchemie*. 3. *Titrimetrische Bestimmung von Hydroxylaminsalzmengen*. (2. vgl. C. 1933. II. 1081.) Für die Best. wird 0,1—0,2 g Hydroxylaminsalz eingewogen, in W. gel. u. nach Zusatz von 1—2 cm reinem, neutralem Aceton sofort mit 0,05-n. NaOH titriert. Indicator: Methylrot (Methylorange ist nicht anwendbar). Der Farbumschlag fällt noch schärfer aus, falls neben Methylrot auch indigosulfosaures Na zugesetzt wird. 1 cm 0,05-n. NaOH entspricht 0,00165 g Hydroxylamin. (Mezőgazdasági-Kutatások 6. 334—36. 1933. Budapest, Tierärztl. Hochschule. [Orig.: ungar.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**N. E. Pestow**, *Rationalisierung von Massenanalysen*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1932. II. 274.) Unters. der Methode zur Best. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den bei der P-Dest. aus Phosphoriten erhaltenen Schlacken. 0,2—0,3 g Einwaage werden bei 350—400° mit der zehnfachen Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, dann mit 10—15 cm W. u. 8 bis 10 cm konz. HCl gel., filtriert, das Filtrat mit NH<sub>3</sub> neutralisiert bis zur schwach sauren Rk., auf 100 cm aufgefüllt, 1 cm Lsg. mit 5 cm NH<sub>4</sub>-Molybdat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 4—6 Tropfen SnCl<sub>2</sub> versetzt; bei intensiver Färbung muß mehr SnCl<sub>2</sub> zugesetzt werden. 10 cm Lsg. werden gegebenenfalls nach Verd. filtriert u. nach der früher angegebenen Methode colorimetriert. Das gefundene P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird mit 0,8 multipliziert. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 1932. Nr. 11. 42—44.) SCHÖNFELD.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield, und **William Moore**, Chappaqua, V. St. A., *Beizen von Saatgut* mit organ. Dithiophosphat enthaltenden Mitteln, die außerdem auch an sich bekannte Beizmittel enthalten können. Besonders wirksam sollen die Schwermetallverbb. dieser Dithiophosphate sein. Beispiele: Na-, NH<sub>4</sub>-, Zn-, Cu-, Pb-, Hg-Diäthyl- oder -Diphenyldithiophosphat. (A. P. 1 939 951 vom 26/6. 1929, ausg. 19/12. 1933.) GRÄGER.

**B. F. Goodrich Comp.**, New York, übert. von: **Clive N. Pillsbury**, Akron, Ohio, *Pflanzenschutz*. Die zu schützenden Pflanzen werden mit einem dünnen Film von reinem Gummi überzogen, der in flüchtigen organ. Lösungsm. oder in wss. Emulsion auf die Pflanzen gebracht wird. Er kann bei fast sämtlichen gärtner. Arbeiten, wie Umpflanzen, Veredeln oder Verschneiden, angewendet werden, um z. B. die verletzten Pflanzenteile vor Schädlingen zu schützen. (A. P. 1 931 325 vom 19/9. 1931, ausg. 17/10. 1933.) GRÄGER.

**Delaware Chemical Engineering Co.**, übert. von: **Adriaan Nagelvoort**, Wilmington, V. St. A., *Schwefelemlusionen*. Man mischt 2000 Teile S mit 1 Teil Tannin oder 4 Teilen zur Trockne eingedampfter Sulfitablauge u. erhält mit W. Emulsionen, die als fungicide Mittel oder zur Imprägnierung von Faserstoffen verwendet werden. (A. P. 1 939 403 vom 2/5. 1932, ausg. 12/12. 1933.) NOUVEL.

**Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges.**, übert. von: **Bruno Rewald**, Hamburg, *Insekticide Emulsion*. Durch den Zusatz von Lecithin (I) zu Mineralölemlusionen, denen wasserlösliche Salze, zweckmäßig Cu-Salze, zugesetzt werden, wird die Haftfähigkeit u. Beständigkeit der Emulsionen wesentlich erhöht. Besonders wirksam sind die insekticide u. fungicide wirkenden Mittel dann, wenn sie das Cu-Salz von I enthalten. Der Emulsion kann zur Erhöhung der Wrkg. noch Nicotin zugesetzt werden. (A. P. 1 938 864 vom 21/10. 1929, ausg. 12/12. 1933.) GRÄGER.

**Grasselli Chemical Comp.**, Cleveland, übert. von: **Earl B. Alvord**, Cleveland Heights, V. St. A., *Insekticide Mittel*, die an Metallen Korrosionen nicht hervorrufen, bestehend aus Mischungen von BaSiF<sub>6</sub> u. einem neutralen oder schwach bas. Salz, wie ein neutrales Fluorid, dessen Löslichkeit in W. größer als die des CaF<sub>2</sub> ist, z. B. BaF<sub>2</sub>, NaF oder Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, oder auch BaCO<sub>3</sub>, so daß die Lsg. der Mischung in W. einen pH von 4,0 oder höher aufweist. Stark saure Lsgg. sind in Metallvorr. möglichst nicht zu verwenden, sondern zu neutralisieren. (A. P. 1 931 367 vom 24/8. 1932, ausg. 17/10. 1933.) GRÄGER.

**Western Union Telegraph Comp.**, New York, übert. von: **Leo Patrick Curtin**, Cranbury, V. St. A., *Fungicides und insekticides Mittel*. Zur Herst. einer wss., Bariumarsenit u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Lsg. wird in einer wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. so viel As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel., daß Ba(OH)<sub>2</sub> mit nicht mehr als 1/3 des molekularen Äquivalentgewichts des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet worden ist. An Stelle von Ba(OH)<sub>2</sub> soll auch jede andere Base verwendbar sein. (Can. P. 306 157 vom 26/8. 1929, ausg. 25/11. 1930.) GRÄGER.

**Mathieson Alkali Works Inc.**, New York, übert. von: **Maurice C. Taylor**, Niagara Falls, V. St. A., *Unkrautvertilgung*. Das von Unkraut zu befreiende Feld wird mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalz der chlorigen Säure in Pulverform oder in wss. Lsg. behandelt. Da Gräser durch die Behandlung nicht zerstört werden, ist eine selektive Unkrautvertilgung möglich. Ferner sollen die Chlorite weit wirksamer sein als die entsprechenden Chlorate; diese Wirksamkeit kann noch durch Zusatz eines sauren Salzes, wie  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , weiter gesteigert werden. (A. P. 1 930 781 vom 19/12. 1932, ausg. 17/10. 1933.) GRÄGER.

Jahresbericht für Agrikultur-Chemie. Hrg. von F. Mach. Folge 4, 13. 1930, d. ganzen Reihe Jg. 73. Berlin: Parey 1933. (XXXVIII, 608 S.) gr. 8°. M. 92.—

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. S. Sladkow**, *Die Flotation von sulfidischen Kupfererzen der Bakr-Usjak-Lagerstätten*. Unter Anwendung der Flotationsmethode (mit K-Äthylxanthogenat bzw. Kresoläroflot) ist es möglich, die sulfid. Cu-Erze von Bakr-Usjak (Ural), die 5,87% Cu enthalten, anzureichern. Aus den erhaltenen Konzentraten lassen sich die Metalle (Cu, Au u. Ag) bis zu 98% ihres Geh. in den Gesteinen gewinnen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 7. Nr. 7/8. 93—107. 1932.) KLEVER.

**R. Berger**, *Beitrag zum Studium der Gießbarkeit von Schmelzen*. (Austauscharbeit mit L'Association Technique de Fonderie de Belgique.) Die Fähigkeit eines Metalles, eine Form zu füllen, hängt einerseits vom Metall, andererseits von der Form ab. Es wird die Entw. einer Probeform zur Durchführung der Verss. beschrieben. Mit Hilfe der Form werden an einer Fe-C-Legierung der Einfluß des C, des P u. des Si auf die Gießbarkeit untersucht. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 489—506. Dez. 1933.) v. SCHW.

**H. W. Dietert**, *Kontrolle der Verfahren zur Herstellung von Sandarten und Kontrolle der Formen*. (Austauscharbeit mit American Foundrymen's Association.) Drei verschiedene Sandarten, zwei synthet. u. ein Sand durch Vermischen von gebrauchtem u. frischem Natursand erhalten, werden in Zusammenhang mit sechs verschiedenen Aufbereitungsverf. besprochen. Kohäsion, Standfestigkeit u. Durchlässigkeit in Abhängigkeit vom Herstellungsverf. u. der Einfluß der Formgröße sind erörtert. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 471—77. Dez. 1933. Detroit, U. S. Radiator Comp.) HJ. v. SCHWARZE.

**Edward J. Tournier**, *Gas zum Sintern von Eisenerz*. Beschreibung eines Verf., bei dem staubförmiges Material zu Stücken gesintert wird, die sich in Hochöfen gut verarbeiten lassen. (Gas Age-Rec. 72. 621—22. 30/12. 1933.) SCHUSTER.

**Richarme**, *Über die elektrische Reinigung von Hochofengasen*. Nach einleitenden Betrachtungen über die Menge des im Hochofenbetrieb anfallenden Staubes u. die Notwendigkeit seiner Abscheidung wird auf die Theorie der elektr. Gasreinigung näher eingegangen. Weiterhin wird die Erzeugung hochgespannten Gleichstromes nach den verschiedenen bisher entwickelten Systemen im einzelnen geschildert. Es folgen Angaben über die verschiedenen Formen der Abscheidungsapp. Vf. gibt dann eine Beschreibung der bisher gebauten elektr. Gasreinigungen unter Berücksichtigung der Arbeitsweise, Größe u. a. Es folgt ein kurzer Vergleich der verwandten Methoden. (Rev. Métallurgie 30. 402—18. 423—52. 471—77. Nov. 1933.) WENTRUP.

**J. Petin**, *Kupolofenexplosion, ihre Ursachen und ihre Verhütung*. Die verschiedenen Arten der Kupolofenexplosionen werden erläutert, ihre Ursachen festgestellt u. Vorbeugungsmaßnahmen daraus abgeleitet. Insbesondere werden die nach Betriebspausen stattfindenden Explosionen mit einer Ansammlung von CO in der Windleitung u. im Gebläse begründet; die nach Schluß des Schmelzvorganges bei der Entleerung des Restinhaltes durch die Bodenklappe stattfindenden Explosionen werden auf W.-Ansammlungen unter dem Ofen zurückgeführt. (Gießerei 21 (N. F. 7). 3—5. 5/1. 1934. Hannover.) HABEL.

**O. Brauer**, *Beitrag zur Metallographie guten und fehlerhaften Tempergusses*. Die Beeinflussung der Güte von Temperguß durch falsche Wahl der chem. Zus., falsche Wärmebehandlung u. dgl. wird an Hand von Gefügebildnern eingehend erörtert. Jeweils ist kurz erwähnt, wie in dem betreffenden Sonderfall Abhilfe geschaffen werden kann. (Z. ges. Gießereipraxis 54. 405—08. 426—28. 447—48. 29/10. 1933.) v. SCHW.

**Heinrich Springkämper**, *Beitrag zur Kenntnis des Temperprozesses auf Schwarz- und Weißguß*. Nach einer kurzen Betrachtung über die Erstarrungsvorgänge beim

Temperguß werden die Gefügeänderungen beim Glühprozeß u. bei der Abkühlung behandelt. Erörtert werden ferner die Wahl der Temp., Überhitzungserscheinungen, Störungen des Gleichgewichtes beim Tempern von Weißguß, Zementation beim Temperprozeß u. der Einfluß der Anheizdauer. Hohegekühlter Temperrohguß muß länger getempert werden als niedrig gekohlter. Die Glühtemp. soll nur so lange gehalten werden, bis sich ein Gleichgewichtszustand herausgebildet hat. Sprödigkeit wird sowohl durch ungenügendes Tempern, als auch durch Überhitzung hervorgerufen (Vergasung des Carbides). Weißguß darf beim Tempern nicht zu schnell auf Temp. gebracht werden, damit sich im Erzgemisch zunächst ein einheitliches Gasgemisch bilden kann. (Gießerei 20 (N. F. 6). 541—48. 8/12. 1933.)

HJ. v. SCHWARZE.

**J. E. Hurst**, *Gußeisen zur Nitrierhärtung*. (Vgl. 1933. II. 598.) Nach Angabe der chem. Zus. eines Nitriergußeisens wird auf die unterschiedlichen mechan. Eig. dieses Gußeisens vor u. nach der Nitrierung u. Wärmebehandlung eingegangen. Ferner wird die Wärmebehandlung, ihre Auswrg. auf das Gefüge u. die Bearbeitbarkeit u. die Nitrierung selbst beschrieben. Hierbei wird auf die Ofenform, die Kontrolle des Verf., die Beeinflussung der Oberfläche u. ihre Behandlung nach der Nitrierung eingegangen. (Foundry Trade J. 49. 243—44. 247. 259—61. 9/11. 1933.) WENTRUP.

**R. Chavy**, *Beitrag zum Studium der Härte von Gußeisen*. Nach einer vergleichenden u. krit. Übersicht über die Verf. zur Best. der Härte wird eingegangen auf die Beziehungen zwischen Struktur u. Härte des Gußeisens. Es werden dann besprochen der Einfluß der Elemente Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Ti unter anderen auf die Härte, ferner der Einfluß von Wärmebehandlungen u. Abschrecken. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 528—35. Dez. 1933.)

HJ. v. SCHWARZE.

**W. West**, *Einige Grundeinflüsse, von denen Festigkeit und Dichte von Gußeisen abhängt*. (Austauscharbeit mit Institute of British Foundrymen.) Der Einfluß des P auf die Dichtigkeit des Gusses wird an Proben in Kreuzform untersucht, die in Sandformen stets gleicher Herst. unter Anpassung an prakt. Betriebsverhältnisse gegossen sind. Beurteilung durch Bruchaussehen. Ferner werden besondere Verss. zur Ermittlung der Porosität angegeben. Um ein dichtes Gefüge zu erhalten, muß der P-Geh. niedriger als 0,3% sein. Derart niedriger P-Geh. erlaubt weitgehende Variation des Si-Geh. ohne schädlichen Einfluß auf den Guß. Ähnliche Verss. wurden durchgeführt zur Ermittlung der Beziehungen zwischen Gesamt-C-Geh. u. P. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 514—27. Dez. 1933. Leyland [Lancashire].)

HJ. v. SCHWARZE.

**J. T. Mac Kenzie**, *Zum Einfluß des Auflagerabstandes bei der Gußeisenbiegeprobe*. Der Einfluß des Auflagerabstandes wird an drei verschiedenen Eisensorten unter Berücksichtigung des Probendurchmessers untersucht. Eine neuartige Prüfmaschine, die besonders genaue Ablesungen gestattet u. zur Durchführung der Verss. benutzt wurde, ist beschrieben. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 7—11. Okt. 1933. Birmingham [Ala.], American Cast Iron Pipeto.)

HJ. v. SCHWARZE.

**C. A. Edwards**, *Einfluß des Walzens und Glühens auf die Eigenschaften von Flußeisenblechen*. Es wird zunächst die Struktur des Eisens, die Rekristallisation beim Erhitzen u. Abkühlen u. die Formänderung behandelt; dann wird der Einfluß der Korngröße auf die Festigkeitseigg., die Faktoren, welche das Kornwachstum bestimmen, der Einfluß der Temp. u. der Kaltverarbeitung mit anschließender Glühung, das Kalt härten u. das Wiederweichglühen behandelt. Aus den Unterss. wird gefolgert: Korngröße u. -form besitzen wesentlichen Einfluß auf die mechan. Eig. u. das Ziehen u. Stauchen; am vorteilhaftesten sind kleine u. gleichachsige Kristalle; Glühtemp. u. Kaltwalzgrad vor der Endglühung bestimmen Korngröße u. -form; am besten ist eine Glühung über 900°, wobei jedoch die Bleche leicht aneinander kleben; durch starkes Kaltwalzen (40—100% Verformung) mit folgender Glühung bei niedriger Temp. (650 bis 750°) werden gute, bei krit. Kaltverformung von 10—30% u. Glühen bei 700—900° werden schlechte Ergebnisse erzielt. (Iron Coal Trades Rev. 127. 903. 941. 980. 29/12. 1933.)

HABEL.

**R. Mailänder** und **H. Jungbluth**, *Grauguß für den Maschinenbau. Ein Beitrag zum Normenblatt*. (Techn. Mitt. Krupp 1933. 83—91. Sept.)

HJ. v. SCHWARZE.

**W. I. Naumow**, *Hochchromhaltiges Gußeisen*. Vf. gibt mkr. Aufnahmen von untereutekt. (1,17% C), eutekt. (2,4% C) u. übereutekt. (2,52% C) Cr-Guß u. berichtet über dessen mechan. Eig. Cr-Guß ist absol. beständig in k. HNO<sub>3</sub> verschiedener Konz., ziemlich beständig auch in sd. 66%ig. HNO<sub>3</sub>, er ist ferner beständig in hochkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-Gemisch, nicht aber in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in über 45%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ungenügend beständig in H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Sulfitlauge. Gegen die Einw. der

Atmosphäre (auch bei Ggw. von SO<sub>2</sub> u. größerer Feuchtigkeit) ist das Material genügend beständig, um als rostfrei gelten zu können. (Chem. Maschinenbau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostrojenije] 1933. Nr. 2/3. 18—19.) R. K. MÜLLER.

**Otto Bornhofen und Eugen Piwowarsky**, *Einfluß von Nickel und Silicium auf das Wachsen von Gußeisen*. Gußeisenproben mit 3% C, 0,25—5,8% Si, 0,03% Mn, 0,02% P, 0,015% S u. 0—5,7% Ni wurden 30 Stdn. bei 650° unter Zugbelastung (1 kg/mm<sup>2</sup>), 300 Stdn. bei 650° u. 850° geglüht, u. ferner ließ man die Temp. wiederholt zwischen 600 u. 975° pendeln. Die Längenänderungsmessungen ergaben, daß Si in perlit. u. ferrit. Ausgangsgefüge das Wachsen begünstigt, umgekehrt bei Tempergußproben. Si durch Ni ersetzt, vermindert unter bestimmten Bedingungen das Wachsen. Ni-Zusatz bei gleichbleibendem Si-Geh. hat keinen Einfluß, wenn ohne Vorhandensein von Si zugesetzt, wird die Längenzunahme etwas gefördert. Der Hauptanteil der Längenzunahme beruht auf Oxydation von Si (Nachweis durch elektr. Leitfähigkeitsmessung). (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 269—74. Okt. 1933. Aachen, Gießerei-Inst. d. Techn. Hochschule.) H. J. V. SCHWARZE.

**A. L. Norbury und E. Morgan**, *Hitzebeständiges Gußeisen Silal und Nicrosilal*. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 267—75. Okt. 1933. — C. 1933. II. 3611.) H. J. V. SCHWARZE.

**O. Brauer**, *Der Einfluß des Titans auf Grau- und Temperguß*. Vf. berichtet zunächst über mit Ti-Thermit behandelten Temperguß, der jedoch im Fertigerzeugnis keinen Ti-Geh. aufwies u. auch keine wesentlich besseren Eig. zeigte. Weitere Verss. wurden unternommen mit einem Grauguß, erschmolzen aus 75% n. Gußbruch, 20% Roheisen mit 2—2,5% Si u. 1,3% Mn u. 5% Sonderroheisen mit 10—12% Si u. einigen % Ti. Der Guß in grünem Sand ergab gute Vergießbarkeit, völlige Lunkerfreiheit u. bei nur 2 mm Wandstärke feinkörniges, gleichmäßiges, graues Gefüge mit feiner Graphitverteilung; der Ti-Geh. betrug 0,1%. Bei Temperguß, der mit hohem Schmiedeschrottzusatz erblasen ist, wird eine Desoxydation statt mit Ferro-Ti (15—20% Ti) jetzt mit einem Ferro-Si, das nur etwa 3% Ti enthält, empfohlen, da größere Ti-Mengen als Legierungsbestandteil Graphitausscheidung hervorrufen. (Z. ges. Gießereipraxis 55. 2—3. 7/1. 1934.) H. ABBEL.

**G. F. Comstock**, *Ergebnisse von Vergleichsversuchen an mit Titan behandeltem und anderem legiertem Gußeisen*. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 278—85. Okt. 1933. — C. 1933. II. 2316.) H. J. V. SCHWARZE.

—, *Fünfter Bericht über die Heterogenität von Stahlgußblöcken*. Zunächst wird in Sektion II dieses Gemeinschaftsberichtes eine Übersicht der für Stahlgußblöcke üblichen Bezeichnung gegeben (4 Typen) u. angeführt, wann die betreffende Bezeichnung angewendet wird (Solid steel ingot, rimming steel, killed steel usw.). In Sektion III werden die einzelnen heute zur Best. von Silicateinschlüssen u. O<sub>2</sub> üblichen Verff. erörtert. In Sektion IV werden drei verschiedene Stahlblöcke besprochen, die besondere Merkmale aufweisen. Sektion V (Vf. C. A. Edwards u. H. N. Jones) ist ein Bericht über Verss. zur Ermittlung des Einflusses von verschiedenem O<sub>2</sub>- u. C-Geh. im Eisen auf die Lage der Gasblasen in Stahlgußblöcken. Der O<sub>2</sub>-Zusatz erfolgte durch Zugabe von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Schmelze in Mengen, die eine Sättigung an O<sub>2</sub> hervorrufen soll. Durch Zusatz von Al wurde jeweils der gewünschte O<sub>2</sub>-Geh. hergestellt. Durch Veränderung des O<sub>2</sub>- bzw. des C-Geh. können sämtliche prakt. vorkommenden Blockarten (Lunker- u. Gasblasenverteilung) erzielt werden. Sektion VI (Vf. J. H. Andrew u. M. Riddibough) bringt Verss. u. Betrachtungen über die Gleichgewichte des Systems Fe<sub>3</sub>P-FeS. In Sektion VII (Vf. N. M. H. Lightfoot) wird der Vers. unternommen, eine mathemat. Berechnung für den Mechanismus der Abkühlung zu geben, insonderheit die Zeit zu ermitteln, die verstreicht, bis der Block sich von der Formwandung löst. (J. Iron Steel Inst. 1933. Special Report Nr. 4. 79 Seiten.) v. SCHW.

**Robert R. Abbott**, *Einfluß verschiedener Elemente auf die obere kritische Temperatur (Ac<sub>3</sub>) des Stahles*. Es werden mathemat. Formeln u. eine Tabelle aufgestellt, mit Hilfe welcher es möglich ist, für jeden Stahl auf Grund der Analyse (%-Geh. an einzelnen Komponenten) die genaue Lage der krit. Temp. Ac<sub>3</sub> zu errechnen. Für einige Stähle sind Berechnungsbeispiele angeführt. (Iron Age 132. Nr. 26. 7—9. 28/12. 1933. White Motor Co.) H. J. V. SCHWARZE.

**Hermann Voß**, *Beziehungen zwischen Primärgefüge, Verschmiedung und Gütewerten bei zwei Baustählen*. Stahl mit 0,15% C, 0,9% Cr u. 3,7% Ni u. Stahl mit 0,35% C, 1,25% Cr u. 0,20% Mo wurden unter gleichen Bedingungen erschmolzen, vergossen u. verarbeitet. Untersucht wurden der Einfluß einer bis zu siebzigfachen Verschmiedung

auf Zugfestigkeit, Dehnung, Einschnürung, Korbzähigkeit u. die Zusammenhänge mit dem Primärgefüge. Zugfestigkeit ändert sich wenig, die übrigen Werte nehmen in der Längsrichtung zu, in der Querrichtung teils ab, teils zu. Unterschiede sind bemerkbar bis zu 11-facher Verformung, von da ab bleiben die Werte konstant. Gute Festigkeitseig. eines Blockes bleiben bei der Verschmiedung erhalten. Eine eindeutige Erklärung auf Grund der Kristallitengröße ist nicht möglich. Der Einfluß der Verformung des Primärgefüges wird von anderen Umständen überdeckt (weitere Verformung über 11-fache Verschmiedung hinaus, bei gleichbleibenden Festigkeitseig.). (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 403—06. Jan. 1934. Remscheid.) H. v. SCHWARZE.

**M. A. Grossmann, Über Korngröße und Kornwachstum.** Die Verss. wurden durchgeführt an Stählen mit C-Geh. zwischen 0,12 u. 0,18% u. einem Mn-Geh. zwischen 0,37 u. 0,80%, ferner an einem Ni-Mo-Stahl. Bei der MC QUAIN-ERN-Probe, die bei der Durchführung der Verss. verwendet wurde, wird der Stahl beim Anwärmen zur Zementation einer Austenitumwandlung unterworfen, was zu einem verhältnismäßig kleinen Korn führt. Wird die Temp. überschritten, bei der eine Kornvergrößerung eintritt (für jeden Stahl individuell) erhält man schließlich, mehr oder weniger vollständig, großes Korn. Bleibt man unter dieser Temp., die unter Umständen bei 2000 bis 2100° F liegen kann, bleibt die durch die Umwandlung erzielte Austenitkorngröße erhalten. In manchen Stählen wird die Größe des Ausgangsaustenitkorn durch vorausgehende Wärmebehandlung beeinflusst. Stahl mit niedrigem C-Geh. zeigt die Neigung, einige Körner besonders stark wachsen zu lassen, während die übrigen gleich groß bleiben, bis sie schließlich aufgezehrt werden. Im Frankgebiet kann je nach dem gröðeres oder kleinere Korn als im Korn entstehen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 21. 1079 bis 1104. Diskussion 1103—11. Dez. 1933. South Chicago [Illinois], Illinois Steel Co.) H. v. SCHWARZE.

**Chas. F. Jewell, Physikalische Eigenschaften von geschweißtem Gußstahl.** Die untersuchten Schweißproben bestanden aus zusammengeschweißten Stahlgußplatten (0,28% C, 0,36% Mn, 0,47% Si) bzw. einer Stahlgußplatte u. einer Platte aus w. gewalztem Stahl (0,13% C, 0,3% Mn, 0,02% S u. 0,02% P). Stahlguß läßt sich mittels Lichtbogen sowohl an Stahlguß als auch an gewalztem Stahl anschweißen. Die Schweißung kann an bearbeiteten Flächen u. auch an Flächen mit Gußhaut vorgenommen werden, ohne daß die Festigkeitseig. leiden. Berücksichtigt ist ferner der Einfluß des Elektrodenabzuges bzw. die Wirkung der Überspannung Elektroden. (Jr. Amer. Weld. Soc. 12. Nr. 10. 25—29. Okt. 1933. Westinghouse Res. Lab.) H. v. SCHWARZE.

**Richard Walter, Beitrag zur Kenntnis der mechanischen Alterung weichen Flußstahls.** (Zf. G. 1933. 4. 406.) Zur Klärung des Einflusses des Kohlenstoffanteils von SIEMENS-MARTIN-Schmelzungen auf die Alterungsempfindlichkeit des erzeugten Materials wurden 3 Schmelzungen, die im 30-t SIEMENS-MARTIN-Ofen mit  $\frac{1}{4}$  Kohlenstoff ohne Hz, mit  $\frac{1}{4}$  Kohlenstoff u. der nötigen Menge Hz u. nur aus Kohlenstoff mit Hz erschmolzen wurden, hinsichtlich der Korbzähigkeits-Temp.-Kurven des geglatteten u. unglatteten Materials verglichen. Als Kennzeichen der Alterungsempfindlichkeit ist dabei die Verschiebung der Korbzähigkeits-Temp.-Kurven geglatteten u. unglatteten Materials, gemessen im Mittel des Stahlballes, angenommen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Schmelzen mit dem niedrigsten Kohlenstoffanteil die größte Alterungsempfindlichkeit haben. Untere, über den Einfluß der Bleckseigerung ergeben ein Steigen der Alterungsempfindlichkeit unersetzten weichen Stahls vom Bleckfuß zum Bleckkopf. Ferner wird festgestellt, daß die Neigung zur Alterung mit steigendem S-Geh. u. wachsender Korngröße steigt. (Arch. Eisenhüttenwes. 6. 267—69. Dez. 1933. Rumwilt, Ber. Nr. 137. Werkstoffmuseh. Vva. dtsch. Eisenhüttenleute.) WAGNER.

**N. A. Golubow, Gewinnung von Ferronickel aus den Abfällen der Bereitung von Eisen mit Mangan.** Beim Bearb. von Eisen mit  $\text{NiSO}_4$  erhält man große Mengen Fe u. Na-Sulfat. Für ihre Trennung werden zwei Vorkff. angegeben: 1. Trennung durch Abkühlen der Beizlinge auf  $-5^\circ$ , die zweite. Anhydrolyse der verdichteten Verwitterungsgeschwindigkeit der Kristalle von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  zur Grundlage. (J. chim. Ind. [russ.: Journal chimicheskoi promyshlennosti] 10. Nr. 4. 64—66. 1933.) SANDERMAN.

**Albert G. Zimm, Eigenschaften und Verwendungszwecke einiger Nickel-Nickelblegierungen.** (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 169—233. Okt. 1933.—G. 1933. 11. 3334.) H. v. SCHWARZE.

**J. H. Critchett**, *Chrom im Stahlguß*. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 245—55. Okt. 1933. — C. 1933. II. 1577.) HJ. v. SCHWARZE.

**Eduard Maurer, Theodor Döring und Herbert Buttig**, *Die Zusammensetzung der Carbide in Chromstählen*. Aus Stählen mit 0,4—1,2% C u. 0,5—30% Cr u. einigen Cr-Ni-Stählen wurden die Carbide nach verschiedenen Wärmebehandlungen auf chem. Wege (Lsg. in verd. Säure) bzw. durch Elektrolyse quantitativ herausgel. Die angewendeten Verff. sind beschrieben. Die chem. Unters. der Carbide ergab das Vorhandensein von Cr-Fe-Carbid, wobei das Cr-Carbid die Zus. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (für Stähle mit 5—7% Cr) u. Cr<sub>4</sub>C<sub>2</sub> (für Stähle mit höherem C-Geh.) hatte. Nicht gefunden wurden Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> u. Cr<sub>4</sub>C. Zeichner. Aufnahme der Carbidmengenkurve beweist die Richtigkeit der chem. Ergebnisse. Ferner wird berichtet über mengenmäßige Gefügeanordnungen u. Verteilung von Cr auf Carbid u. Ferrit. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 247—56. Okt. 1933. Freiberg [Sachsen], Inst. f. angew. Chemie u. Eisenhütteninst. d. Sächs. Bergakademie. Dr.-Ing. Diss. H. BUTTIG.) HJ. v. SCHWARZE.

**H. W. Gillett und J. L. Gregg**, *Molybdän im Stahlguß*. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 193—98. Okt. 1933. — C. 1933. II. 1577.) HJ. v. SCHWARZE.

**Jerome Strauss**, *Vanadium in Stahlguß*. Zunächst wird allgemein der Einfluß des V auf das Gußgefüge u. auf die Auswirkung einfacher Wärmebehandlung besprochen. Es werden dann unter Zugrundelegung der gebräuchlichen Zuss. die Eigg. von reinem V-Stahl, Ni-V-, Cr-V-, Mn-V-Stahl u. einiger Spezial-V-Stähle erörtert. Ferner ist die Eignung der Stähle für verschiedene Spezialanwendungen (beispielsweise Schleuder- u. Geschützrohre) u. das Verh. bei unternormalen u. erhöhten Temp., bei Korrosionsangriff u. Einw. hoher Temp. besprochen. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 4. Nr. 4. 225—44. Okt. 1933. Bridgeville [Pa.], Vanadium Corp. of Am.) v. SCHW.

**L. Wasilewski und A. Weber**, *Untersuchungen über den Einfluß von Aluminiumsalzen auf die Elektrolyse wässriger Zinkulfatlösungen*. Lsgg. der Anfangskonz. 90 g Zn (als ZnSO<sub>4</sub>) u. 3,3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l wurden bis zur Erschöpfung von ca. 30% Metall elektrolysiert mit Pb-Anoden u. Abscheidung des Zn an Al-Platten. Innerhalb der Kathodenstromdichte 1—4,3 A/qdm wurde der Einfluß von Al-Sulfatzusatz auf die Stromausbeute, den Energieverbrauch u. Form u. Reinheit des Prod. untersucht. Kleine Al-Zusätze erhöhen die Stromausbeute u. verbessern die Form des ausgeschiedenen Metalles. Größere Al-Konz. sind schädlich, u. Al-Konz. oberhalb 10% (vom Zn) wirken ebenso wie Co. In Ggw. von ca. 1% Al erhält man glatte, festgefügte u. auch an den Kanten der Kathodenplatten auswuchsfreie Zn-Ndd. Diese vorteilhafte Wrkg. kleiner Al-Zusätze wird aufgehoben durch die Ansammlung von H<sub>2</sub>-Bläschen an der Kathode, welche bei nicht sorgfältiger Entfernung als Isolierung wirken u. eine Porosität des Nd. verursachen. Ein Zusatz bis zu 4% Al steigert die Stromausbeute im Gesamtgebiet der untersuchten kathod. Stromdichten. Bei größerem Al-Zusatz findet ein gleichmäßiger Abfall der Stromausbeute statt. Lsgg. von 0—4% Al zeigen fast gleiche Stromausbeuten bei sämtlichen geprüften Stromdichten. (Przemysł Chem. 17. 259—67. 1933. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**B. H. Moore**, *Fortschritte in der Verhüttung von Gold*. Die Fortschritte bestehen durchweg in kleinen prakt. Verbesserungen der alten Verff. u. in der Benutzung gut durchkonstruierter Maschinen u. Vorr. Einzelheiten werden geschildert. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. Nr. 301. 43—45. 5/10. 1933.) GOLDBACH.

**W. J. de Haas und Robert Hadfield**, *Über den Einfluß der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (—252,8°) auf die Zugfestigkeit usw. (tensile properties) von ein- und vierwertigen Metallarten, die a) reines, 99,85%iges Eisen, b) vier Kohlenstoffstähle, c) dreißig Legierungsstähle, d) Kupfer und Nickel, e) vier eisenfreie Legierungen umfassen*. Der Einfluß tiefer Temp. auf die mechan. Eigg. von reinen Metallen u. Legierungen ist wenig untersucht; für die Temp. der fl. Luft liegen einige Versuchsreihen (HADFIELD, 1904) vor, für tiefere nur wenige Einzelvers. Deren Resultate werden zusammengestellt. Ni-Zusatz verhindert das Brüchigwerden von Fe u. gibt hohe Festigkeit u. Dehnbarkeit. — Die Vers. werden unter Ausschluß von Luft angestellt. Die Einzelheiten der Messung u. Versuchsordnung lassen sich nicht kurz wiedergeben; sie unterscheiden sich im Prinzip wenig von den bei gewöhnlicher Temp. üblichen. Namentlich Ni-Stähle, deren Verh. in fl. Luft früher untersucht war, werden (meist mit ähnlichem Resultat) gemessen. Die Stähle werden auf 1100° erhitzt, in Luft gekühlt, auf 777° erhitzt u. langsam im Ofen abgekühlt.

Nur 6 von 29 Stahl- u. Eisensorten bewahren bei der Temp. des fl. H<sub>2</sub> eine merkbare Dehnbarkeit (8—26%); von den übrigen ließ sich etwa die Hälfte auch in fl. Luft

nicht mehr dehnen; das gilt z. B. für reines schwed. Holzkohleneisen. Die BRINELL-Härte ist bei beiden tiefen Temp. etwa doppelt so groß wie bei Raumtemp. Zwei Stähle mit 24,5 u. 31,4% Ni zeigen bei beiden tiefen Temp. fast die gleiche Dehnbarkeit (8 u. 11% bei -253°, 10% bei -182°, 12—15 bzw. 29—30% bei gewöhnlicher Temp.). Stähle mit 5—6% Mn, 14—24% Ni verhalten sich ähnlich. Ni u. namentlich Cu zeigen bei -253° eine größere Dehnbarkeit als bei gewöhnlicher Temp. Mit steigendem Ni-Zusatz zum Fe steigt die Dehnbarkeit bei -283°. Cr-Ni-Stahl („18 : 8“) ist bei -253° noch etwa halb so dehnbar wie bei 20° u. noch schwer zerreißbar. Auch schwach legierte Cr-Ni-Stähle für Flugzeugbau bewähren ihre guten Eigg. bei -253°. Ähnliches gilt für einen Cr-Ni-Si-W-Stahl („Era/ATV“) für Auspuffröhren u. dgl. (Flugzeuge, Turbinen etc.), der an seinen beiden Enden sehr verschiedenen Temp. ausgesetzt ist: die Eigg. des Ni setzen sich auch bei hohem Cr-Geh. durch. MONEL-Metall verhält sich bei +20° u. -253° fast gleich; das Cu verschlechtert also die Eigg. des Ni. In der „Phosphorbronze“ hebt der Zn+Sn-Zusatz die günstigen Eigg. des Cu fast auf. Duralumin zeigt bei +20 u. -253° gleich gute Eigg. — Wo in fl. Luft die Dehnbarkeit gegenüber gewöhnlicher Temp. verbessert oder ungeändert war, war die Querschnittsverringerung kleiner geworden; das gilt fast ausnahmslos auch bei -253°. — 7 von 44 Metallen zeigen bei -253° eine geringere Festigkeit als bei gewöhnlicher Temp. (in fl. Luft nur 5 von 129 Proben!). Bei den anderen ist der Anstieg der Festigkeit zwischen -182 u. -253° meist nicht bedeutend. — Die Härte ist nur bei einem Stahl mit 31,4% Ni u. 0,70% C auf die Dauer erhöht; in allen anderen Fällen ist der Härtezuwachs nur vorübergehend, so daß man schließen kann, daß keinerlei Umwandlung unterhalb -182° auftritt. Eine Änderung der Mikrostruktur tritt nur bei jenem Ni-C-Stahl auf (Austenit bei gewöhnlicher Temp.; Martensit nach dem Eintauchen in fl. H<sub>2</sub>). — Der Einfluß der Zusätze zum Fe wird systemat. dargestellt. Raum- u. Flächenzentrierung kann zur Erklärung der verschiedenen Festigkeitsänderungen mit der Temp. nicht herangezogen werden: das raumzentrierte Fe u. der flächenzentrierte Mn-Stahl werden bei -253° brüchig, flächenzentrierte Metalle wie Ni, Cu, Al nicht. 0,1—0,3% C-Zusatz verhindern schon das Brüchigwerden, falls die Temp. nicht zu niedrig ist, größerer C-Zusatz schadet wieder. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. 232. 297—332. 6/12. 1933.)

W. A. ROTH.

**Adolf Wallichs und Rudolf Frank**, *Einfluß der Schnittbedingungen beim Schlichten auf das Oberflächenaussehen*. Es wurden untersucht der Einfluß der Schnittgeschwindigkeit usw., sowie der Kühlung mit verschiedenen Mitteln auf die Höhe der Aufbauschneide u. damit auf die Oberflächenrauheit, ferner die Zusammenhänge zwischen der krit. Schnittgeschwindigkeit (rauhe Oberfläche) u. der Zugfestigkeit des Werkstückes u. zwischen Drehgeschwindigkeit u. Schnittdruck. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 417—22. Jan. 1934. Aachen u. Hilden. T. H. Aachen. D.-Ing.-Diss. R. FRANK.)

HJ. v. SCHWARZE.

**G. Hénon**, *Einige praktische Anwendungen von Sandprüfmethoden*. An Hand einer Reihe prakt. Beispiele werden die verschiedensten Sandprüfungsmethoden einer Kritik bzgl. Genauigkeit der Ergebnisse u. Anwendbarkeit unterzogen. (Bull. Ass. techn. Fonderie 7. 506—13. Dez. 1933. Fonderie des Hauts-Fourneaux de Saulues.)

HJ. v. SCHWARZE.

**Leon C. Bibber**, *Metall-Lichtbogen, Schweißen von galvanisiertem (verzinktem) Stahl*. Auf Grund durchgeführter Schweißverss. mit verzinktem Stahl u. nachfolgender Korrosionsverss. (Salzsprühmethode) u. Festigkeitsverss. kommt der Vf. zu dem Schluß, daß n. Schweißen auf der einen Seite den Überzug, auf der anderen Seite nicht verbrennt, wenn die Probe genügend dick ist. Das Abbrennen verursacht keine starke Verminderung der Korrosionsfestigkeit. Nur eine ganz schmale Zone wird beeinflusst, u. im Schmelzfluß gewesenes Zink hat keinen nachteiligen Einfluß auf die Korrosionsfestigkeit. Elektroden mit Überzügen verursachen nur geringfügig stärkeres Abbrennen, die Korrosionsfestigkeit wird nicht beeinflusst. Doppeltes Schweißen hat nur geringen Einfluß, lediglich die Festigkeit ist relativ etwas höher als bei einfacher Schweißung. Größere Schweißungen werden jedoch stärker korrodiert. Allgemein ist der Einfluß des Schweißens auf den Überzug durchaus zu vernachlässigen, jedoch ist sehr wesentlich der Schutz der Gesundheit der Schweißer (Zinkdämpfe). (J. Amer. Weld. Soc. 12. Nr. 12. 4—9. Dez. 1933. Washington [D. C.], Bureau of Construction and Repair, Navy Department.)

HJ. v. SCHWARZE.

**Erich Siebel und Max Pfender**, *Formänderungen und Eigenspannungen von Schweißverbindungen*. Der zur Messung der Spannungen in Schweißverb. von der

Materialprüfungsanstalt Stuttgart entwickelte Setzdehnungsmesser (Meßgenauigkeit  $\pm \frac{1}{10000}$  mm) wird beschrieben. Die mit diesem Gerät für verschiedene Schweißarten durchgeführten Verss. ergaben, daß bei der elektr. Schmelzschweißung von Flußstahlblechen an der Schweißnaht Spannungen bis nahe an die Streckgrenze des Materials auftraten. Geringere Spannungen treten bei der Gasschmelzschweißung auf. Bei der elektr. Schweißung läuft die Spannung im wesentlichen in Nahrichtung, so daß die Festigkeit der Naht kaum beeinflußt wird, Zusatzbeanspruchungen durch Verwerfung des Werkstückes spielen hier eine bedeutendere Rolle (Ausbesserungsschweißungen). Durch Glühen (für Flußstahl bei Temp. unter 500°) kann die Eigenspannung vermindert werden. Sich überlagernde stat. u. dynam. Beanspruchungen setzen die Eigenspannung herab, so daß die Gesamtbeanspruchung unter der Streckgrenze des Werkstoffes bleibt. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 407—15. Jan. 1934. Stuttgart, Materialprüfungsanst. a. d. Techn. Hochschule.)

HJ. v. SCHWARZE.

**Richard Justh**, *Versteckte Fehlerquellen bei der Metallentfettung*. Ein Mittel — sogenanntes P 3 — verhindert das Anlaufen nach Entfettung infolge der Passivierung. Bei leichtem Anlaufen der Oberfläche ist eine der Galvanisierung vorausgehende Säurebehandlung zweckmäßig. Zu lang andauernde elektrolyt. Entfettung verursacht Sprödigkeit, desgleichen zu hohe Spannungen. Durch Ziehen entstehen oft „porige“ Stellen, die sich beim Polieren mit Spänen u. Fettresten füllen. Entfernung durch Kochen mit P 3 S-Lsg. oder Elektrolyse. (Für Eisen schwefelsaures Entnicklungsbad, für Messing anod. Behandlung in Lsg. von citronensaurem Salz mit Citronensäure.) Dünne Oxydfilme durch Erwärmung beim Polieren entstanden, entfernen durch Säurebehandlung. Bedeutung der Säurebehandlung: Freilegung der Grundmetallstruktur u. dadurch gute Verankerung des Überzuges. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 32. 27—28. 15/1. 1934. Berlin-Steglitz, Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Leipzig.)

HJ. v. SCHWARZE.

**Charles Kasper**, *Die Abscheidung des Chroms aus Lösungen der Chromi- und Chromosalze*. Nach krit. Sichtung der Literatur u. theoret. Erwägungen berichtet Vf. über die Nachprüfung der Angaben anderer Autoren u. über einige neue Verss. — Keines der untersuchten Bäder ist auch nur einigermaßen dem Chromsäurebade gleichwertig. Das hauptsächlichste Hindernis, das der Abscheidung glänzender Überzüge bei hoher Stromausbeute im Wege steht, ist die Schwierigkeit, im Kathodenfilm die H<sup>+</sup>-Konz. gering u. die Cr-Ionenkonz. hoch zu erhalten.

Versuche. 1. Cr-Fluorboratbad: 1,8-m. in Bezug auf Cr<sup>+++</sup>, freie HBF<sub>4</sub> einem p<sub>H</sub>-Wert von 1,3 entsprechend. — Bei 40° u. 20 Amp./qdm werden glänzende, weiße Cr-Überzüge erhalten. Die Stromausbeute ist nur 3%, der Arbeitsbereich sehr eng. Dieses Bad ist, wie alle Cr<sup>+++</sup>-Bäder, äußerst empfindlich gegen Schwermetalle von der Art des Cu. — 2. K-Cr-Sulfatbad: 100 g/l KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O, 300 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, glänzende Ndd. bei 30° u. 9 Amp./qdm, sehr enger Abscheidungsbereich. Abweichungen in der Größe von 5% von der optimalen Stromdichte haben Mattwerden des Nd. zur Folge. — Die Bäder mit Cr<sup>+++</sup>-Lsgg. verhalten sich ganz ähnlich wie die mit Cr<sup>+++</sup>-Salzen. — Die Verss. von YNTEMA (C. 1932. II. 3367) mit Citratkomplexen würden wiederholt. Die besten Ndd. waren glänzend, aber dunkel, die Ausbeuten weniger als 1%. (Bur. Standards J. Res. 11. 515—26. Okt. 1933.)

KUTZELNIGG.

**Werner Frölich**, *Die Vercadmiumierung von Eisen- und Stahlteilen*. Cd bedeckt sich mit einer Oxydhaut, die, wenn sie auch schlecht haftet, das Metall in trockener Atmosphäre vor weiterer Oxydation schützt. In feuchter Außenatmosphäre dagegen hält sich das Cd schlechter als das Zn. Entsprechend der geringeren Potentialdifferenz Cd-Fe gegenüber Zn-Fe ist die anod. Schutzwrkg. des Cd nicht so groß wie die des Zn, doch genügt sie, wenn die Porosität des Nd nicht zu groß ist. — Frische Cd-Bäder geben manchmal poröse Überzüge, weshalb frischer Lsg. immer etwas alter Elektrolyt zugefügt werden soll. Sind die vercadmeten Bleche gegen Regen geschützt, so genügt eine Schichtstärke von 0,005 mm, unter ungünstigsten Bedingungen eine solche von 0,01 mm, um die Bleche jahrelang vor Korrosion zu schützen. — Die Feuervercadmung ist aus verschiedenen Gründen nicht zu empfehlen. (Metallbörse 23. 1437—38. 1470—71. 18/11. 1933.)

KUTZELNIGG.

**Werner Frölich**, *Die galvanische Vercadmiumierung von Eisen- und Stahlteilen*. (Vgl. vorst. Ref.) Übliche Zus. der Cd-Elektrolyten: 40—85 g/l Na-Cd-Cyanid, 40 bis 80 g/l NaCN, 20—40 g/l NaOH, 35—70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Der NaCN-Zusatz hat den Zweck, die anod. Polarisation hintanzuhalten. Auf 1 Mol. NaCd(CN)<sub>2</sub> kommen etwa 3—4 Moll. NaCN. Das NaOH soll die durch NaCN verminderte kathod. Stromdichte

ausgleichen. Zu niedere Gehh. erzeugen brüchige Plattierungen. Die Ursache der günstigen Wrkg. des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist noch nicht geklärt. — Durch Zusatz von  $\text{NiSO}_4$  (1 bis 1,5 g/l) werden die Vercadmungen geschmeidig u. glänzend, anscheinend auch korrosionsbeständiger. Auch  $\text{NiSO}_4$ -Geh. unterhalb 0,3 g/l sind schon wirksam, ohne daß das Ni in den Überzug eintritt. — Als organ. Zusätze kommen Türkischrotöl u. Gulak (etwa 12 g/l) in Betracht. Spannung 4—6 V, Stromdichte 3—3,5 Amp./qdm. Verhältnis zwischen Anoden- u. Kathodenfläche 1,5 : 1. Für Lebensmittelbehälter sind Cd-Überzüge nicht zu verwenden. (Metallbörse 23. 1537—38. 2/12. 1933.) KUTZ.

**E. Azzarello, A. Accardo und A. Scalzi**, *Die chemischen Forschungen über die Verzinkung und Schnellmethoden zur Bestimmung des Zinks im verzinkten Eisen*. Es werden die Eigg. der nach den verschiedenen Verzinkungsmethoden erhaltenen Zn-Überzüge besprochen u. die Methoden zu deren Unters. krit. diskutiert. Für die Best. des gesamten Zn wird die Behandlung einer Probe mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von  $\text{MgSO}_4$ -Lsg., Messung der  $\text{H}_2$ -Entw. u. Abzug des aus Fe stammenden  $\text{H}_2$  auf Grund der Titration mit  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  empfohlen. Bewährt hat sich ferner folgendes Verf.: Die Hauptmenge des Zn wird mit 100 cem 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lg. gebracht, die Lsg. mit 2 g Weinsäure u. 6 g NaOH versetzt, mit W. auf 200 cem verd. u. mit 0,4 Amp. u. 4 V elektrolysiert, wobei die entzinkte Probe selbst als Anode u. ein Cu-Drahtnetz als Kathode dient; nach Wägung der Kathode wird der Nd. gel. u. mit  $\text{KMnO}_4$  das abzuziehende Fe bestimmt; mit Zn wird auch Pb abgeschieden, das für sich an einer anderen Probe bestimmt wird. (Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4. 629—56. 1933. Rom, Exp.-Inst. f. Verkehrswesen [Eisenbahn-Abt.].) R. K. MÜ.

**Robert J. Snelling**, *Zur Vernickelung von Aluminiumblechteilen*. Für Al-Verzickelung bestehen zwei Grundschwierigkeiten: 1. augenblickliches Anlaufen des Al an der Luft; 2. Entstehung eines Nd. schon beim Eintauchen in die Salzlsg. infolge der Stellung des Al in der elektromotor. Serie. Gegenmittel: zu 1. Reinigung in wasserfreien Lsgg. u. Beizen mit metallhaltigen Beizlsgg. zu 2. Aufrauung der Oberfläche. Es werden dann die verschiedensten Lsgg. u. Verff. für die genannten Zwecke krit. besprochen, insbesondere auch ein Verf., das meist in Amerika angewendet wird u. ein engl. Verf. Jeweils sind genaue Zuss. des Bades, Temp. Stromdichte, Dauer usw. angegeben. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 32. 28—29. 15/1. 1934. Pittsburgh [Pa.].) H. J. v. SCHWARZE.

**Theodor Dusold**, *Der Einfluß der Korrosion auf die Drehschwingungsfestigkeit von Stählen und Nichteisenmetallen*. An Stahl St 37, Cr-Ni-Stahl, Nitrierstahl, S. M. Nickelstahl, Elektro-Cr-Ni-W-Stahl, Reinnickel, Pantol u. einer Reihe Aluminiumproben wurde der Korrosionseinfluß u. der Einfluß des Oberflächendrucks auf die Drehschwingungsfestigkeit ermittelt. Die Wrkg. der Korrosion ist bei jedem Material verschieden. Durch Oberflächendrücken wird die Schwingungsformänderung sämtlicher untersuchter Werkstoffe erhöht. Am größten ist die Wrkg. bei den Werkstoffen, deren Schwingungsfestigkeit durch die Korrosion herabgesetzt wird. Die Oberfläche korrodierter Stäbe ist meist von tausenden von kleinen Haarrissen zerstört. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13. 41—44. 19/1. 1934. Braunschweig, Wöhler-Institut.) H. J. v. SCHWARZE.

**O. Behrens**, *Der Einfluß der Korrosion auf die Biegungsschwingungsfestigkeit von Stählen und Reinnickel*. Untersucht wurden Cr-Ni-Stahl, S.-M.-Ni-Stahl, Cr-Ni-Elektrostahl u. Cr-Ni-W-Elektrostahl mit u. ohne Anwendung des Oberflächendrucks. Eine neue Art der Korrosionsapparatur in Verb. mit der Biegeschwingungsvorr. ist beschrieben. Das Oberflächendrücken ist geeignet zur Steigerung der Schwingungsfestigkeit. Die durch Korrosion hervorgerufene Abnahme ließ sich bei den untersuchten Werkstoffen ganz oder fast ganz durch Oberflächendrücken beseitigen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13. 44—46. 19/1. 1934. Braunschweig, Wöhler-Inst.) v. SCHW.

**Max Schmidt und Otto Jungwirth**, *Warmsprüdigkeit und interkristalline Korrosion austenitischer Chrom-Nickelstähle*. (Vgl. C. 1934. I. 755.) An Cr-Ni-Stählen wird der Einfluß des C-Geh. auf die Warmsprüdigkeit ermittelt u. festgestellt, daß der prozentuale Abfall der Zähigkeit unabhängig vom C-Geh. ist. Warmsprüdigkeit wird bei fast allen austenit. Stählen beobachtet. Ta u. Al vergrößern den Warmsprüdigkeitsbereich. Das verschiedene temperaturabhängige Verh. des Kornes u. der Korngrenzen gibt zur Warmsprüdigkeit Veranlassung. Der Mechanismus des Vorganges ist erläutert. In diesem Zusammenhang wird auch berichtet über den Einfluß der Warmbearbeitung von austenit. Cr-Ni-Stählen. Es wird dann die Vorstellung über das Wesen der interkristallinen Korrosion entwickelt u. auf Grund dessen werden folgende Mittel zur

Verminderung oder Beseitigung erörtert: Verminderung des C-Geh., Erhöhung des Cr-Geh., Bindung des C an Ta, Ti, V u. event. W u. Si, Diffusionsglühung u. Rekrystallisationsglühung. Verminderung des C-Geh. u. Erhöhung des Cr-Geh. haben keine prakt. Bedeutung. Am besten bewährt sich die Verwendung von Zusatzelementen. Die Diffusionsglühung läßt sich betriebsmäßig kaum durchführen, dagegen wohl die Rekrystallisationsglühung. Kaltverformung wirkt schädlich u. kann durch Abschrecken von oberhalb 1000° ausgeglichen werden. (Korros. u. Metallschutz 9. 293—302. Nov. 1933. Versuchsanstalt d. Gußstahlfabrik Kapfenberg der Gebr. BÖHLER & Co., A.-G.) H.J. v. SCHWARZE.

**F. Eisenstecken** und **E. Gerold**, *Neuere Forschungsarbeiten über das Verhalten von Stahlröhren bei starker Beanspruchung durch aggressive Stoffe*. Ergänzende Mitteilungen zu dem in C. 1933. I. 3239 (vgl. auch C. 1933. II. 2050) behandelten Problem der Korrosion von Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme. Es werden kurz Mittel zur Begegnung der Wrkg. vagabundierender Ströme auf alte u. neue Rohrleitungen gegeben. (Gas- u. Wasserfach 76. 934. 30/12. 1933. Dortmund, Forsch.-Inst. d. Vereinigte Stahlwerke A. G.) H.J. v. SCHWARZE.

**Nikolaus Christmann**, *Einfluß von Wasser und Dampf auf Kesselwerkstoffe*. Durch die heute üblichen hohen Kesseldrücke tritt Korrosion durch Speisewasser leichter auf als bisher. Je höher die Temp., desto höher die Korrosionswrkg. Der Geh. an O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub>, die an sich korrosionsbegünstigend wirken, nimmt mit steigender Temp. zu, während die Löslichkeit für Gips geringer wird (Steinabsatz an hoch beheizten Stellen). H<sub>2</sub> aus der Wasserdampfspaltung reduziert das Sulfat zu Sulfiden, die H<sub>2</sub>S abgeben u. korrodierend wirken. Es wird hingewiesen auf Maßnahmen zur Verhütung dieser Schäden: Speisewasserpflege, Wahl legierter Stähle als Kesselbaustoff. (Stahl u. Eisen 53. 1353—57. 28/12. 1933. Düsseldorf.) H.J. v. SCHWARZE.

**H. Hoffman**, *Aluminium in der Brauerei und seine Korrosion*. Im Zusammenhang mit einem Aufsatz von VAN LAER (C. 1934. I. 760) berichtet der Vf. über seine Erfahrungen der Verwendung von Aluminium im prakt. Brauereibetrieb. (Petit J. Brasseur 42. 10—11. 5/1. 1934. Mons-en-Baroeul.) H.J. v. SCHWARZE.

**Wilhelm Franckenstein**, *Zerstörung von Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme in einem Krankenhaus*. Bericht über die Art der Ermittlung der vagabundierenden Ströme u. Beseitigung der Störung. (Gas- u. Wasserfach 76. 934—35. 30/12. 1933. Fürstenwalde, Spree.) H.J. v. SCHWARZE.

**F. Besig**, *Schutz im Erdboden verlegter metallischer Leitungen gegen elektrolytische Korrosion, besonders vagabundierende Erdströme*. Die Mittel zum Schutz von neuen Leitungen durch Erhöhung des Übergangswiderstandes (Schutzüberzüge) werden zusammenfassend erörtert unter Berücksichtigung von möglichen Fehlern beim Verlegen u. Wrkg. der Beschädigung des Überzuges. Als weiteres Schutzmittel ist die Anwendung isolierender Rohrstöße erwähnt. Die verschiedensten Isoliermuffenverbb., Isolierflanschenverbb. usw. werden eingehend beschrieben. Als drittes Mittel kommt der „Ableitungsschutz oder „Drainage“schutz in Frage, wobei der vagabundierende Rohrstrom abgeleitet wird. Verschiedene Möglichkeiten werden erörtert u. prakt. ausgeführte Ableitungsschutzanlagen werden beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 77. 37—42. 20/1. 1934. Berlin-Frohnau.) H.J. v. SCHWARZE.

**Soc. des Produits Houghton**, Frankreich, *Härteverfahren für Metalle*. Man taucht das zu härtende Metall in 2 Fl.: Zuerst in W. u. anschließend in eine Fl. von größerer D. als W., z. B. in KW-stoffe, die bei der Dest. von Goudron entstehen. (F. P. 752 401 vom 17/6. 1932, ausg. 22/9. 1933.) BRAUNS.

**Wolfram & Molybdaen A. G.**, Zürich, *Verfahren zur Herstellung harter Werkzeuge*, dad. gek., daß man ein Hartmetallpulver, bestehend aus wenigstens einem harten Carbide u. wenigstens einem niedriger schmelzenden Metall der Fe-Gruppe auf eine zähe Metallegierung aufpreßt u. das so erhaltene Stück hochsintert. — Bei der Sinter-temp. (1350°) tritt eine so weitgehende Diffusion zwischen der als Träger dienenden zähen Metallegierung u. den Hartmetallbestandteilen ein, daß keine scharfe Trennungsfläche zwischen den beiden mehr erkennbar ist. Hierdurch wird eine hohe Haftfähigkeit des Hartmetallstückes auf dem Träger erreicht. (Schwz. P. 162 520 vom 17/1. 1933, ausg. 1/9. 1933.) GEISZLER.

**Hughes Tool Co.**, Houston, Tex., übert. von: **Gorham W. Woods**, Houston, *Wolframcarbide*. Metall. W wird mit Kohle in einem Tiegel aus Graphit o. dgl. auf elektr. Wege erhitzt. Der Tiegel besitzt unten eine Austrittsöffnung, die zunächst

durch ein durch die Charge geführtes Papierrohr verschlossen ist. Die gepulverte Charge wird vorzugsweise mit einem Stoff gemischt, der ein Zusammenbacken des Gemisches während des Erhitzens bewirkt. Das während des Erhitzens verbrennende Papierrohr hinterläßt in der Charge einen Kanal, durch den die entstehenden Gase entweichen können. Durch die Gase mitgerissenes pulverförmiges W wird abgeschieden. Sobald die Charge zu schmelzen beginnt, tropft sie allmählich durch die untere Tiegelöffnung in ein darunter befindliches Ölbad. Das Öl ist in ein bogenförmiges Rohrstück eingefüllt u. wird mit Hilfe einer Pumpe zum Zirkulieren gebracht. Das Carbid wird auf diese Weise schnell abgekühlt u. sammelt sich in Form kleiner Stücke am Boden des Rohres. Die größte Härte u. Widerstandsfähigkeit wird bei einem C-Geh. des Carbids von 3,5—4% erreicht. (A. P. 1 932 499 vom 9/1. 1932, ausg. 31/10. 1933.) DREWS.

**Haynes Stellite Co., V. St. A., Aufschweißen von gepulvertem Wolframcarbid oder ähnlichen harten Werkstoffen auf Metallkörper,** z. B. Gesteinsbohrer. In eine längliche Form aus hitzebeständigem Werkstoff, z. B. Graphit, wird ein flacher Stab aus Stahl, z. B. Chromstahl, gelegt u. mit dem Wolframcarbidpulver u. einem Bindemittel bedeckt, das unterhalb des F. des Stahles schm. Als Bindemittel kann z. B. eine feinkörnige Mischung aus 20% Stahl, 60% Mn, 10% Ferrisilicium, 5% Borax, Rest Ätzkalk dienen. Hierauf wird die Form in nicht oxydierender Atmosphäre auf 1260—1370° erhitzt. Dabei schm. das Bindemittel u. verbindet die Wolframcarbidteilchen fest mit dem Stahlstab. Der so vorbereitete Stab wird dann mit dem Stahl nach oben auf das zu überziehende Werkstück, vorzugsweise mittels Gasflamme, aufgeschweißt. Das Wolframcarbid erleidet bei der Schweißung keine Veränderung. (F. P. 754 941 vom 28/4. 1933, ausg. 16/11. 1933. A. Prior. 22/9. 1932.) GEISZLER.

**Heinz Otto Hohl, Wien, Verfahren zur Verhinderung von Explosionen beim Schweißen und ähnlichen Arbeiten** an eisernen u. anderen Metallbehältern, die mit Fl. gefüllt waren, deren Dämpfe mit Luft explosible Gasgemenge bilden, durch Ersatz der Luft durch CO<sub>2</sub>, dad. gek., daß die CO<sub>2</sub> aus auf das Vol. des zu sichernden Behälters dosierten Mengen eines Carbonats bzw. Bicarbonats mit Hilfe einer Säure entwickelt wird. — Gegenüber der Entnahme der CO<sub>2</sub> aus einer Flasche ist der Arbeiter der Schwierigkeit enthoben, festzustellen zu müssen, wann der Behälter mit CO<sub>2</sub> gefüllt ist. (Oe. P. 135 340 vom 5/12. 1932, ausg. 10/11. 1933.) GEISZLER.

**Goodyear-Zeppelin Corp., Akron, Ohio, übert. von Wolfgang B. Klemperer, Akron, Schweißen von Gegenständen aus Duralumin** oder anderen vergütbaren Aluminiumlegierungen. Zwischen die zu verbindenden Flächen der Gegenstände wird Reinaluminium gelegt u. dann die Verb. durch Widerstandsschweißung, vorzugsweise Punktschweißung hergestellt. Nur einige wenige Stellen der Verb. werden auf diese Weise ausgeglüht u. in ihren mechan. Eigg. verschlechtert. (A. P. 1 934 673 vom 11/3. 1931, ausg. 7/11. 1933.) GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Metallbeizmittel.** (Hierzu vgl. F. P. 741086; C. 1933. I. 3242.) Nachzutragen ist, daß auch *Thianthrendisulfoxyd* verwendbar ist. (Oe. P. 135 674 vom 17/10. 1932, ausg. 25/11. 1933.) BRAUNS.

**Dura Co., übert. von Stanley C. Moore und Frank E. Bowker, Toledo, V. St. A., Verfahren zur Herstellung säurefester, korrosionsbeständiger, elastischer Überzüge auf Gegenständen aus Eisen oder dessen Legierungen.** Es werden zu diesem Zwecke mehrere dünne Metallschichten elektrolyt. nacheinander auf das gereinigte Fe aufgebracht. Als erste Schicht kommt vorwiegend eine Cd-Schicht, als letzte eine Cr-Schicht. Beispiele der Reihenfolge der Metallschichten: Cd von 0,0001 inch, Ni 0,00005; Cu 0,00005; Ni 0,0002; Cr 0,00005. Andere Schichtenfolge: Zn—Ni—Cu—Ni—Cr usw. Zus. der einzelnen Bäder für die Elektrolyse 1. für Cd: 6 oz CdO; 16 oz NaCN; 6 oz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12 H<sub>2</sub>O; 0,2 oz NiSO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O pro Gallone Badfl. — 2. für Ni: 10—24 oz NiSO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O; 16—24 oz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 oz NaCl u. 2 oz H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> usw. (A. P. 1 931 704 vom 7/3. 1931, ausg. 24/10. 1933.) BRAUNS.

**James H. Gravell, V. St. A., Verfahren zum Reinigen von Metallflächen.** Die Menge des Absorptionsmittels in der Reinigungspaste soll so gewählt werden, daß der auf das Metall aufzubringende Überzug aus dieser Paste nach dem Trocknen mehr oder weniger schuppig ist. Dies hängt insbesondere von dem Mengenverhältnis zwischen absorbierendem Stoff, z. B. Ton, Kieselgur usw. u. Säure, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, usw. u. den Salzen, z. B. Eisenphosphat ab. Beispiel für eine Reinigungspaste: 32 g Ferriphosphat, 45 ccm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (75%/lg.), 250 g W., 200 g Absorptionspulver (wie Fullererde, Ton, Kaolin), 250 ccm A. (96%/lg.). (Oe. P. 135 650 vom 30/9. 1929, ausg. 25/11. 1933.) BRAUNS.

**Carl Wallmann und Wilhelm Rädeler**, Mülheim-Ruhr, *Verfahren zum Verzinken* mit Hilfe schmelzfl. Zinkbäder, die einen Zusatz eines oder mehrerer anderer Metalle enthalten, dad. gek., daß dem Zn-Bad Cr in einer der Löslichkeit der jeweiligen Zinklegierung für Cr entsprechenden Menge zugesetzt wird. — Der Zusatz von Cr hält sich in den Grenzen von 0,005—1%. Der Zn-Überzug wird dadurch ganz wesentlich verbessert. (D. R. P. 587 166 Kl. 48b vom 6/9. 1931, ausg. 30/10. 1933.) BRAUNS.

**Forges de Strasbourg (Soc. An.)**, Frankreich, *Feuerverzinkungskessel*. In dem äußeren Zwischenraum des doppelwandig ausgebildeten Kessels befindet sich fl. Pb oder ein anderes Metall von niedrigerem F. Örtliche Überhitzungen des Kessels u. damit ein Angriff des Zn auf diese Stellen sollen vermieden werden. Außerdem bietet die Einrichtung den Vorteil, daß der innere Kessel leicht auswechselbar ist. Man kann auch ein ringförmiges Blech auf den Boden eines einfachen Kessels aufschweißen u. den Raum zwischen Ring u. Kesselwand mit Pb ausfüllen. (F. P. 726 993 vom 27/11. 1931, ausg. 10/6. 1932.) GEISZLER.

**Josef Janko**, Prag, *Verfahren und Vorrichtung zum Verzinnen von Metallgegenständen* durch Sudverzinnung, 1. dad. gek., daß eine in einem Behälter befindliche, Sn auflösende Fl. durch Kochen oder mechan. Antrieb in Bewegung versetzt u. durch Anordnung von Leitwänden zum wiederholten Umlauf über eine oder mehrere Zinnlagen u. die zu verzinnenden Gegenstände gebracht wird. — 2. Vorr. — Als Sn auflösende Fl. eignet sich eine Lsg. von 7 kg Soda in 100 l W., die über 3 kg Zinnspäne umläuft. Eine zweckentsprechende Vorr. wird eingehend beschrieben. (D. R. P. 589 933 Kl. 48b vom 11/9. 1931, ausg. 18/12. 1933.) BRAUNS.

**Oscar Bornhauser**, Frankreich, *Verfahren zum Aufbringen anderer Metallschichten auf Aluminium durch Galvanisieren*. Die auf allen Al-Flächen sich bildende Oxydschicht verhindert das Galvanisieren. Sie wird daher vorher beseitigt durch Bldg. von  $\text{AlH}_3$  nach folgender Rk.  $2\text{Al} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlH}_3$ . Zu diesem Zwecke wird der Al-Gegenstand auf 100° erhitzt u. beispielsweise mit verd. HCl bestäubt oder in ein Bad mit bas.  $\text{AlCl}_3$  getaucht oder bei 100° mit feuchtem HCl-Gas behandelt. Die Al-Oberfläche überzieht sich mit einer schwarzen Schicht von  $\text{AlH}_3$  u. kann jetzt galvanisiert werden. (F. P. 753 672 vom 29/7. 1932, ausg. 21/10. 1933.) BRAUNS.

**Vereinigte Leichtmetallwerke G. m. b. H.**, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von plattierten Aluminiumlegierungen*, 1. dad. gek., daß zwischen Kernmetall u. Auflage eine verstärkte Aluminiumoxydzwischen-schicht angeordnet wird. — 2. daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht zwischen 2 oder mehreren Lagen von Rein-Al-Blechen angeordnet wird, die als Auflage plattiert werden. — Die Zwischen-schicht hat die Aufgabe, die Diffusion des Kernmetalls in die Außenschicht aus Rein-aluminium beim Plattieren zu verhindern. (D. R. P. 589 415 Kl. 48b vom 25/12. 1930, ausg. 8/12. 1933.) BRAUNS.

**Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges.**, Lautawerk, *Behandeln von Oxyd-überzügen auf Aluminium*. Die mit solchen Überzügen versehenen Al-Gegenstände werden in Lacke aus Leinöl, Celluloseestern oder Bakelit oder Mischungen solcher getaucht u. bei 110—200°  $\frac{1}{4}$ —5 Stdn. getrocknet. Die Gegenstände können dann mit Soda gewaschen werden u. sind elastischer. (E. P. 400 154 vom 11/1. 1932, Auszug veröff. 16/11. 1933.) BRAUNS.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Verfahren zum Färben von Aluminiumoxydbelägen*. Die Oxydschichten werden bekanntlich dadurch erzeugt, daß Al als Anode in einem Säurebad, z. B. Chromsäure, Citronensäure, Oxalsäure usw. geschaltet wird. Diese Säure läßt sich aus der Oxydschicht schlecht auswaschen u. stört beim Färben. Es wird daher der 1%/g. Farbflotte 5% Erdalkali-carbonat, z. B.  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt. (A. P. 1 929 486 vom 15/9. 1931, ausg. 10/10. 1933.) BRAUNS.

**American Smelting & Refining Co.**, übert. von: **Roscoe Teats und Rudolph Leonard Hasche**, V. St. A., *Abscheiden von Cadmiumüberzügen auf elektrolytischem Wege an der Kathode*. Es hat sich gezeigt, daß beim Abscheiden von Cd aus schwefel-sauren  $\text{CdSO}_4$ -Lsgg. Gase entweichen, die den Arbeitern sehr unangenehm sind. Zur Abhilfe wird dem Elektrolyten ein schaumbildendes Kolloid, z. B. Saponin, zugesetzt, das auf der Badoberfläche eine Schaumschicht erzeugt. Es genügt 1 lb Saponin für 3000 Gallonen Elektrolyt. Es können auch Stärke, Casein, Caramel oder Schellack zugesetzt werden. (A. P. 1 931 854 vom 3/12. 1928, ausg. 24/10. 1933.) BRAUNS.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pennsylvania, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloom-field, und **William C. Lillienstahl**, Montclair, V. St. A., *Tantalüberzüge auf Fe, Ni,*

Mo usw. Eine Mischung von 300 g KCl, 120 g KF, 100 g K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> u. 25 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird bei 700—750° im Graphittiegel geschmolzen u. elektrolysiert. Das zu überziehende Metall bleibt bis zur Bldg. des Überzuges in der Schmelze. Zweckmäßig wird es vorher gereinigt. Die Stromdichten pro qcm für die verschiedenen Kernmetalle sind angegeben. (A. P. 1933 319 vom 26/7. 1930, ausg. 31/10. 1933.) BRAUNS.

Josef Zavadil, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen von Rohren mit metall. oder bituminösen Überzügen bestimmter Stärke*. Das Ausgangsmaterial wird in festem Zustande unmittelbar an die Rohrwandung gebracht, dann verflüssigt u. mit Hilfe einer Kühlvorr. zum Erhärten gebracht sowie geglättet. Alle schnell erhärtenden u. sich mit dem Rohrmaterial gut verbindenden Stoffe können verwendet werden, z. B. für Fe- oder Cu-Rohre, Pb, Sb, Sn. (Oe. P. 135 889 vom 2/5. 1932, ausg. 11/12. 1933.) BRAUNS.

Michele Cammisa, *Lavorazione dei metalli a caldo e a freddo*. Milano: A. Vallardi 1933. (161 S.) 16<sup>o</sup>. L. 3.

[russ.] K. Mayer, *Die Zinkschmelze vom Standpunkt der Chemie u. der Thermodynamik*. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1933. (104 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] A. Nobl, *Die Bessemerstahlproduktion*. 3. Aufl. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Gosmetallurgisdat 1933. (II, 221 S.) Rbl. 3.25.

[russ.] W. A. Shdanow und W. L. Zegelski, *Die elektr. Bogenschweißung mit metall. Elektroden*. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1933. (II, 158 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] A. E. Wol, *Zink und seine Legierungen*. Die Eigg. des Zinks, seine techn. Verwendung u. Normierung. Leningrad-Moskau: Standartisatija i rationalisatija 1933. (260, 104 S.) 6 Rbl.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

S. M. Neale und W. A. Stringfellow, *Die Absorption von substantiven Farbstoffen durch Cellulose*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 1253 ref. Arbeit. (J. Text. Inst. 24. Proc. 145—49. Juli 1933.) SCHÖN.

C. L. Bird, *Die lösende Wirkung von Trichloräthylen auf Farbstoffe*. Celluloseacetatseide, die mit dispergierten Farbstoffen gefärbt ist, mit Küpenfarbstoffen gefärbte Baumwolle, Seide u. Viscoseseide sowie mit unl. Azofarbstoffen gefärbte Baumwolle bluten in k. Trichloräthylen aus. Mit dispergierten Farbstoffen gefärbte Acetatseide gibt bei genügend langer Einw. oder bei erhöhter Temp. den Farbstoff vollständig an Trichloräthylen ab. Küpenfarbstoffe u. unl. Azofarbstoffe werden innerhalb weniger Minuten von Trichloräthylen aufgenommen, der Vorgang entspricht dem Seifen der Färbungen, da nur der oberflächlich fixierte Farbstoff entfernt wird u. eine nochmalige Behandlung mit Trichloräthylen keinen weiteren Farbstoff aufnimmt. (J. Soc. Dyers Colourists 49. 379—80. 1933.) SÜVERN.

G. Martin, *Die modernen Bestrebungen in der Industrie der Färberei und des Druckes*. Vortrag über die Chemie u. Anwendung neuer Azo- u. Küpenfarbstoffe. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 1001—15. Okt. 1933.) SCHÖN.

—, *50 Jahre Färberei- und Appreturschule zu Krefeld*. (Melliands Textilber. 15. 17—18. Jan. 1934.) SÜVERN.

R. Hünlich, *Bleichen und Färben von Wollstra*. Die Erzielung von Unifärbungen u. von Färbungen: Vistra gefärbt, Wolle möglichst ungefärbt sowie: Wolle gefärbt, Vistra bleibt nahezu weiß, ist beschrieben. Muster. (Z. ges. Textilind. 37. 24—27. 37—38. Jan. 1934.) SÜVERN.

W. Weltzien und K. Schulze, *Das färberische Verhalten von Matt- und Tiefmattkunstseiden*. Erörterungen über das Zustandekommen des Mattglanzes durch Luftbläschen, Ölteilchen oder Pigmente. Ölmattierte Viscoseseide ergab bei substantiver Färbung erhöhte, bei bas. erniedrigte Farbstoffaufnahme, pigmentmattierte in beiden Fällen nur geringe Veränderung. Pigmentmattierte Acetatseide zeigte für bas. Farbstoffe keine nennenswerte Veränderung, Cellitonechtfarbstoffe wurden deutlich stärker als von glänzender aufgenommen. Schwarzfärbungen auf Acetatseide mit verschiedenen Cellitonechtfarbstoffen an 6 verschiedenen Titern zeigten verschiedenes Verh. der Titer u. starken Wechsel der Färbungen. Bei Verss., Schwarz-Weißeffekte auf Acetatmatt-Viscoseseide zu erzielen, ergaben sich nur wenig brauchbare Farbstoffe, die besten Ergebnisse lieferte der Typ 8000. (Mh. Seide Kunstseide 38. 455—59. 509—12. 1933. Krefeld.) SÜVERN.

Hans Engel, *Die Direktechtfärberei*. Die Chlorantlichtfarbstoffe, ihre Anwendung u. ihre Eigg. (Z. ges. Textilind. 37. 51—53. 17/1. 1934.) FRIEDEMANN.

—, *Das Färben von „Echtschwarz“ auf Geweben aus Wolle und Baumwolle.* Fünf Rezepte: 1. Vorfärben der Baumwolle mit *Anilinschwarz*, Nachdecken der Wolle mit *Eriochromschwarz T*, *Omegachromschwarz STV* oder *Chromechswarz PWRL*. 2. Die Baumwolle wird tanniert u. mit Ferrisulfat u. Bichromat behandelt; die Wolle wird mit Bichromat gebeizt u. mit *Hämatin* gefärbt. 3. Man färbt die Wolle mit *Omega-schwarz* oder *Eriochromschwarz T* vor, chromiert nach, behandelt die Baumwolle mit *Sumach* oder *Myrobalan* u. färbt mit *Eisenpyrolignit*. 4. Die Wolle wird mit *Hämatin kryst. NO*,  $\text{FeSO}_4$  u.  $\text{CuSO}_4$  gefärbt u. die Baumwolle mit *Direktschwarz BH* gedeckt. 5. Man färbt die Baumwolle mit einem guten Diazoschwarz unter Zusatz eines Netzmittels, wie *Octanol LT* u. die Wolle mit *Omegachromschwarz S* oder *Eriochromschwarz TS*. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 835—39. Nov. 1933.) FRIEDE.

—, *Anwendung des Harnstoffs bei Druckfarben.* Durch Zugabe von Harnstoff zu Druckfarben für Wolle, Seide u. Acetatseide erhält man vollere, reib- u. waschere Feärbungen, die Ätzen werden schärfer u. klarer. 9 Beispiele. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 941. Nov. 1933.)

FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe.* *Eriochromschwarz B* der J. R. GEIGY A.-G. (GEIGY COMPANY INC.) färbt blauer u. klarer als die ältere R-Marke, egalisiert u. ist licht- u. schweiß- u. gut wasch-, W.- u. seewasserecht. Wolle in allen Formen der Verarbeitung, Filze u. Strumpfgarne werden gefärbt, auch Naturseide, auch für Lacke u. Papierfärbung ist es brauchbar. Baumwolle u. Kunstseideeffekte bleiben weiß. — Zum Färben zimmerschwerer Seide bringt die GENERAL DYESTUFF CORPORATION *Sulfonmarineblau 2 BN* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. in den Handel, die rotstichigen Färbungen sind sehr gut wasch- u. können mit Rongalit rein weiß geätzt werden. *Fastusolbraun LBRL* der Firma färbt Baumwolle, Kunstseide u. reine Seide tief braun, die Färbungen sind sehr gut lichtecht u. außerordentlich echt gegen h. Pressen. Streifig färbende Kunstseide wird gleichmäßig gefärbt, Acetatseide nur schwach. Durch Rongalit C sind die Färbungen ätzbar. *Algosolgrün 1B Paste* ist ein wasserlöslicher Farbstoff für Baumwolle oder Kunstseide u. gibt leuchtende Töne von ausgezeichneter Echtheit. Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscose werden in gleichem Ton gefärbt. Neue Plurafilfarbstoffe sind *Plurafilmarineblau B*, *-gelb RA*, *-orange RA*, *-rot BA* u. *-grün 3 BA*. *Wollechtblau GLA* u. *BLA* der Firma geben auf Wolle u. Seide sehr licht-, wasch- u. seewasserechte Töne, Nachchromieren erhöht die Echtheit, auch gegen Walke, ohne den Ton wesentlich zu ändern. Neue Cellitonfarbstoffe sind *Cellitongelb 3GN Pulver* u. *-echtmarineblau GTN Pulver*. — Ein neutral färbender Farbstoff der NATIONAL ANILINE AND CHEMICAL CO. INC. ist *National Walkegelb 3 G*, die Färbungen sind gut walk-, carbonisier- u. säureecht u. sehr gut licht-, wasser-, wasch-, schweiß-, seewasser-, S- u. reibeicht u. echt gegen h. Pressen. (Text. Colorist 55. 776—77. 1933.)

SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe.* Ein neuer Wollfarbstoff der Palatinechtfarbenreihe der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist *Palatinechtorange RN*, es gibt reine rotstichige Orangetöne von guter Licht-, Wasch-, Bügel-, Alkali-, Carbonisier- u. Dekaturechtheit u. kommt in erster Linie als Nuancierfarbstoff für die Stückfärberei fabrikations- u. tragechter Herren- u. Damenstoffe in Betracht, ferner für Wirk- u. Teppichgarne, nicht für Webgarne u. Walkartikel. Auch für Seide sowie den Direktdruck auf Wolle u. Seide ist der Farbstoff brauchbar. Das gleiche Anwendungsgebiet findet *Palatinechtgelb EL*, gute Wasch- u. Walkechtheit machen es auch für Artikel geeignet, die eine n. Flanell- oder Kammgarnwalke aushalten. Die Färbungen sind sehr gut seewasserecht. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 557. 1933.)

SÜVERN.

E. Herzog, *Farbe und Konstitution der Azofarbstoffe.* Vortrag. (Melliands Textilber. 14. 591—93. Dez. 1933.)

SCHÖN.

Hermann Eichler, *Ein Vorschlag zur Nomenklatur der Azofarbstoffe.* Die Bestandteile des Farbstoffes werden allein auf Grund ihrer Funktion beim Kupplungsvorgang in eine Diazokomponente, die als Diazoniumverb. kuppelt, u. in eine Azokomponente, mit der die Diazokomponente kuppelt, geschieden. Jede Komponente kann in gleicher Weise aus Azo- u. Diazokomponenten zusammengesetzt sein. Die Bezeichnungen gelten daher nur für eine bestimmte Phase der Herst. Die Anzahl der vorhandenen Azogruppen wird durch besondere Zeichen angezeigt: für Monoazofarbstoffe *B*, für Disazofarbstoffe *Z*, für Trisazofarbstoffe *T*, für Tetrakisazofarbstoffe *V*. Rechts vom Zeichen steht die Diazo-, links die Azokomponente der jeweiligen Aufbauphase. Die Kupplungsstelle der Azokomponente wird durch die entsprechenden Zahlenexponenten gekennzeichnet, deren Reihenfolge evtl. zugleich die Aufeinanderfolge zweier Kupp-

lungen angeben würde. Bei saurer Kupplung kann *s*, bei alkal. *a*, bei neutraler *n* als Exponent gesetzt werden. Enthält eine zusammengesetzte Diazokomponente 2 oder mehr primäre Aminogruppen, so wird über den die kuppelnde Diazoniumgruppe enthaltenden Bestandteil ein *D* gesetzt. Beispiele: *Chrysoidin*: 1,3-Phenylendiamin<sup>4</sup> *E* Anilin. *Diamingrün B*: Phenol<sup>a</sup> *D* H-Säure<sup>a</sup> *E* p-Nitranilin *Z* Benzidin<sup>D</sup>. (Chemiker-Ztg. 57. 1011. 23/12. 1933.) MAURACH.

**M. S. Wasserman, S. S. Wasserman und L. G. Dilbek**, *Verwendung der Abfälle zur Gewinnung von elementarem Schwefel und Schwefelfarbstoffen*. Elementarer S läßt sich durch Zusatz stöchiometr. Mengen Sulfid u. Na<sub>2</sub>S zu verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in guter Ausbeute erhalten:  $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Zur Vermeidung des Rk.-Verlaufs  $\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist starke Acidität der Lsg. notwendig u. Durchführung der Umsetzung in der Kälte. — Zur Herst. von Schwefelschwarz, unter Anwendung der nach Phenolnitrierung verbleibenden Säure wurde folgendermaßen verfahren: In 102 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden allmählich 200 cem einer Lsg., enthaltend 25,42 g 60%ig. Na<sub>2</sub>S u. 21,84 g 60%ig. Sulfits (Rückstände der Phenolfabrikation) eingetragen u. zur schwach sauren M. 15,5 cem 60%ig. Na<sub>2</sub>S in 75 cem W. zugesetzt u. bis zur Lsg. des ausgeschiedenen S erhitzt. In die erhaltene Polysulfidlg. wurde in Portionen eine h. Lsg. von 13,6 g Dinitrophenolat in 5%ig. NaOH eingetragen u. das Gemisch 25 Stdn. gekocht. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 66—67. 1933.) SCHÖNFELD.

**U. R. Evans und S. C. Britton**, *Das wissenschaftliche Studium des Schutzanstrichs*. Die Wirksamkeit eines Schutzanstrichs hängt ebenso von der chem. Verhinderung des Korrosionsprozesses als von dem rein mechan. Ausschluß korrodierender Einflüsse ab. Nur wenige Farben sind wasserfest, so daß die bei Bewitterung eintretende Unterrostung den Deckanstrich abstoßen kann, wenn nicht der unterste Anstrich antikorrosiv wirkt. Die gegen Rostbldg. widerstandsfähigen Eisensorten brauchen nicht gleichzeitig auch im gestrichenen Zustande das beste Verh. zu zeigen. Das Verh. gestrichener Metalle bei Bewitterung hängt ab von dem Metall, den Stoffen zwischen Metall u. Anstrich (Walzhaut, Rost, Wasser, Salz), der Farbe u. deren Geh. an Pigment, Öl, Verdünner u. Trockner sowie von der Atmosphäre. Der Einschluß von Salzen bewirkt raschen Anstrichzerfall. Anstrich bei trockener Witterung erfordert wenig Trockenstoff, bei feuchter Witterung hingegen reichliche Sikkativierung. Die beste Anstrichkombination besteht aus einem chem. inhibierenden Pigment (Bleimennige) im Grundanstrich u. einer mechan. günstigen Farbe (Eisenoxyd) im Deckanstrich. Die Schutzwirkg. von Eisenoxyd nimmt mit steigendem Verdünnergeh. ständig ab, während die von Bleimennige davon so lange wenig beeinflusst wird, bis der Punkt erreicht ist, wo im Anstrich pigmentfreie Stellen entstehen. Daraus geht hervor, daß Bleimennige eine chem., Eisenoxyd hingegen eine rein mechan. Schutzwirkg. ausübt. (Canad. Chem. Metallurgy 17. 180—83. 187. Sept. 1933.) SCHEIFELE.

**R. I. Kellam**, *Einfluß von Holzöl und Fischöl in Außenanstrichfarben*. Untersucht wurde der Einfluß steigender Mengen von polymerisiertem Holzöl sowie polymerisiertem u. geblasenem Sardellenöl (pilchard oil) in Weißfarben mit Bleiweiß, Zinkoxyd u. Lithopone, wobei die Farben in dreifachem Auftrag auf Kiefernholztafeln bewittert wurden. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BROCKLESBY u. DENSTEDT [Biol. Bl. Canad. Fisheries Exp. Stat., Rep. Nr. 37 (1933)] wurde festgestellt: 1. Zusatz größerer Mengen Fischöl zu Leinöl ergibt elastischere, etwas langsamere trocknende Filme. 2. Fischöhhaltige Farben neigen zum Blauanlaufen (Ausscheidung von Fettsäurekrystallen?). 3. Bleiweiß beschleunigt die Trocknung von Fischöl. 4. Die Vergilbung von Weißfarben ist besonders stark bei gleichzeitiger Ggw. von Holzöl u. Fischöl. Durch Verwendung von höher polymerisiertem Fischöl läßt sich die Vergilbungstendenz vermindern. (Amer. Paint J. 17. Nr. 53 B. 16—18. 28/10. 1933.) SCHEIFELE.

**Wilhelm Krumbhaar**, *Chlorkautschuk in Anstrichfarben*. Geeignete Lösungsmm. für Chlorkautschuk sind Benzol, Toluol, Xylol u. Solventnaphtha, während Benzin-KW-Stoffe u. Alkohole prakt. Nichtlöser darstellen. Durch Mitverwendung von Weichmachern, insbesondere von 5—8% Dibutylphthalat, läßt sich die Stabilität gegen Licht u. Wärme sowie die Wetterfestigkeit, Elastizität u. Stoßfestigkeit des Chlorkautschukfilms bedeutend verbessern, während Permeabilität, Quellresistenz u. Haftfestigkeit hierdurch kaum verändert werden. Geeignete Prodd. resultieren ferner bei der Kombination von Chlorkautschuk mit weichen Kunstharzen (Phthalatharzen), Cumaronharzen sowie mit Weichbitumen u. Teer. Kombinationen mit trocknenden

Ölen sind wenig haltbar u. geben leicht versprödennde Filme. Mit Zinkoxyd, Al u. Bleimennige sowie mit Siliciumcarbid, Eisenoxyd u. Mikroasbest pigmentierte Chlorkautschukfilme sind stabiler, weniger quellfähig u. wetterfester als klare Filme. Auf Grundlage von Chlorkautschuk läßt sich durch geeignete Kombination mit Plastifikatoren, Weichharzen u. Pigmenten eine wasserfeste, gegen chem. u. mechan. Einflüsse beständige u. unbrennbare Anstrichfarbe erzielen. Für den Anstrich von Eisen wird Chlorkautschukfarbe nur dann empfohlen, wenn, wie bei unterird. Rohrleitungen, keine besondere Wetterfestigkeit, sondern nur gute Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse erforderlich ist. (Chem. Industries 33. 506—08. Dez. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Berlinerblau in der modernen Verwendungstechnik*. I. II. Vereinfachung der Handelsorten, von denen jetzt unterschieden werden: dunkles Berlinerblau (fälschlich „Pariserblau“ genannt), Stahlblau oder Miloriblau hell, mittel u. dunkel, Druckblau u. mit weißen Substraten versehene Untersorten. Metallglanz zeigt vor allem das mit Ferrocyanium gewonnene „Kaliblau“, während das hauptsächlich mit Ferrocyanatium gewonnene „Natronblau“ nur geringen Reflex zeigt. Stahlblausorten sind weicher, voluminöser u. ausgiebiger u. weisen in den ganz hellen Qualitäten keinen Metallglanz auf den Bruchflächen der Stücke auf, dagegen aber starken Metallglanz in wss. Bindemitteln u. vor allem im lithograph. Aufdruck (Bronzeblau). Wasserlösliches Berlinerblau bildet eine Spezialsorte, während bei den übrigen Sorten bei richtiger Herst. keine Wasserlöslichkeit besteht. Die scheinbare Öllöslichkeit des Berlinerblaus, welche auf der Aufnahme der feinsten Farbteilchen durch das Öl beruht, läßt sich durch Mitverwendung flüchtiger Verdünnungsmittel (Alkohol, Benzin, Benzol u. a.), in denen das Blau unl. ist, verhindern. Stark verd. Mineralsäuren sowie schwach saure Gase sind lange Zeit ohne ersichtlichen Einfluß auf Berlinerblau. Die Zerstörung durch Alkalien ist je nach Natur u. Konz. des Alkalis in ihren Phasen zeitlich sehr verschieden. Infolge der Alkaliempfindlichkeit ist Berlinerblau im Kalk- u. Zementanstrich sowie in wss. alkal. Bindemitteln nicht verwendbar. Berlinerblau ist in Öl u. Lack sehr gut lichtbeständig, ebenso Berlinerblau + Zinkgelb (Zinkgrün), während Blau + Chromgelb (Chromgrün) nachdunkelt infolge Modifikationsänderung des Chromgelbs u. Bldg. von PbS. Dagegen ist die Hitzebeständigkeit von Berlinerblau gering. Berlinerblau dient zur Herst. von Chrom- u. Zinkgrün, blauen u. grauen Mischfarben sowie als Stahlblau trocken oder in Teigform für Tapeten-, Buntpapier- u. Druckfarben. Bei Stahl- bzw. Bronzeblaudruckfarben ist der Metallglanz um so stärker, je geringer die Saugfähigkeit des Papiers. (Farben-Ztg. 38. 1781—82. 39. 14—15. 6/1. 1934.)

SCHEIFELE.

W. S. Kisselew und L. I. Norina, *Untersuchung des Einflusses von Siccativen auf die Alterung von Ölfilmen*. Unters. über den Einfluß der bekanntesten Trockenmittel, Co, Pb, Mn u. Ca auf die Änderung der Konstanten der Ölfilme; die Siccative wurden als Linolate u. Resinate angewandt (vgl. C. 1931. I. 1182). Bei n. Trocknung verkürzt Co die Induktionsperiode am meisten, bei Ca u. Pb ist sie am längsten; Mn nimmt eine Mittelstellung ein. Die Kombination Co-Mn, Co-Ca-Mn u. Mn-Ca-Pb ergibt eine kleinere Induktionsperiode als die einzelnen Metalle. Die Kombination der Metalle ergibt glatter verlaufende Sauerstoffzahlkurven als jedes Metall für sich angewandt. Co-Siccative begünstigen mehr die rasche Zunahme der Sauerstoffzahlen u. die maximale Abnahme der JZZ.; Ca hat eine schwächere Wrkg., das Pb steht dem Ca, das Mn dem Co näher. Die hohe Aktivität des Co verursacht eine raschere Bldg. der festen, in Aceton unl. Phase im Film. In Filmen mit Ca-Siccativen läßt sich eine allmähliche Zunahme der unl. festen Phase beobachten, während bei Co nach Erreichung eines Maximums die feste Phase abzunehmen u. die Klebrigkeit des Films zuzunehmen beginnt. Je mehr feste, in Aceton unl. Phase im Film enthalten ist, desto geringer ist seine Dehnbarkeit u. desto größer die Zerreißfestigkeit. Aus den Unters. folgt, daß für elast. Filme Ca-Siccative wenig geeignet sind; am zweckmäßigsten erscheint die Anwendung von kombinierten Siccativen Mn-Pb, Mn-Ca-Co oder Mn-Ca-Pb. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 10. Nr. 4. 22—27. 1933.) SCHÖNF.

W. Grier Armstrong, *Zur Trockenstoffnormung und die „Aridyne“*. Die als Einheit der Trockenstoffwrkg. vorgeschlagene „Aridyne“, welche die Trockenkraft von 0,064 av. oz. metall. Pb in Form einer öllöslichen u. in einem flüchtigen Lösungsm. dispergierten Bleiverb. darstellt, verliert ihre Bedeutung, nachdem jetzt festgestellt wurde, daß die relativen Trockenzeiten von Ölen mit Pb, Mn u. Co als Trockner von der Trockenstoffkonz., der Natur der Öle u. den atmosphär. Bedingungen abhängen. (Amer. Paint J. 17. Nr. 53 B. 20—21. 28/10. 1933.)

SCHEIFELE.

**A. Lottermoser**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Farbstofflösungen*. (Vgl. auch C. 1926. I. 2843.) Vortrag. Besprechung von Methoden zur Best. der Teilchengröße in Farbstofflagg. durch Messung von Dialysengeschwindigkeit, Ultrafiltration, elektr. Leitfähigkeit u. osmot. Druck. (Melliands Textilber. 14. 352—54. 409—10. 460—61. Sept. 1933.) SCHÖN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Netz-, Reinigungs- und Dispergiermitteln*. Die nach dem Verf. des D. R. P. 524 354; C. 1931. II. 2957 gewonnenen Oxydationsprodd. von KW-stoffen werden mit anderen sulfonierend wirkenden Mitteln als konz.  $H_2SO_4$ , z. B. *Oleum* oder  $ClSO_3H$ , behandelt. — Z. B. wird ein durch unvollständige Oxydation von Paraffinöl oder Hartparaffin erhaltenes Prod. durch Extraktion mit Methanol vom unangegriffenen Ausgangsmaterial befreit u. mit  $\frac{1}{3}$  seiner Gewichtsmenge an 30%ig. *Oleum* bei 30° 2 Stdn. lang verrührt. Überschüssige Säure wird dann unter Kühlung durch Waschen mit  $Na_2SO_4$ -Lsg. entfernt. Darauf wird neutralisiert. Statt des *Oleums* kann auch die entsprechende Menge  $ClSO_3H$  verwendet werden. (D. R. P. 589 511 Kl. 12o vom 2/1. 1928, ausg. 8/12. 1933. Zus. zu D. R. P. 577 428; C. 1933. II. 449.) EBEN.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung und Verwendung halogener Schwefelsäureester ungesättigter aliphatischer höhermolekularer Alkohole*. Ungesätt. Fettalkohole werden in Ggw. indifferenten Lösungsm. in der OH-Gruppe sulfoniert. Während oder vor der Sulfonierung wird durch Behandlung mit  $HCl$  oder  $Cl_2$  die Doppelbindung chloriert. Die so entstandenen chlorierten Schwefelsäureester dienen als ausgezeichnete *Reinigungs-, Dispergier- u. Netzmittel* für *Farb-, Bleich-, Mercerisier- u. Appretierbäder* für die *Papier-, Leder-, Textil-, Faser-, Seiden- u. Kunstseidenindustrie*. — Z. B. werden 25 kg *Oleinalkohol* (Jodzahl 100) in der fünf-fachen Menge  $CCl_4$  gel., in der Kälte mit 20 kg  $ClSO_3H$  gemischt. Gehen Ende der Rk. wird trockenes  $HCl$ -Gas eingeleitet. Nach 24 Stdn. Stehen des Rk.-Prod. ist die Jodzahl auf 8 gefallen. Dann wird in üblicher Weise aufgearbeitet u. neutralisiert. 2 Teile dieses Na-Salzes erzeugen eine beständige Emulsion von 25 Teilen *Olein* in 100 Teilen W., die als *Spinnerschmelze* verwendet werden kann. Ein weiteres Beispiel erläutert die Chlorierung von *Oleinalkohol* vermittels  $Cl_2$  u. die nachfolgende Sulfonierung des Prod. Ein drittes Beispiel erläutert die Waschwrgk. des Prod. (E. P. 400 986 vom 4/5. 1932, ausg. 30/11. 1933. D. Prior. 18/5. 1931.) EBEN.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von substituierten, aromatischen Amino- oder Oxyaminosulfonsäuren*. Die Herst. von durch höhermolekulare Alkyl- oder Cycloalkylreste in der Aminogruppe substituierten aromat. Aminosulfonsäuren, die als *Imprägnierungs-, Dispersions-, Schaum- u. Reinigungsmittel* dienen, erfolgt durch Kondensation der Aminosäuren mit *Alkyl- oder Cycloalkylhalogeniden*, die aus den aus Fettsäuren oder ihren Glyceriden oder aus Naphthensäuren durch Hydrierung hergestellten Alkoholen oder durch Kondensation aromat. Amine mit den Alkyl- oder Cycloalkylhalogeniden mit nachfolgender Sulfonierung oder durch den Ersatz von Oxygruppen in aromat. Di- u. Trisulfonsäuren durch höhermolekulare Alkyl- oder Cycloalkylaminreste mit Hilfe von Bisulfit erhalten werden. — In den Beispielen wird die Herst. des Na-Salzes der *1-Cetylaminobenzol-2,4-disulfonsäure* durch Erhitzen von *Cetylchlorid*, Na-Acetat u. *Anilin-2,4-disulfonsäure* in wss. Lsg. im Rührwerkautoklaven, die Herst. des Na-Salzes der *1-Dodecylaminonaphthalindisulfonsäure* aus  $\alpha$ -*Naphthylamin* u. *Dodecylchlorid* durch nachfolgende Sulfonierung vermittels *Oleum* u. den Ersatz der Oxygruppe in *Naphtholdi- u. -trisulfonsäuren* durch Aminoreste vermittels Erhitzens der Sulfonsäuren mit den Aminen u. Bisulfit in wss.-alkoh. Lsg. im Autoklaven beschrieben. (F. P. 753 753 vom 3/4. 1933, ausg. 24/10. 1933. D. Prior. 4/4. 1932.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Aminosulfonsäuren*. *Mineralsäureester* von *Oxyaminen* werden mit *Alkalisulfiten* unter Druck bei 120—180° zu den entsprechenden Aminosulfonsäuren umgesetzt. Als *Oxyamine* kommen z. B. die *Athanolamine, N-Oxyäthylanilin, N-Äthyl-N-oxyäthylanilin, N-Oxyäthyl-diphenylamin, N-Oxyäthyl-N-benzylamin, N-Oxyäthylpiperidin, N-Methyl-N-oxyäthyl-N-oleylamin* u. a. in Betracht. Diese werden zunächst in Ester der  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  oder der Halogenwasserstoffsäuren übergeführt. Die erhaltenen Aminosulfonsäuren dienen als Zwischenprodd. für die Herst. von *Textilhilfsmitteln* u. *Farbstoffen*. — Z. B. wird eine Lsg. von 140 Teilen des  $H_2SO_4$ -Esters des *Monoxyäthylamins* in 300 Teilen W. mit 165 Teilen techn.  $Na_2SO_3$  (15%  $Na_2SO_4$  enthaltend) im Autoklaven auf 160°

erhitzt. Nach 6 Stdn. ist die Rk. beendet. Das gebildete *Taurin* wird durch Zusatz von A. in der Kälte isoliert. Weitere Beispiele erläutern die Herst. von *N-Butyl-N-phenyltaurin*, *N-Methyl-N-phenyltaurin*, *N-Benzyl-N-phenyltaurin*, *N-Äthyl-N- $\alpha$ -naphthyltaurin* u. *Diphenyltaurin*. (F. P. 744 262 vom 18/10. 1932, ausg. 18/4. 1933. D. Prior. 20/10. 1931.) EBEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Wiedemann**, Leverkusen, **Heinrich Clingstein**, Köln a. Rh., **Hans Krzikalla**, Ludwigshafen a. Rh., und **Walter Kühne**, Mannheim), Herstellung metallhaltiger Monoazofarbstoffe, dad. gek., daß metallkomplexbildende Monoazofarbstoffe, die als Azokomponente 2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfonsäure (I) enthalten, mit metallabgebenden Mitteln, gegebenenfalls unter Druck, behandelt werden. — Der Azofarbstoff aus diazotierter 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. I wird 6 Stdn. mit einer Lsg. von Chromfluorid, entsprechend 15,3 Teilen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, am Rückflußkühler gekocht. Die Lsg. wird sodaalkal. filtriert u. zur Trockne eingedampft. — Der Azofarbstoff aus 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol u. I wird wie eben, jedoch 8 Stdn. chromiert, filtriert u. ausgesalzen. — Der Azofarbstoff aus diazotierter 2-Amino-4-methyl-1-methoxybenzol-5-sulfonsäure u. I wird in 500 Teilen W. gel. u. mit 12 Teilen Chromoxyd u. 20 Teilen HCOOH im Autoklaven 3 Stdn. auf 135° erhitzt. Die Cr-Verb. des o-Oxyazofarbstoffs werden mit Mineralsäure ausgeschieden, abgesaugt u. getrocknet. — Man erhält chromhaltige Farbstoffe, die Wolle u. im letzten Fall auch Seide in gleichmäßigen licht- u. walkechten Tönen färben. (D. R. P. 589 842 Kl. 22 a vom 22/6. 1932, ausg. 15/12. 1933.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla** und **Walter Limbacher**, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von metallhaltigen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe, die sich vom 8-Oxychinolin (I) oder seinen Derivv. ableiten, mit metallabgebenden Mitteln behandelt. Beschrieben ist die Herst. der Monoazofarbstoffe aus diazotierter 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure u. I, 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure u. 5-Methyl-8-oxychinolin (II), 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure u. H, 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure u. 5-Chlor-8-oxychinolin, 1-Amino-4-nitrobenzol u. 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure (III), 1-Amino-2-methoxybenzol u. III, 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol u. III, 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol, 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol, 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure u. I, die Disazofarbstoffe aus diazotierter Aminoazobenzoldisulfonsäure u. III, aus 1 Mol. tetrazotierter 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfonsäure, 1 Mol. I u. 1 Mol. Resorcin, 4,6-Dinitro-2-diazo-1-oxybenzol  $\rightarrow$  1-Amino-8-oxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure  $\rightarrow$  I. Alle Farbstoffe sind Chromverb., die sich besonders gut zum Färben von Seide u. Leder, aber auch zum Färben von Wolle eignen. (D. R. P. 590 190 Kl. 22 a vom 17/7. 1932, ausg. 27/12. 1933.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla** und **Karl Holzach**, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotierte o-Aminophenole oder -naphthole oder deren Derivv. mit 2-Oxytetrahydronaphthalin (I) oder seinen Derivv. kuppelt u. gegebenenfalls die so erhaltenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln, wie Cr-, Cu-, Fe-, Ni-, Co-, Mn-, Ti-, V-Verb., behandelt. Beschrieben ist die Herst. der Azofarbstoffe aus den Diazoverbb. von 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol, 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, nitrierter 1-Amino-2-oxy-naphthalin-4-sulfonsäure, 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol u. I, aus diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol oder diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure u. 2-Oxytetrahydronaphthalin-3-sulfonsäure. — Man erhält Farbstoffe, die z. B. als Nachchromierfarbstoffe für Wolle u. zum Färben von Lacken verwendbar sind. (D. R. P. 590 375 Kl. 22 a vom 17/7. 1932, ausg. 30/12. 1933.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Umwandlungsprodukten von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe, die durch alkal. Kuppeln von 3-Amino-1-oxybenzolen mit unbesetzter p-Stellung zur OH-Gruppe mit diazotierten Aminoarylsulfon- oder -carbonsäuren ohne metallkomplexbildende Gruppen erhältlich sind, in alkal. Lsg. mit Oxydationsmitteln, insbesondere Kupferoxydverb., behandelt. Es entstehen keine Triazole. — Der Azofarbstoff aus 17,3 Teilen 1-Diazo-benzol-4-sulfonsäure u. 10,9 Teilen 3-Amino-1-oxybenzol (alkal.) wird in der alkal. Reaktionslg. nach Zusatz von 25 Teilen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Siedtemp. unter Zusatz einer wss. Lsg. von 50 Teilen CuSO<sub>4</sub> oxydiert. Nach kurzem Sieden wird h. filtriert u. ausgesalzen. Der in gleicher Weise behandelte, aus 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure als Diazokomponente hergestellte Farbstoff färbt Chromleder goldgelb. An Stelle der 50 Teile CuSO<sub>4</sub> kann man auch 12 Teile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. 30%ig unter Zusatz von wenig CuO als Katalysator oder

die äquivalente Menge ammoniakalischer Kupferoxydls. verwenden. — In ähnlicher Weise erhält man Lederfarbstoffe aus *1-Diazobenzol-4-sulfonsäure* u. *3-Oxydiphenylamin*, aus diazotierter *4-Aminoazobenzol-3,4'-disulfonsäure* u. *3-Amino-1-oxylbenzol*, aus *4'-Diazo-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure* u. *3-Amino-1-oxylbenzol* oder *1-Methyl-4-amino-2-oxylbenzol*. — Man kuppelt die Diazoverb. aus 21,8 Teilen *4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure* in sodaalkal. Lsg. mit 10,9 Teilen *1-Oxy-3-aminobenzol*, erwärmt auf 80° u. reduziert die Nitrogruppe nach Zusatz von 16 Teilen Na<sub>2</sub>S durch 1-std. Erwärmen. Man isoliert den Farbstoff durch Zusatz von HCl u. NaCl, löst ihn in einer Lsg. von 20 Teilen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1000 Teilen W., erhitzt zum Sieden u. fügt eine Lsg. von 40 Teilen CuSO<sub>4</sub> hinzu. Nach kurzem Rühren filtriert man vom ausgeschiedenen Cu<sub>2</sub>O ab, fällt mit NaCl u. erhält einen Farbstoff, der *Chromleder* u. *tanningegerbtes Leder* rötlich braun färbt. Unter Verwendung von ammoniakal. Kupferoxydls. gelangt man zum gleichen Ergebnis. (F. P. 754 387 vom 14/4. 1933, ausg. 6/11. 1933. D. Prior. 24/6. 1932.)

SCHMALZ.

**Tannin Corp.**, übert. von: **Samuel Henri Coué**, Wilmington, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung einer Holzfarbe*. Die Späne des südamerikan. Quebrachoholzes werden bei einem Druck von 100 Pfund (330° F) mehrere Stunden mit Dampf behandelt. Der Wasserauszug wird absetzen gelassen. Der Bodensatz wird auf je 100 Pfund mit 32 Pfund wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 80 Gallonen W. bei 160° F mit Dampf behandelt bis zu einem p<sub>H</sub>-Wert von 10—12. Durch eine Nachbehandlung wird der p<sub>H</sub>-Wert auf 7—8 gebracht. Dann wird abgekühlt u. filtriert. (A. P. 1 925 749 vom 25/11. 1931, ausg. 5/9. 1933.)

BRAUNS.

**Henri Léopold**, Frankreich, *Aufbringen unzerstörbarer Zeichen, Bilder u. dgl. auf metallische, keramische und andere Flächen*. Das Verf. des Zusatzpat. betrifft die Aufbringung derartiger Zeichen auf gekrümmte Flächen, z. B. Glasflaschen usw. Zu diesem Zwecke werden die Umrißlinien des Bildes in eine Metallfläche eingegraben u. dann mit Gips abgenommen. Die Gipsform, die die Linien im Hochrelief trägt, wird mit Gelatine übergossen. Man hat jetzt dieselben Linien wie auf der Metallplatte auf einer biegsamen Gelatinefläche. Auf diese Gelatinefläche wird ein elast. Lack aufgebracht u. mit Farbpulver eingestäubt. Mit diesem Klischee können dann die Muster aufgedruckt werden. (F. P. 42 391 vom 7/3. 1932, ausg. 11/7. 1933. Zus. zu F. P. 746 017; C. 1933. II. 1786.)

BRAUNS.

**Kaunagraph Co.**, übert. von: **Winthrop Stanley Lawrence**, New York, V. St. A., *Bügelfolie für Gewebe, Leder, Papier und Holz*. Ein Papierträger wird mit einer M. überzogen, die bei Einw. eines Bügeleisens (250° F etwa) erweicht u. auf die zu verzierende Unterlage übertragen wird. Beispiel 4 für die M.: 50 g Triphenylphosphat, 50 g Butyltartrat, 50 g Celluloseacetat, 5 g Mineralöl, 20 g Bzl.-Schwarz. — Die filmbildende Substanz der Bügelschicht besteht aus Celluloseäther, wie Celluloseäther, -ester. (A. P. 1 939 821 vom 20/1. 1933, ausg. 19/12. 1933.)

BRAUNS.

**René Étienne geb. Marthe Leroux**, Frankreich, *Verfahren zum Restaurieren von Gemälden*. Die Gemälde werden zwischen zwei stark elektr. aufgeladene Pole gebracht, z. B. eine Platte als negativen Pol u. eine Nadel als positiven Pol. Der positive Pol ist mit einem Reinigungsballen, der z. B. durch einen Griff isoliert ist, verbunden. Zunächst wird das Gemälde von Schimmel gereinigt durch Funkensprühen zwischen 2 Polen. Dann wird der Ballen mit verschiedenen Wachs-Ölmischungen bestrichen u. diese nacheinander aufgetragen. Mischung 1: 25—40% Jungfernwachs (I) u. 75 bis 60% Mandelöl. Mischung 2: 25—40% I u. 75—60% Kernöl. Mischung 3: 45 bis 70% I u. 55—30% Terpentin usw. (F. P. 752 704 vom 20/11. 1931, ausg. 29/9. 1933. Belg. Prior. 21/11. 1930.)

BRAUNS.

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

**S. N. Ushakov** und **E. M. Obriadina**, *Die Verharzung von Glycerin*. Bei mehrstd. Erhitzen von Glycerin in Ggw. von Katalysatoren (am besten geeignet sind H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. SO<sub>2</sub>) unter Rückfluß entsteht ein dunkelbraunes, in W., A., Aceton u. A. + Bzl. l. Harz, offenbar über Acrolein als Zwischenprod. Es soll in säure- u. alkalibeständigen Lacken sowie als Weichmacher in plast. MM. auf Albuminbasis Verwendung finden. (Ind. Engng. Chem. 25. 997—1001. Sept. 1933. Leningrad, Inst. f. plast. Massen.) W. WOLFF.

—, *Vinylharz, der neue wärmeplastische Kunststoff*. Zusammenfassendes Ref. über die Eigg. von *Vinylite* der CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORPORATION (New York), *Resovin* der S. S. WHITE DENTAL COMP. (Philadelphia) u. *Vydon* der LEE S.

SMITH MANUFACTURING COMP. (Pittsburg). (Plast. Massen Wiss. Techn. 3. 267—68. Dez. 1933.) W. WOLFF.

**K. Brandenburger**, *Der Preßstoff aus Kunstharz und Papier*. Zusammenfassende Übersicht über die Ausgangsmaterialien u. ihre Prüfung, Eigg., Verwendung. (Plast. Massen Wiss. Techn. 3. 258—59. Dez. 1933.) W. WOLFF.

**E. C. Atwell**, *Cellulosenitrat contra Celluloseacetat in plastischen Massen*. Nach Erwähnung verschiedener Kunststoffe u. Auseinandersetzung des Unterschieds zwischen wärmeplast. u. wärmehärtbaren Prodd. wird ein Überblick über Herst. u. Verwendung von *Celluloid* gegeben. Wegen seiner großen Feuergefährlichkeit geht man allmählich zu *Acetylcellulose* über, deren Eigg. u. Anwendung (zu Sicherheitsgläsern, Kinofilmen, Isolierlacken, Kunstseide u. plast. Massen) beschrieben werden. (Plast. Products 9. 356—59. Nov. 1933. Cambridge, Mass., V. S. A.) W. WOLFF.

**G. S. Barssukow**, *Celluloseesterlacke*. Kurze Übersicht. (J. chem. Ind. russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 21—22. 1933.) SCHÖNFELD.

**W. Flerus**, *Über die Konsistenz von Nitrocelluloselösungen*. Neben der Art des Lösungsm. kann auch die Lösungsmethode auf die Viscosität von Einfluß sein. Harze erhöhen den Körpergeh. des Lackes ohne wesentliche Steigerung der Viscosität. Weichmacher haben im allgemeinen nur ganz minimalen Einfluß auf die Viscosität, während der Farbgeh. eine Erhöhung bedingt. (Farbe u. Lack 1933. 604. 617. 28/12.) SCHEIFELE.

**G. (H.) Silbermann**, **S. Jakubowitsch**, **P. Romanowa** und **S. Roshdestwenski**, *Über den Einfluß der filmbildenden Komponenten des Nitrolacks auf die Eigenschaften des Nitrolackfilms*. Die Unterss. über die Eigg. der Nitrolackfilme wurden meist mit frisch hergestellten Lacken vorgenommen, während prakt. zwischen Herst. u. Verwendung des Lackes eine gewisse Zeit verstreicht. Es wurden deshalb die Eigg. der Filme nach einiger Lagerung der Sole des Nitrolackes untersucht. Letztere bestanden aus 12,64% Nitrocellulose, 8,04% Harz, 5,75% Weichmacher, 5,75% A., 4,03% Amylalkohol, 33,33% Äthyl- u. 17,24% Amylacetat u. 13,22% Toluol. Aus 2 Tage alten Lacken hergestellte Filme zeigen, daß hochviscose Nitrocellulosen niedrigviscose übertreffen. Den größten Einfluß auf die Eigg. der Filme aus frisch hergestellten Lacken zeigt die Viscosität im Bereich 0,5—10,5 Sek. Nach dreimonatlicher Aufbewahrung des Lackes sind die Eigg. der Filme nicht mehr unabhängig von der Viscosität der Nitrocellulose. Die Filme aus niedrig viscosen Nitrocellulosen erwiesen sich aber denjenigen aus hochviscosen überlegen, mit Ausnahme des 0,5-sek. Prod. Elastizität u. Ausdehnung der Filme nimmt beim Aufbewahren der Lacke zu. In der Voraussetzung, daß die Lacke längere Zeit aufbewahrt werden, erscheint Anwendung hochviscoser Lacke überflüssig. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 289—302. 1933.) SCHÖNFELD.

—, *Das Eindicken von Farben und dessen Vermeidung durch Katalysatoren*. Verschiedene Lacke wurden auf ihr Verh. gegenüber Zinkoxyd u. Lithopone untersucht. Die Kalkharzlacke dicken mit Zinkoxyd um so rascher ein, je höher der Holzölgeh. u. je niedriger die SZ. war. Bei den Lithoponefarben war die Rk. viel schwächer, doch war die relative Verdickungstendenz der einzelnen Lacke die gleiche wie bei den Zinkoxydfarben. Bei Zinkoxydfarben mit Hartharz- u. Harzesterlacken konnte das Eindicken durch Zusatz dreibas. Säuren (Borsäure) verringert werden, wobei allerdings Trockenfähigkeit u. Wasserfestigkeit der Anstrichfilme etwas beeinträchtigt wurden. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 22. 80—82. 97—98. 2/11. 1933.) SCHEIFELE.

**T. S. Carswell** und **Arnold Kirkpatrick**, *Eine neue Gruppe von Weichmachern*. Die physikal. u. chem. Eigg. einer Reihe von Weichmachungsmitteln auf Basis von Glykolsäureestern der Phthalsäure,  $\text{ROOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_2\text{COOR}$ , nämlich *Santicizer M-17*, *Methylphthalyläthylglykolat*, Kp.<sub>5</sub> 189°, *Santicizer E-15*, *Äthylphthalyläthylglykolat*, Kp.<sub>5</sub> 190°, u. *Santicizer B-16*, *Butylphthalylbutylglykolat*, Kp.<sub>5</sub> 219°, werden eingehend beschrieben u. Angaben über ihre Verwendung in Nitro- u. Acetylcelluloselacken gemacht. (Plast. Products 9. 361—62. Nov. 1933. Monsanto Chem. Co., U. S. A.) W. WOLFF.

**Brooks A. Brice**, *Einige Gründe für die Abänderung der U. S. Helligkeitsstandards für Kolophonium*. Die Farbzus. der gegenwärtigen Standards zeigt bestimmte Abweichungen von der des Kolophoniums. Ferner verläuft die Farbabstufung zwischen den einzelnen Sorten bei der bisherigen Skala nicht regelmäßig. Es sollen jetzt neue Standards herauskommen, bei denen die spektrale Durchlässigkeitskurve mehr der Kurve des Kolophoniums entspricht, u. eine systemat. Abstufung zwischen den einzelnen Standards besteht. (Drugs Oils Paints 48. 380—81. Okt. 1933.) SCHEIFELE.

**Brooks A. Brice**, *Harzstandards*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Soap 9. Nr. 11. 23—25. Nov. 1933. Department of Agriculture, V. St. A.) W. WOLFF.

**Synthetic Plastics Co., Inc.**, New York, übert. von: **Fritz Pollak** und **Wilhelm Kraus**, Wien, *Härtbare Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukte*. Zu Can. P. 292 991; C. 1932. II. 2116 ist nachzutragen, daß die Entwässerung entweder bei niedriger Temp. im Vakuum stattfindet oder dadurch herbeigeführt wird, daß die Kondensationslg. einem warmen Luftstrom entgegengesprüht wird. (A. P. 1 935 411 vom 15/9. 1927, ausg. 14/11. 1933. Oe. Prior. 31/5. 1927.) EBEN.

**Wilhelm Kraus**, Wien, *Herstellung von Formaldehydkondensationsprodukten aus Urethan und Harnstoff in wässriger Lösung*. Zu E. P. 383 025; C. 1933. I. 1530 ist noch nachzutragen, daß auch ohne Zusatz von *Thioharnstoff* gearbeitet werden kann. Zweckmäßig werden solche Harnstoff- oder Urethan-HCHO-Verbb., die bei getronnter Kondensation in Methylenharnstoff bzw. Anhydroformaldehydurethan übergehen, verwendet oder man läßt wss.-Lsgg. eines Harnstoff-Urethangemisches oder Gemisches aus Harnstoff-HCHO-Anfangskondensationsprodd. u. Urethan-HCHO-Anfangskondensationsprodd. in Ggw. von Säure in sd. W. oder in eine sd. HCHO-Lsg. oder in eine sd., überschüssigen HCHO enthaltende Anfangskondensationslg. der überschüssigen Komponente einlaufen. — Z. B. werden 90 Gewichtsteile Harnstoff, 110 Gewichtsteile Urethan u. 2 Gewichtsteile *Oxalsäure* in 307 Gewichtsteilen 40%ig. Formaldehyds gel. u. zum Kochen erhitzt. Es wird dann einige Stdn. am Rückflußkühler weitergekocht, bis beim Abkühlen der Lsg. große Mengen Harz ausfallen. Die Lsg. wird dann für sich oder nach Vermischen mit Füllmassen, zweckmäßig im Vakuum bei ca. 60°, bis auf einen Wassergeh. von 3—5% eingedampft. Zur Herst. von *gehärteten Kunstmassen* wird nach Zerkleinerung bei 140—160° u. ca. 200 Atm. Druck h. verpreßt. (D. R. P. 589 969 Kl. 12o vom 23/8. 1931, ausg. 21/12. 1933. Oe. Prior. 27/10. 1930.) EBEN.

**International General Electric Co., Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Herstellung von geschichteten Isolierkörpern*. Bei der Herst. von Schichtkörpern unter Verwendung von gepulvertem Harz versieht man die Bahnen, z. B. aus Papier, Gewebe o. dgl. mit Vertiefungen, z. B. durch Prägen oder Pressen, streut das Harzpulver auf u. streicht den Überschuß des Pulvers ab, so daß in den Vertiefungen die zum Binden der Bahnen notwendige Menge Harz zurückbleibt. Beim nachfolgenden h. Verpressen verschwinden dann die Eindrücke in den Bahnen. Umgekehrt kann man auch einen Stempel mit Löchern, ein Sieb o. dgl. auf die Bahnen auflegen, Harzpulver aufstreuen, den Überschuß abstreichen u. den Stempel o. dgl. abheben, wobei das Harz in kleinen Häufchen auf der Bahn liegen bleibt. Die genannten Verf. ermöglichen auch bei Verwendung von Harzpulver die Herst. von Schichtkörpern mit gleichmäßiger Harzschicht. (E. P. 393 792 vom 6/8. 1932, ausg. 6/7. 1933. D. Prior. 6/8. 1931.) SARRE.

**Alfred Kohner**, Sternberg, Mähren, *Plattenförmiger Schichtkörper aus Caseinkunsthorn*, dad. gek., daß die Berührungsflächen der verschieden gefärbten Schichten unregelmäßig uneben verlaufen. Zwecks Gewinnung solcher Platten stellt man eine oder zwei ein- oder mehrfarbige Schichten mit geriffelter Oberfläche durch Walzen her u. verpreßt die Schichten dann mit einer andersfarbigen Auf- oder Zwischenlage, z. B. aus Würfeln, Knollen o. dgl. Die Platten dienen zur Herst. von Knöpfen o. dgl. mit hornähnlicher Musterung, z. B. des Kaphorns durch spanabnehmende Bearbeitung. (Oe. P. 135 377 vom 31/3. 1931, ausg. 10/11. 1933.) SARRE.

**Alfred-François Hervouet**, Frankreich, *Verfahren zum Verzieren von Messergriffen aus Casein-Formaldehyd oder Aldehydharzen*. In die Griffe werden beliebige Verzierungen eingeschnitten u. dann wird gefärbt. Beispiel für die Farbflotte: 1—10 g Säurefarbstoff u. 5—20 cem Essigsäure bei 40—90°. (F. P. 752 101 vom 13/2. 1933, ausg. 16/9. 1933.) BRAUNS.

Walter Mehdorn, *Kunstharzpreßstoffe*. Eigenschaften, Verarbeitg. u. Anwendg. Berlin: VDI-Verl. 1934. (VIII, 138 S.) 8°. Lw. M. 8.75; f. VDI-Mitgl. M. 7.90.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**W. H. Smith**, **Charles Proffer Saylor** und **Henry J. Wing**, *Die Herstellung und Krystallisation von reinem ätherlöslichem Kautschukkohlenwasserstoff: Zusammen-*

setzung, Schmelzpunkt und optische Eigenschaften. Isolierung des reinen Kautschuk-KW-stoffs aus Latex durch Behandlung mit Trypsin, das die Proteinschicht der Kautschukteilchen auflöst. Der ätherlösliche Anteil des gereinigten Kautschuks wird bei niedrigen Temp. zum Auskristallisieren gebracht u. in einer geeigneten Apparatur der F. u. Brechungsindex der Kristalle bestimmt. Die Zus. der Kristalle ist  $(C_6H_8)_x$ . (Bur. Standards J. Res. 10. 479—92. April 1933.) H. MÜLLER.

Leon J. D. Healy, *Die gefahrlose Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff in der Gummindustrie*. Die gesundheitlichen Gefährdungen durch Tetrachlorkohlenstoff sind bei guter Ventilation u. guter Abdeckung der Kübel u. Rührwerke sehr gering. (Rubber Age [New York] 34. 119—21. Dez. 1933.) H. MÜLLER.

E. Sutcliffe, *Moderne Entwicklungen der Lösungsmittelrückgewinnung*. Verf. beruht auf der Eig. von Aktivkohle, an der Oberfläche Gase u. Lösungsm.-Dämpfe zu verdichten. Beschreibung u. Abbildung einer Anlage, die es gestattet, prakt. die ganze Menge Lösungsm. (ca. 90%) beim Streichprozeß zurückzugewinnen. Die Rückgewinnung erfolgt durch Überleiten von Dampf über die mit dem Lösungsm. abgesättigte Kohle. (Trans. Instn. Rubber Ind. 8. 66—79. 1932.) H. MÜLLER.

R. D. Prestwich, *Die Wirkung der Temperatur auf die Plastizität des Gummis*. Es besteht zwischen der Plastizität des Gummis resp. von Gummimischungen u. der Temp. die Beziehung:  $\log K + b \cdot \log t = a$  konstant, wobei die Plastizität  $K$  ausgedrückt ist durch die WILLIAMSSCHE Gleichung  $K = y x^n$ . Bei weichen Mischungen ist  $b$  konstant u. gleich 0,78, bei harten Mischungen aber, d. h. bei hochgefüllten Rußmischungen ist  $b$  kleiner. Der Wert  $n$  in der WILLIAMSSCHEN Plastizitätsformel schwankt mit dem Gummi u. mit der Temp. (Trans. Instn. Rubber Ind. 9. 196—204. Okt. 1933.) H. MÜLLER.

R. H. Gerke, *Widerstand des Kautschuks gegen Wasser und Gase*. Die Gasdurchlässigkeit des Rohgummis ist größer als die des vulkanisierten Kautschuks. Die Durchlässigkeit ist von Gas zu Gas verschieden, sie hängt außerdem ab von der Temp. u. dem Druck des Gases. Der Einfluß der Füllstoffe auf die Durchlässigkeit ist gering. Die Wasseraufnahme von Rohgummi ist verhältnismäßig hoch, sie nimmt ab mit dem Grade der Vulkanisation. W. wirkt weniger schädigend auf Gummi als die oxydierende Luft. (Symposium Rubber. Meeting Amer. Soc. Test. Mater. 1932. 130 bis 134.) H. MÜLLER.

W. D. Guppy, *Das Mischen von Aluminiumpulver und Gummi*. Aluminiumpulver bewirkt in Gummimischungen eine Verringerung der Festigkeit u. Dehnung. Als geeigneten Füllstoff für solche Mischung verwendet man Magnesia carbonica leicht, da es nur in geringem Maße opak ist. Gummimischungen, die Aluminiumpulver enthalten, reißen leicht in der Ebene, die parallel mit den Flächen der Form, die zum Vulkanisieren verwendet wurde, verlaufen. Aluminium verbindet sich bei der Vulkanisation prakt. kaum mit Schwefel, wie analyt. nachgewiesen wurde. (Trans. Instn. Rubber Ind. 8. 131—35. 1932.) H. MÜLLER.

P. Bruère und J. Grigoroïu, *Wirkung von Paraffinöl auf Rohgummi und das Gel „Polyprenschwefel“ verschiedener Vulkanisationsstufen*. Die Paraffinölaufnahme nimmt in der Kälte mit der Zeit zu. Rohgummi nimmt sehr viel auf, der Absorptionsgrad nimmt aber mit dem Vulkanisationsgrad ab. Durch Acetonextraktion wurde festgestellt, daß Rohgummi nach 12 Stdn. ca. 60% Paraffinöl aufgenommen hatte, untermulkanisierter Gummi ca. 30%, n. vulkanisierter ca. 2% u. übervulkanisierter prakt. nichts. (Rev. gén. Caoutchouc 10. Nr. 96. 4—6. Nov. 1933.) H. MÜLLER.

R. E. Morris, *Temperaturkoeffizient der Vulkanisation*. III. *Bestimmung für Mischungen, die mit verschiedenen Stoffen beschleunigt sind*. (II. vgl. SANDSTROM, C. 1933. II. 1933.) Der Temp.-Koeff. wurde von Mischungen bestimmt, die beschleunigt waren mit: Mercaptobenzothiazol, Mercaptobenzothiazol + Diphenylguanidin, Mercaptobenzothiazol + Diphenylguanidin Neutralsuccinat, Dibenzothiazyldisulfid u. Dibenzothiazyliddisulfid + Zinkdimethylthiocarbamat. Heizungen wurden ausgeführt in dem Intervall 223—306° F. (Ind. Engng. Chem. 25. 1400—1402. Dez. 1933.) H. MÜ.

P. D. Patterson, *Latexartige Dispersionen von Regenerat und mastiziertem Gummi*. Die Herst. der Dispersionen erfolgt in der Weise, daß man zu dem feingemahlener Regenerat oder dem mastizierten Gummi Ölsäure hinzufügt u., nachdem sich diese gut verteilt hat, Alkali, so daß alle Gummiteilchen durch die entstehende Seife vollkommen benetzt werden. Als altbewährtes Schutzkoll. setzt man Casein in ammoniakal. Lsg. zu. Man erhält auf diese Weise latexartige Dispersionen. — Angabe von

genauen Vorschriften u. Rezepten. — Diskussion des Themas. (Trans. Instn. Rubber Ind. S. 80—99. 1932.) H. MÜLLER.

**C. A. Redfarn**, *Chlorkautschuk*. Eigg. des Chlorkautschuks. — Viscosität von Chlorkautschuklsgg. bei Verwendung verschiedener Lösungsm. Messung bei verschiedenen Tempp. Widerstand gegen verschiedene Reagenzien, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usw. bei Zimmertemp. u. bei 100°. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 312—14. Nov. 1933.) H. MÜLLER.

**A. Jermolajew und A. Bobrowa**, *Anorganische Füllstoffe in Gemischen mit Na-Butadienkautschuk*. Magnesia usta ist ein geeigneter Füllstoff für helle Kautschukwaren. MgCO<sub>3</sub> u. Kaolin liefern weiche Vulkanisate, sind aber ungeeignet für Gemische, die geringe bleibende Dehnung zeigen sollen. Lithopone u. ZnO erhöhen die Festigkeit nur in geringem Maße, übertreffen aber obengenannte Füllstoffe in bezug auf Streckelastizität u. Weichheit. Talk u. Kieselgur erhöhen die Festigkeit u. verleihen dem Vulkanisat hohe Elastizität. Baryt u. Kalk können nur in Waren verwendet werden, die keine Streckelastizität erfordern. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyshlennosti] 9. 121—25. 1933.) SCHÖNFELD.

**N. Tschenokow**, *Einfluß von Natrium und Naphthensäuren auf die Vulkanisation von synthetischem Kautschuk*. Verss. über den Einfluß der Na-Menge u. des S auf die Vulkanisation von Na-Butadienkautschuk ergaben, daß gewaschener Kautschuk mit höchstens 0,5% Na-Geh. am schnellsten vulkanisiert wird. Zur Neutralisation des Na im ungewaschenen Kautschuk eingeführte Naphthensäuren verzögern noch mehr die Vulkanisation. Gewaschener Kautschuk erfordert die kleinste S-Menge (3,5%). Hinsichtlich der Vulkanisationsgeschwindigkeit, der S-Menge u. der mechan. Eigg. erscheint der gewaschene Kautschuk als der geeignetste. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyshlennosti] 9. 34—37. 1933.) SCHÖNFELD.

**John P. Bushnell**, *Die Verwendung von Thiokol für Drucktücher, Matrizengummi und -platten*. Thiokol hat sich für diese Artikel bewährt, da durch seine Verwendung die Mischungen Öl- u. Lösungsm. beständig sind u. überdies noch weitere Vorteile gegenüber Mischungen aus Gummi zeigen. (Rubber Age [New York] 34. 118. Dez. 1933.) H. MÜLLER.

**Doherty Research Co.**, New York, übert. von: **David J. Beaver**, Elizabeth, *Ölfeste Kautschukwaren* aus Kautschukmischungen, die größere Mengen von Weichruß event. in Mischung mit etwas Channelruß enthalten. — Z. B. 100 (Gewichtsteile) Smoked Sheet, 21,1 einer Vormischung aus 80% Smoked Sheets u. 20% Butyraldehydanilinkondensationsprod., 13,2 S, 131,5 Ton, 42,2 Kreide, 26,3 ZnO, 10,5 PbO, 5,3 Palmöl, 100 Weichruß. — Unter Weichruß sollen alle Rußsorten verstanden werden, die der Mischung 100 Kautschuk, 40 Ruß, 3 ZnO, 3 S, 1 Beschleuniger nach Vulkanisation eine Rückprallenergie von 75% oder mehr der einer Mischung ohne Ruß verleihen, Verwendung für Treibriemen, Ventilringe u. -dichtungen, Scrubber, Öl- oder Gasolinschläuche. (A. P. 1 930 437 vom 27/2. 1931, ausg. 10/10. 1933.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von: **Ira Williams**, Lakewood, V. St. A., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Aminen und Butyraldehyd*. Die Kondensation von je 1 Mol. der Komponenten erfolgt in Ggw. von  $\frac{1}{30}$ —2 Moll. einer schwachen organ. Säure. Z. B. werden 1395 Teile Anilin, 1080 Teile Butyraldehyd u. 32,4 Teile Eg. auf 100° erhitzt, bis alles W. abgetrieben ist. Man erhält ein schwach gelbgefärbtes Öl, das als *Vulkanisationsbeschleuniger* dient. Verwendet man 450 oder 900 Teile Eg., so entsteht ein Prod., das als *Alterungsschutzmittel* geeignet ist. Statt Anilin können *o-Toluidin* oder  $\alpha$ -Naphthylamin, statt Eg. können Propionsäure oder Buttersäure benutzt werden. Hierzu vgl. A. P. 1 908 093; C. 1933. II. 626. (A. P. 1 939 192 vom 22/5. 1928, ausg. 12/12. 1933.) NOUVEL.

**Louis Laurin und Émile Bidot**, Frankreich, *Kautschukersatz*, bestehend aus 100 (g) Leim, zweckmäßig einem Gemisch von Knochen- u. Sehnenleim, 0,20 Salicylsäure, 25 Tragant, 4,35 Holzmehl, 200 W., 125 Glycerin, 18 Ricinusöl, 11 Rüböl, 6 Seife, 3 Talg, 3 Formolresinat, 5 Harzlsq., 3 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 6 Kalialaun. Vgl. im übrigen F. P. 733 924; C. 1933. I. 1856. (F. P. 751 798 vom 3/3. 1933, ausg. 9/9. 1933.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hohlkörper aus synthetischem Kautschuk*. Man verwendet Polybutadiene, die man durch Polymerisation von Butadien in Ggw. von Kautschukmilch event. in Mischung mit anderen Butadienpolymerisaten erhält, event. in Mischung mit Natur- oder Kunstharzen, wie den aus Kolophonium u. Äthylenoxyd oder seinen Derivv. oder aus cycl. Ketonen hergestellten Harzen.

Golfballmischung: 100 (Teile) Butadienpolymerisat, 1 Alterungsschützer, 8 Stearinsäure, 60 Ruß, 2 S, 1 Beschleuniger. Herst. von Schläuchen, Handschuhen, Badehauben, Kissen, Schwämmen, Behältern. (F. P. 667955 vom 24/1. 1929, ausg. 25/10. 1929. D. Prior. 25/1. 1928.) PANKOW.

Emil J. Fischer, Guttapercha und Balata, ihre Ersatzstoffe und technischen Gemenge. Berlin-Lichterfelde: Allg. Industrie-Verl. 1934. (184 S.) gr. 8°. nn. M. 9.—; geb. nn. M. 10.—.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**Charles Lagneau**, Über die acyclischen Terpenalkohole  $C_{10}H_{20}O$  in Citronell-, Geranium- und Rosenöl. Vf. sucht nach dem Vorgang von DARMOIS (Ann. Chim. 22 [1911]. 247) aus der Rotationsdispersion die Alkohole  $C_{10}H_{20}O$  (I) in einem Handelspräparat d-Citronellol (Extrakt aus Citronenkraut), II in einem Handelspräparat l-Citronellol (Geraniumextrakt), III in einem Handelspräparat l-Rhodinol (Geraniumextrakt, IV in einem Laborpräparat l-Rhodinol (Rosenextrakt) u. V in der Fraktion Kp.<sub>15</sub> 95—120° von reinem Rosenöl zu bestimmen. Die Reinheit der Präparate wird durch Formylierung u. Acetylierung bestimmt (vgl. GLITCH u. NAVES, C. 1934. I. 140). Aus der Gleichheit der Rotationsdispersion folgert Vf., daß der Alkohol IV aus Rosenöl das opt. Isomere von d-Citronellol I aus Citronellol I ist. Da das spezif. Drehvermögen von d-Citronellol I viel geringer ist als das des Alkohols IV, ist anzunehmen, daß jenes ein Gemisch von d-Citronellol mit seinem Racem oder (weniger wahrscheinlich) mit l-Citronellol ist. — Andererseits besitzt der Alkohol II u. III eine größere Rotationsdispersion als der Alkohol I u. IV, ist also eine eigene chem. Verb. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 198. 166—68. 8/1. 1934.) LORENZ.

**Hans Schwarz**, Hautschutz und Hautbräunung. Fette Öle schützen infolge Strahlenreflexion vor Hautentzündungen durch U. V.-Strahlen u. befördern die Bräunung. Die in Gletscherbrandsalben enthaltenen absorbierenden Substanzen, wie Chininbisulfat, naphtholsulfonsaures Na u. Äsculin, absorbieren die U. V.-Strahlen. Zusätze von Anilin- oder Erdfarben, sowie Permanganat, sind ebensowenig empfehlenswert, wie Verwendung von Salben, die U. V.-bestrahltes Cholesterin (Vitamin D) enthalten. (Seifensieder-Ztg. 61. 22. 10/1. 1934.) FLOCH.

**W. A. Collier**, Gesundheitsschädliche Kosmetika. Vf. empfiehlt die Frage einer Schädigung des tier. Organismus durch Cholesterin (vgl. GORDONOFF, ZURUKZOGLU, C. 1934. I. 568 u. MONCORPS, C. 1934. I. 76) der erneuten Prüfung. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 157—58. 25/5. 1933.) ELLMER.

**Josef Augustin**, Gesundheitsschädliche Kosmetika. Erwiderung auf die Besprechung von Cholesterinschäden von W. A. Collier. (Vgl. vorst. Ref.) 1. Die von GORDONOFF u. ZURUKZOGLU (C. 1934. I. 568) verwendete Salbe enthielt unverhältnismäßig viel Cholesterin, ferner Terpentinöl, das zu Hautreizungen Veranlassung geben kann. — 2. Die physiolog. Wrkg. des Cholesterins im Tierkörper ist nicht ohne weiteres auf den menschlichen Organismus übertragbar. — 3. Der verwendeten Cholesterinsalbe fehlte der Zusatz eines „Gegengewichtsmittels“, wie Lecithin. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 191—92. 196. 25/6. 1933.) ELLMER.

**Hans Göbbels**, Gesundheitsschädliche Kosmetika. (Eine Erwiderung auf den Artikel von W. A. Collier.) (Vgl. vorvorst. Ref.) Nach den Berechnungen des Vf. kann die beim Gebrauch cholesterinhaltiger Kopfwässer täglich resorbierte Cholesterinmenge nicht höher als 0,004—0,007 g sein, während bei dem von COLLIER (s. vorvorst. Ref.) angeführten Vers. von GORDONOFF u. ZURUKZOGLU (C. 1934. I. 568) die einem Kaninchen 6 Monate verabreichte Tagesdosis etwa 0,18 g betrug. — Auf Grund der außergewöhnlichen Bedingungen des Vers., bei dem auch der Zusatz von Terpentinöl u. die Bestrahlung mit der Quarzlampe Schädigungen hervorrufen konnten, wird die Befürchtung einer schädigenden Wrkg. durch Cholesterinsalben u. -haarwässer zurückgewiesen. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 238. 10/8. 1933.) ELLMER.

**H. Gänsle**, Bemerkungen zu dem Artikel von Dr. W. A. Collier „Gesundheitsschädliche Kosmetika“. (Vgl. drittvorst. Ref.) Zurückweisung der Befürchtung einer schädlichen Einw. cholesterinhaltiger Kosmetika auf Grund der heute gültigen Anschauungen über die Bldg. des Krebses. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 254—55. 25/8. 1933.) ELLMER.

**H. Tiedje**, Zur Frage der Cholesterinschädigungen. Weder in der Wissenschaft,

noch in der Praxis sind bisher Beweise für eine krebs erzeugende oder -fördernde Wrkg. des *Cholesterins* beim Menschen erbracht. Rückschlüsse von einem unter besonderen Bedingungen vorgenommenen Tiervers. (vgl. GORDONOFF, ZURUKZOGLU, C. 1934. I. 568) auf die Wrkg. im menschlichen Organismus sind daher zurückzuweisen. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 220—21. 25/7. 1933.) ELLMER.

**C. Naegeli und Helena Kaltman**, Beiträge zur Analyse der Haarfärbemittel. I. Über einige neue Molekelverbindungen von als Haarfärbemittel benutzten aromatischen Diaminen mit mehrwertigen Phenolen. Da die Verwendung von *p*-Phenylendiamin (I) in Haarfärbemitteln in Deutschland, Österreich u. der Schweiz verboten ist, wird vielfach an seiner Stelle *p*-Toluyldiamin (II) angewandt. Der Lebensmittelchemiker kommt daher öfters in die Lage, Haarfärbemittel auf einen Geh. an II zu prüfen bzw. I neben II u. anderen aromat. Diaminen oder Aminophenolen sicher nachzuweisen. Die bisher zum Nachweis von I angewandten Rkk. reichen hierfür meist nicht aus. Vff. erhielten bei der Unters. eines Haarfärbemittels nach der Methode von H. KREIS (Schweizer Lebensmittelbuch, 3. Aufl. [1917] S. 372) ein Prod., das die meisten für I charakterist. Rkk. zeigte u. sich nur durch den F. (125 statt 140°) von I unterschied. Eine genaue Unters. des Mittels ergab Anwesenheit von Resorcin, die fragliche Substanz wurde als bisher unbekannto Mol.-Verb. von II mit Resorcin aufgeklärt. Resorcin ist in den meisten Haarfärbemitteln vorhanden, wird aber in den Hand- u. Rezeptbüchern kaum erwähnt u. wird auch in den analyt. Vorschriften ebenso wie das in anderen Mitteln aufgefundene Brenzcatechin oder Pyrogallol nicht berücksichtigt. Da sich die Mol.-Verbb. von I u. II mit Resorcin als sehr charakterist. erwiesen, untersuchten Vff. die Mol.-Verbb. von I u. II u. anderen Diaminen nicht nur mit Resorcin, sondern auch mit anderen 2- u. 3-wertigen Phenolen. Diese Verb. sind bisher meist noch nicht beschrieben; teilweise wurde ihre Existenz von KREMANN (Mh. Chem. 39 [1918]. 514. 518. 547. 783. 797) aus Schmelzdiagrammen geschlossen. Sie lassen sich aus den Komponenten im Schmelzfluß oder in W., Bzl., A., Chlf. usw. oder durch gemeinsame Sublimation im Vakuum darstellen; die Darst. ist indessen nicht in allen Fällen gelungen. I u. II geben keine Verb. mit Phloroglucin; 1,2-Naphthylendiamin lieferte nur eine Verb. mit Brenzcatechin; *p*-Aminodiphenylamin u. Mono- u. Diaminophenole konnten überhaupt nicht mit den Phenolen vereinigt werden. Vff. erhielten aus den Legg. der Komponenten meist nur eine Verb., auch wo die Schmelzdiagramme mehrere Verb. anzeigten. Aus I u. Brenzcatechin erhielten Vff. außer der äquimolekularen Verb. nur eine Verb. mit 2 Mol. Brenzcatechin, während KREMANN durch das Schmelzdiagramm nur eine Verb. aus 2 Mol. I u. 3 Mol. Brenzcatechin festgestellt hat. Eine erneute Unters. des Diagramms zeigte dagegen, daß die Kurve 2 Maxima bei den Mol.-Verhältnissen 1:1 u. 1:2 aufweist, während das Verhältnis 2:3 in den Sattel zu liegen kommt; ferner scheint eine metastabile Verb. 3:1 bzw. 4:1 zu existieren. — Von den Verb. eines bestimmten Amins ist immer die des Hydrochinons am schwersten, die des Brenzcatechins u. Pyrogalls am leichtesten I. Die Verb. lassen sich durch Umkrystallisieren oder Vakuumsublimation reinigen u. sind farblos, verfärben sich aber bei längerem Liegen; aus W. oder A. werden sie nie rein weiß erhalten. — *m*-Phenylendiaminverb.: Brenzcatechinverb. (1:1), Nadeln, F. 70°. Resorcinverb. (1:1), Nadeln u. Plättchen, F. 84°. Hydrochinonverb. (1:1), Schuppen u. Stäbchen, F. 135°. Pyrogallolverb. (1:1), Plättchen, F. 88,5°. Phloroglucinverb. (2 Amin: 1 Phenol), F. 105°. — *p*-Phenylendiaminverb.: Verb. mit 1 Mol. Brenzcatechinverb. (1:1), 6-eckige Plättchen ähnlich wie I, F. 110,5°. Verb. mit 2 Mol. Brenzcatechin, F. 111°. Resorcinverb. (1:1), Nadeln, Rhomben u. Plättchen, F. 118°. Hydrochinonverb. (1:1), Plättchen, F. 194°. Pyrogallolverb. (1:1), Plättchen, F. 120°. — *p*-Toluyldiaminverb.: Brenzcatechinverb. (1:1), Plättchen, ähnlich I, F. 92,5°. Resorcinverb. (1:1), Speerspitzen oder Plättchen, F. 125°. Hydrochinonverb. (1:1), F. 145°. Pyrogallolverb. (2:1), F. 104°. — Verb. von 1,2-Naphthylendiamin mit Brenzcatechin (1:1), mkr. Nadeln aus Chlf., F. 104,5°. (Helv. chim. Acta 16. 980—88. 1933. Zürich, Univ.) OSTERTAG.

Edouard Fred Satz, Antwerpen, Herstellung von Schminkstäben o. ägl. durch Aufbringen von Köpfchen aus Schminkmasse auf Stäbchen oder Streifen aus saugfähigem Material, dad. gek., daß paraffinierte Stäbchen oder Streifen verwendet werden. Man taucht z. B. die Streifen oder Stifte in eine M. aus 72% Paraffin, 9% Wachs, 16% Walrat u. 3% Kolophonium bei 90—96° u. taucht sie dann in die fl. Schminkmasse. (D. R. P. 589 848 Kl. 30 h vom 19/3. 1932, ausg. 15/12. 1933.) G. KÖNIG.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

W. Taeger, *Die Entwicklung der Zuckerindustrie in Britisch-Indien.* (Dtsch. Zuckerind. 59. 63—64. 13/1. 1934.) PANGRITZ.

A. Gilson, *Praktische Studie über den Kalkofen.* Theoret. u. prakt. Betrachtungen über die günstigste Wirkungsweise des Kalkofenbetriebes. (Sucrerie belge 53. 41—47. 61—69. 81—89. 1/11. 1933.) TAEGENER.

M. Samee, *Einige technische wichtige Eigenschaften der Stärke im Zusammenhang mit ihrer Konstitution.* Beschreibung neuerer Forschungsergebnisse im Zusammenhang, nach denen Konstitutionseigentümlichkeiten bestimmt werden aus: Gelatinierungsvermögen, Viscosität, Säurecharakter u. elektrochem. Verh., Verkleisterungsvermögen, Reversibilität, Quellfähigkeit u. Löslichkeit. Konstitutionskennzeichen sind: Teilchengröße, Verb. mit ionogenen Gruppen ( $H_2PO_4$ ), Substitution mit Alkali oder Salzen, Verb. mit P u. Protein, ion. u. nichtion. Hydratation, alle konstitutiven Eigentümlichkeiten, die die Jodfärbung ändern, besonders infolge von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Bindungen an den Glucosid-C-Atomen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 389—91. 1933. Ljubljana, Jugoslavia, Univ.) GROSZFELD.

H. Kamp, *Wichtiges über Stärketrocknung.* Beschreibung, Zeichnung u. Abbildung des Turbinetrockners der BÜTTNER-Werke A.-G. in Uerdingen, Rheinl. (Z. Spiritusind. 57. 7—8. 11/1. 1934. Krefeld.) GROSZFELD.

Frederick R. Bachler, *Die „Eine Lösung Methode“ zur Untersuchung von Zuckerprodukten.* Die Methode besteht in der Vorbereitung einer größeren Menge der Normalgewichtslsg. des zu untersuchenden Prod., mit welcher dann alle nötigen Bestst. (Brixgeh., pH, Konduktivität, Menge der Kalksalze, Alkalität, Farbe, Trübungen, Prozentgeh. der reduzierenden Zucker, direkte u. Clergetpolarisation) ausgeführt werden können. Ermöglicht wurde sie erst durch die Verbesserung des ZEISSschen Eintauchrefraktometers durch einen GOLDBACHschen Durchflußkühlmantel u. ein neues Prisma (Nr. VIII) mit einem Meßbereich von  $-3,0$  bis  $+105,0^\circ$ . — Genaue Beschreibung des Refraktometers u. seiner Anwendung. Zum Klären der Zuckerlsg. wird trockenes bas. Bleisubacetat verwendet. Die Best. der Reinheit der Rüben erfolgt aus derselben w. Digestionslsg. (von dem Bleiacetatzusatz), mit der später der Zuckergeh. der Rüben bestimmt wird. Die Methode ist auch sehr wertvoll für die Kontrolle des Fortschreitens der Krystallisation der Füllmasse in den Maischen u. der Vorgänge in der Diffusionsbatterie u. der Verdampfstation (auch zur Berechnung derselben). Sie liefert genauere Resultate als die gewöhnliche u. dazu in kürzester Zeit. Vf. will die Methode auch ausarbeiten zur Best. der Beziehungen zwischen dem Brechungsindex u. dem spez. Gew. reiner Zuckerlsgg. u. der verschiedenen Betriebssäfte (Einfluß der Nichtzuckerstoffe). (Facts about Sugar 28. 420—23. Nov. 1933.) TAEGENER.

W. Knop, *Über das Höpplerviscosimeter.* Vorl. Mitt. Das Viscosimeter beruht auf dem Prinzip der Bewegung eines festen Körpers in der zu untersuchenden Fl. Durch die Fl. läßt man eine Kugel fallen u. bestimmt die Zeit, welche die Kugel braucht, um eine durch zwei Marken begrenzte Strecke zu durchlaufen. Eine Serie von Kugeln verschiedener Größe u. Gewicht ist vorgesehen, um die Viscosität von Fl. verschiedener D. (von Bzn. bis zu schwereren Mineralölen u. zähen Sirupen) zu messen. Die Best. kann vermittels eines elektr. heizbaren W.-Bades bei jeder beliebigen Temp. erfolgen. Wie die Verss. ergaben, ist dieses Viscosimeter allen anderen überlegen, die bisher in der Zuckerindustrie benutzt wurden. Es arbeitet mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$ . (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 83. 932—41. Okt. 1933.) TAEGENER.

K. Douwes Dekker, *Die Abhängigkeit der Polarisation des Javarohzuckers von der Arbeitstemperatur.* Über Einzelheiten vgl. Original (Tabellen). Die Ergebnisse nach der für Java geltenden Vorschrift (etwa  $30^\circ$ ) wichen so wenig von denen bei Normaltemp. ( $20^\circ$ ) ab, daß bei Handelsanalysen für Lieferung von Rohzucker nach Europa nur bei Überschreitung des Grenzwertes  $97,25^\circ$  Kontrollbest. bei  $20^\circ$  zu empfehlen ist. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1933. 1101—17.) GROSZFELD.

J. G. Davies, *Voraussage des Aschengehaltes in Endmelassen durch Konduktivitätsmessungen bei  $35^\circ$ .* Bei konduktometr. Messungen hat eine Temp.-Änderung wesentlichen Einfluß auf die gefundenen Werte. Vf. stellte seine Verss. bei  $35^\circ$  (im Wasserbade) an, mit Pt-Elektroden nach der Methode von ZEBBAN u. SATTLER (vgl. C. 1928. I. 1916). Die bekannten Formeln für die Voraussage des Aschengeh. in Endmelassen durch konduktometr. Messungen bei  $20^\circ$  können in den Tropen nicht benutzt werden infolge der Lästigkeit des Abkühlens auf genannte Temp. Die Messungen bei  $35^\circ$  er-

geben Fehler infolge Anwachsens des konduktometr. Wertes, wodurch die Änderungen in der Zus. der Asche noch deutlicher in Erscheinung treten. Nur Formeln, die für jede einzelne Fabrik charakter. sind, können als solche für die Voraussage des Aschengeh. auf Grund konduktometr. Messungen bei 35° benutzt werden. (Int. Sugar-J. 35. 472—74. Dez. 1933.)

**J. Dėdek, E. Grut und V. Sejer Pedersen**, *Der Zuckerverlust in der Melasse als Maß der Qualität der Säfte*. Bei der Verarbeitung von Dicksäften auf Melassen konnten Vf. nachweisen, daß die Zus. des Dicksaftes keinerlei Schlüsse auf die Zus. der daraus sich ergebenden Melasse zuläßt. Bei Säften, die sich in ihrer Reinheit nur um 0,1% unterschieden, ergaben sich Melassequotienten, die um 3% voneinander abwichen. Hinsichtlich des Zuckerverlustes in den Melassen (bezogen auf Prozent Zucker im Ausgangsdicksaft) läßt sich nur beiläufig, am besten aus der Asche auf 100 Zucker im Dicksaft schließen. Nach verschiedenen Saturationsverf. gereinigte Säfte lassen aus den Quotienten überhaupt keine Beziehung zu dem Zuckerverlust in den Melassen erkennen. Der prozent. Zuckerverlust in der Melasse ergibt sich zu:

$$100 - ([100 - Q_1]/Q_1) \cdot (Q_2/[100 - Q_2]),$$

wenn  $Q_1$  die Reinheit des ursprünglichen Dicksaftes u.  $Q_2$  diejenige der Melasse bedeutet. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57 (14). 105—10. 113—16.)

**Georg Steinhoff**, *Bemerkungen zu dem Aufsatz: Über eine Methode, Farbe und Glanz einer Kartoffelstärke unabhängig vom menschlichen Auge auf elektrischem Wege zu bestimmen*. Bemerkungen zu PARLOW (vgl. C. 1934. I. 1122). Bei Anwendung von durchfallendem statt reflektiertem Licht wurden in dem App. brauchbarere Ergebnisse erhalten. Die Empfindlichkeit des App. bedarf noch der Steigerung. (Z. Spiritusind. 57. 1—2. 4/1. 1934. Berlin, Forschungsanst. f. Stärkefabrikation.)

## XV. Gärungsgewerbe.

**Eduard Jacobsen**, *Etwas über Betriebskontrolle*. Besprechung der für die Getränkeindustrie in Frage kommenden Betriebskontrollen. (Brennerei-Ztg. 51. 4. 3/1. 1934.)

**Josef Štastný**, *Bereitung von Maischen aus Reibselkartoffeln*. Bei der Maischenbereitung aus Reibselkartoffeln wird viel Brennstoff, daneben auch viel Zeit gespart. Die Ausbeute an A. ist schon jetzt trotz noch unvollkommener Verflüssigung fast die gleiche wie beim Dämpfverf. Die Gärung verläuft schneller u. kräftiger, die Schlempe wird nahrhafter. Der Malzverbrauch war ziemlich groß. Schwierigkeiten bereitete die starke Treberdecke auf den gärenden Maischen. (Landwirtsch. Brennerei-Ztg. 20. 113—16. 15/11. 1933. Prag.)

**G. Vegezzi und P. Haller**, *Fraktionierung und qualitative und quantitative Degustation der Branntweine*. (Schweiz. Wein-Ztg. 41. 360—61. 425—26. — C. 1933. I. 4060.)

**S. I. Rybin und S. S. Medwedew**, *Zur Frage über die Untersuchung von Holzspiritölen*. Das bei der Rektifikation des Rohspiritus anfallende Holzspiritöl (untersucht wurde ein Prod. der D.<sup>19</sup>, 0,86406;  $n_D^{25} = 1,40785$ ) enthielt: Äthylisopropylketon, Äthylpropylketon u. Methylbutylketon, ferner Aceton, Cyclopentanon, Allyl-, Crotylalkohol u. Dimethylglykoläther. Das Prod. ist infolge hohen Ketongeh. ein gutes Lösungsm. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Šurnal. Sser. B. Šurnal prikladnoi Chimii] 6. 311—19. 1933.)

**M. Chabot**, *Die Kolloidchemie in der Brauerei*. (I. vgl. C. 1934. I. 964.) Weitere Beispiele biochem. Prozesse in der Brauerei im Lichte der Kolloidchemie. (Petit J. Brasseur 41. 1157—60. 17/11. 1933.)

**Stauber**, *Das Wesen der Kaltsterilisation*. Vf. bespricht an Hand mehrerer Abb. die Wirkungsweise der Kaltsterilisation mittels E.-K.-Filter von SEITZ, die nach den biol. u. kolloidchem. Erkenntnissen über das Bier arbeiten. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 74. 10—14. 6/1. 1934.)

**H. Schnegg**, *Bierstein und Aluminium*. Bierstein besteht zu fast 80% aus Calciumoxalat, die organ. Substanzen (Gerbstoff-Eiweißverb.) bilden einen gut haftenden Kitt. Er haftet auf Al fester als auf anderen Metallen u. ist auch schwerer zu entfernen. Bisher galt  $HNO_3$ , auch in dickfl. Aufschlammung mit Lehm, als einziges Entfernungsmittel. Jedoch bilden die entstehenden nitrosen Dämpfe ernste Betriebsgefahren. Das Idealmittel, den Bierstein glatt zu lösen ohne Angriff des Al, ist noch nicht gefunden. (Z. ges. Brauwes. 57. 1—2. 6/1. 1934.)

**Walter Obst**, *Brauerpech und Faßglasuren*. Außer Paraffin, das heute fast jedem Pech zugesetzt wird, besitzt kein Natur- oder Kompositionspech absol. Indifferenz gegenüber Bier. Zweckmäßige Zuss. sind z. B. 87% Kolophonium, 8% geschmackloses blondes Harzöl, 5% Paraffin oder 60% Kolophonium, 30% Fichtenharz, 6% Harzöl, 4% Paraffin. Erhitzen darf nicht über 200° erfolgen, da sonst unangenehme Geschmacksstoffe auftreten. Als Faßglasuren kommen im wesentlichen Lacküberzüge in Frage, deren Grundlage am besten aus Schellack besteht; z. B. 4 Teile Schellack u. 5 Teile Damarharz werden in 90%ig. A. gel., der Lsg. wird zur Erhöhung der Elastizität zweckmäßig 1 Teil Ricinusöl zugefügt. Vorprobe mit 4% A.-Lsg. ist hierbei ebenso erforderlich wie beim Pech, um auf geschmackabgebende Stoffe zu prüfen. (Tages-Ztg. Brauerei 82. 21. 13/1. 1934.) SCHINDLER.

**Maurice Chassant**, *Konservierung der Tafeltraube und des Traubensaftes*. Im Zusammenhange die verschiedenen Haltbarmachungsverf. der Weintraube, so durch Trocknung, Belassung an der Rebe, durch antisept. Mittel u. Kühlhauslagerung mit Abbildungen, des Traubenmostes im natürlichen u. konz. Zustande durch Schwefeln, Schönen, Zentrifugieren, Pasteurisieren, Kälte usw. Aussichten der Trauben- u. Traubensaftkonservierung für Frankreich. (Progrès agric. viticole 99 (50). 594—98. 100 (50). 10. 40 Seiten bis 175. 1933.) GROSZELD.

**A. M. Malkow**, *Schnelle Autolyse von Hefe als Methode der Haltbarkeitsbestimmung*. Sie beruht auf Durchführung der Autolyse bei 100°, an Stelle von 35°. 20 g Hefe werden in einem Tiegel zusammengepreßt, in die Mitte ein Thermometer vertikal aufgestellt u. beobachtet, wann das Thermometer infolge Verflüssigung der Hefe sich zu neigen beginnt; hierauf wird in der Hefe der l. N bestimmt. Frische Bäckereihefe enthält 0,07—0,14% l. N. Der l. N nimmt bis zur Verflüssigung der Hefe zu, um dann wieder abzunehmen; der Vorgang ist der gleiche bei 35° u. bei 100°. Autolyse der Hefe mittels Chf. führt zu den gleichen Resultaten. Die Haltbarkeit der Hefe läßt sich auf Grund der Anreicherung von l. N während der Autolyse (im Moment der Verflüssigung) ermitteln. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlenost] 10. 33—37. 1933.) SCHÖNFELD.

**Wilbur White Chemical Co.**, Owego, übert. von: **James M. Sherman**, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Beschleunigung der Propionsäuregärung*. Bei der Vergärung von Kohlenhydraten, wie Zucker oder Melasse, oder auch von Lactaten mit z. B. *Bacterium acidipropionici* u. *Lactobacillus casei* zu Propion- u. Essigsäure werden die Organismen auf feinverteilten indifferenten festen Stoffen, wie *Infusorienerde*, wachsen gelassen; nach je etwa 4 Tagen wird die vergorene M. abgezogen u. frische Maische zugesetzt. Der Austausch soll stattfinden, ehe das Absterben der Organismen das Wachstum überwiegt, u. ehe die Gärung zu Ende ist. (A. P. 1 937 672 vom 25/4. 1928, ausg. 5/12. 1933.) DON.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Wallace H. Carothers**, **Julian W. Hill** und **Frank J. L. Van Natta**, U. S. A., *Herstellung von Glycerin auf gärungstechnischem Wege*. Da gefunden wurde, daß in der glycerinhaltigen Maische außer Phenolen, Hydrochinon, Methyl- u. Dimethylhydrochinon noch andere Basen u. Säuren, z. B. Capronsäure, enthalten sind, die durch einfache Dest. nicht zu entfernen sind, wird das gesamte Verf. in folgende Schritte zerlegt: 1. Vergärung von Melasse in Ggw. von Alkalien, 2. Dest. mit überhitztem Dampf im Vakuum, 3. Hinzufügen von Kalk u. Durchblasen von Luft, 4. Kochen zwecks Hydrolyse der N-Verbb., 5. Filtration, 6. Neutralisation mit CO<sub>2</sub>, 7. nochmaliges Kochen für kurze Zeit, 8. nochmalige Filtration, 9. Konz. im Vakuum, 10. Dest. im Vakuum u. 11. Geruchlosmachen u. Entfärben mit akt. Kohle. Das so gewonnene Prod. ist besonders geeignet zur *Dynamitherst.* (A. P. 1 936 497 vom 11/10. 1930, ausg. 21/11. 1933.) SCHINDLER.

**Otto Hammer**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Hefe*. Hierzu vgl. Oe. P. 119 946; C. 1931. I. 1031. Die Gärung wird nach dem alten Anstellverf. eingeleitet u. nach Verbrauch der Nährstoffe werden diese period. vollständig ersetzt, wobei die Abtrennung der Hefe durch Zentrifugieren erfolgt. Die Nährstoffzus. u. Konz., Lüftung u. Tempp. können jederzeit den Erfordernissen entsprechend beliebig geändert werden. (Oe. P. 135 538 vom 4/2. 1931, ausg. 25/11. 1933.) SCHINDLER.

**Kyutaro Mizobata**, Tokio, *Aufbewahrung von Trockenhefe*. Reis wird nach den Dämpfen mittels Hitze sterilisiert, dann abgekühlt u. mit Reinzuchthefer beimpft. Aufbewahrung kann in sterilen Flaschen erfolgen. (A. P. 1 934 941 vom 16/12. 1930, ausg. 14/11. 1933. Japan. Prior. 27/12. 1929.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**T. Gordonoff**, *Genußmittel und Genußgifte*. Im Zusammenhange Bedeutung u. allgemeiner Begriff der Genußmittel u. Gifte. Besprechung einzelner. (Oesterr. spirituososen-Ztg. 32. Nr. 34. 3. Nr. 35. 2. Nr. 36. 2. 1933.) GROSZFELD.

**Hans Valentin**, *Kartoffeln frischer Ernte mit hohem Solanin Gehalt*. Durch kratzenden Geschmack auffallende Kartoffeln enthielten nach BÖMER u. MATTIS (vgl. C. 1923. IV. 736) 364—379 mg/kg Solanin; wenn statt 10 24 Stdn. unter 3-maligem Verreiben extrahiert wurde: 442—457 (in den Schalen 489—495, im Innern 455—462) mg. Fortpflanzung der Kartoffeln lieferte im 1. Jahr Knollen mit 92—123 mg, im 2. Jahr mit 19—27 mg Solanin im Innern, 196—231 bzw. 36—48 mg in den Schalen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 611—14. 1933. Königsberg.) GROSZFELD.

**Augustus P. West** und **Aurelio O. Cruz**, *Reismühlenprodukte der Philippinen mit besonderer Berücksichtigung des Nährwertes und der Haltbarmachung der Reiskleie*. Reiskleie enthält Fette, Proteine u. Vitamin, als höchstwertige Bestandteile des Reiskorns. Ihre Verwendung als Nahrungsmittel wird durch das Ranzigwerden des Öles darin verhindert. Um dies zu vermeiden, genügt Erhitzen der frischen Kleie zur Zerstörung der fettspaltenden Enzyme u. Aufbewahrung in wasserdichten Behältern. Aus so behandelter Kleie lassen sich vorzügliche Backprodd. gewinnen, u. a. geeignet zur Verhütung u. Heilung von Beriberi. (Philippine J. Sci. 52. 1—78. Sept. 1933. Manila, Bureau of Science.) GROSZFELD.

**W. A. Empey** und **J. R. Vickery**, *Die Verwendung von Kohlendioxyd bei der Lagerung von Kühlfleisch*. Die Haltbarkeitsdauer in CO<sub>2</sub> oder Luft war in starkem Maße von der Bakterienzahl abhängig, die das Fleisch beim Ausschachten u. Kühlbeginn aufnimmt u. die zu starker Vermehrung bei —1° fähig ist. Die Zeit, um die 10—12% CO<sub>2</sub> die Haltbarkeit verlängern, d. h. die Entw. von *Achromobacter* aufhalten, betrug etwa 40% mehr als in Luft. Fleisch von Fleischereien, in denen *Achromobacter* den Haupttypus der Anfangsinfektion bildet, kann mit Sicherheit 63 Tage mit 12% CO<sub>2</sub> im Kühlhaus frisch erhalten werden. (Commonwealth Australia J. Council sci. ind. Res. 6. 233—43. Nov. 1933.) GROSZFELD.

**L. H. Lampitt** und **H. S. Rooke**, *Vorkommen und Herkunft von Blei in Ölsardinen*. Von 596 Proben aus dem Handel enthielten 69,6% 0—10, 27,5% 11—40, der Rest größere Mengen bis zu 150 mg Pb/kg. Lot in portugies. Sardinenbüchsen hatte bis zu 80% Pb. Rohe Sardinen erwiesen sich als Pb-frei, aus den Lotstellen gelangen nach Vers. nur etwa 8—20 mg Pb/kg in den Büchseninhalt, die Hauptquelle sind mit stark bleihaltigem Lot verzinnete Röstgeräte, besonders bei der Röstung im Dampfschrank nach dem portugies. Verf. — Beschreibung der Prüfung auf Pb nach der chem. u. spektroskop. Methode. (Analyst 58. 733—37. Dez. 1933.) GROSZFELD.

**Walter Obst**, *Die technische Blutverwertung*. Verwendung von *Blutalbumin* als Appreturmittel für Lederwaren, Sperrholzleim, Verdickungsmittel für Farbstoffe u. Bindemittel für Kunststoffe u. plast. Massen (Bremsmassen). (Kunststoffe 23. 278—79. Dez. 1933.) W. WOLFF.

**F. C. Minett** und **E. J. Pullinger**, *Krankheitserzeugende Organismen in der Milch*. Prakt. Erfahrungen über Vork. von *M. tuberculosis*, *Br. abortus* u. *Mastitisstreptokokken* in Rohmilch, ihr Fehlen in pasteurisierter Handelsmilch. Bedeutung der Infektionsgefahr durch Milch u. ihre Verhütung. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 379—83. 1933. London, Royal Veterin. College.) GROSZFELD.

**G. Bessau**, *Die Saprophyten der Milch und ihre Bedeutung*. Besprechung der durch Coliinfektion drohenden Gefahren u. Darmerkrankungen in der Säuglingspathologie. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1419—23. 1461—64. 1933. Berlin, Univ.-Kinderklinik.) GROSZFELD.

**Th. Koch** und **Svend O. Koch**, *Etwas über die Keimzählung in der Milch und ihre Verwendung bei der praktischen Milchkontrolle*. Beschreibung im Zusammenhange, Bericht über prakt. Erfahrungen, Betonung des Wertes der Keimzählung für die prakt. Milchkontrolle. (Milchwirtschaftl. Zbl. 62. 233—38. 245—48. 261—64. 273—75. 289 bis 293. 1933.) GROSZFELD.

**E. C. Thompson**, **R. P. Mears**, **H. E. Searle** und **F. L. LaQue**, *Metalle und kondensierte Milch. Korrosion von Metallen bei der Herstellung von evaporierter und gezuckerter kondensierter Milch*. Nach Vers. in techn. Maßstabe unter Verwendung einer neuartigen, zur Unters. besonders geeigneten Einrichtung u. bei Prüfung durch Augenschein u. Gewichtsverlust war die Korrosion am stärksten in den Evaporatoren, Heiß-

milchbehältern, Tropfenfängern (drop tanks) u. Vorerhitzern u. wahrscheinlich auch in den Kühlern. Bei jedem Vers. wurde die Korrosionsfestigkeit des Cu durch einige andere Metalle übertroffen. Der Vorteil dieser war am augenscheinlichsten an den Stellen, wo die Korrosion am stärksten war, besonders in den Evaporatoren. Die Metallaufnahme für typ. Cu-Evaporatoren betrug 2,5/Million für gezuckerte kondensierte Milch, 1,6 für evaporierte. Bei langdauernden Vers. bildete sich auf den Probestücken ein harter schützender Überzug (film), ebenso in den Vorerhitzern für fl. Milch in 6 Stdn., diese Schutzwrkg. war am geringsten bei Cu. (Ind. Engng. Chem. 25. 1311—16. Dez. 1933. New York, The Borden Milk Products Comp.)

GROSFELD.

**Das Ram Dhingra, Der Gehalt an Fettsäuren und Glyceriden in Milchfetten indischer Ziegen und Schafe.** Ermittelte Kennzahlen für Ziegen-(Schaf-)Milchfett: Verseifungsäquivalent 238,1 (232,4), JZ. 28,8 (32,1), SZ. 2,9 (2,2), RMZ. 31,7 (33,9), PZ. 8,2 (8,0), KIRSCHNER-Z. 19,9 (22,8), E. 23,7° (22,2°), VALENTA-Z. 21,5° (21,6°),  $n_D^{40} = 1,4523$  (1,4526). Geh. an Fettsäuren durch Dest.: Buttersäure 3,01 (3,32), Capronsäure 2,33 (2,80), Caprylsäure 3,97 (3,76), Caprinsäure 8,51 (7,81), Laurinsäure 4,54 (5,36), Myristinsäure 11,40 (12,09), Palmitinsäure 24,55 (23,42), Stearinsäure 9,24 (6,88), Arachinsäure 0,14 (1,85), Ölsäure 30,36 (28,19), Linolsäure 1,51 (4,07), Unverseifbares 0,44 (0,45)%. Weitere Angaben über Umrechnung auf molare Verteilung der Fettsäuren. Der Geh. an vollgesätt. Glyceriden ist wie in Kuhmilchfett eine Funktion des mittleren Sättigungsgrades (unsaturation), der Fettsäuregeh. derselben aber verschieden von dem bei Kuhmilchfett. In den gemischten ungesätt. Glyceriden ist der molare Geh. an Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäure ähnlich dem von Kuhmilch u. der Unterschied, daß bei Ziegen- u. Schafmilchfett etwa 10 Mol.-% mehr niedere Fettsäuren (Caprin- u. Caprylsäure) u. 10 Mol.-% weniger ungesätt. Säuren vorliegen. (Biochemical J. 27. 851—59. 1933. Lahore, Panjab Univ.)

GROSFELD.

**E. Haglund, G. Wode und T. Olsson, Untersuchungen über die Konsistenz der schwedischen Butter. I.** (Kung. Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. 69. 1147—72. 1930. Mitteilung Nr. 387 aus dem Zentralinstitut für das Versuchswesen auf dem Gebiet der Landwirtschaft. Molkereiabteilung.)

HELLRIEGEL.

**Gunnar Wode, Untersuchungen über die Konsistenz der schwedischen Butter. II. Einfluß verschiedener Faktoren auf die Härte der Butter.** (I. vgl. vorst. Ref.) (Kung. Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. 72. 729—60. 1933. Mitteilung Nr. 438.)

HELLRIEGEL.

**J. Van Beynum und J. W. Pette, Bakteriologische Untersuchung einer Anzahl im Jahre 1932 nach der Mineralsäuremethode bereiteten Ensilagen.** Über Einzelheiten vgl. Original. (Vereenig. Exploitatie Proefzuivelboerderij Hoorn 1932. 231—51. 1933.)

GROSFELD.

**Hermann Schmidt-Hebbel, Zur Bestimmung der Rohfaser und der löslichen Kohlehydrate in einigen Nahrungs- und Futtermitteln.** Vf. erhitzt 3 g Substanz + 250 ccm W. + 5 ccm HCl (D. 1,19) in einem Weckglas von 500—1000 ccm 1 Stde. bei 2 at, wäscht die erhaltene Rohfaser mit W. + A. + Ä. usw. Das Filtrat dient zur Best. der „l. Kohlenhydrate“. Bei Mehl u. Brot gleiche Ergebnisse wie nach KÖNIG, dessen Verf. mit Glycerin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur bei N-reichen Stoffen vorzuziehen ist. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 609—11. 1933. Santiago, Chile, Nahrungsmittelchem. Lab. der Stadt.)

GROSFELD.

**W. F. Geddes, Bericht des 1932—1933-Ausschusses über die Normung der Laboratoriumsbackmethoden.** (Cereal Chem. 10. 531—32. 1933. Univ. of Manitoba, Winnipeg, Canada.)

HAEVECKER.

**R. T. Bohn und F. D. Machon, Untersuchungen über die A. A. C. C.-Standardbackmethode, angewandt zur Prüfung von Weizenvollschrotmehlen.** Zur Beurteilung von Weizenvollschrotmehlen ist die A. A. C. C.-Methode mit Verwendung von KBrO<sub>3</sub> gut geeignet. KJO<sub>3</sub> an Stelle von KBrO<sub>3</sub> bringt keine Vorteile u. drückt die Empfindlichkeit der Probe herab. Festere Teige geben bessere Brotqualität als weichere. (Cereal Chem. 10. 533—44. 1933. The Great Atlantic u. Pacific Tea Company, Detroit, Michigan.)

HAEVECKER.

**H. Bechhold, Walther Gerlach und F. Erbe, Die Kupferprobe zur Unterscheidung von gesunden und abgebauten Kartoffeln.** Brei aus rohen Kartoffeln l. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre 8—20 γ Cu je g, Vitalknollen unerheblich mehr als Abbauknollen, bedingt durch Ggw. eines O-Spenders in beiden Knollen zur Lsg. einer beschränkten Cu-Menge. Der gleiche Brei, der in N<sub>2</sub> 8 γ gel. hatte, löst in Luft 23 γ, das Cu ist gel. u. haftet nicht an den Gewebeelementen. Das bei der Kupferprobe gel. Cu findet sich nur in dem geschwärzten Gewebe, gleichmäßig verteilt ohne Konz.-Gefälle; die Cu-Konz. ist dabei

in Vitalknollen nicht höher als in Abbauknollen. Bei der Vitalknolle wirkt das Cu im Schwärzungsbereich als Katalysator, nachdem die Schwärzung (Melaninbildung) als Kettenrk. durch die Zellschädigung eingeleitet ist, bei der Abbauknolle unterbleibt die Fortpflanzung der Kettenrk. Aus der Eindiffusion von Cu-Lsgg. folgt, daß bei der Cu-Probe das Eindringen des Cu nicht Ursache, sondern Folge von Zellveränderungen ist, die bei der Vitalknolle sehr tiefgreifend, bei der Abbauknolle gering sind. Nach spektralanalyt. Befunden wird das n. in den Knollen vorhandene K durch Eintritt von Cu verdrängt. (Angew. Chem. 47. 26—30. 13/1. 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.)

GROSZFELD.

**George P. Sanders**, *Bestimmung von Calcium, Magnesium und säurelöslichem Phosphor im Trichloressigsäurefiltrat der Milch*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von Ca, Mg u. säurelöslichem P in Milch, ohne vorhergehende Veraschung (Zeiterparnis! Fortfall der zur Veraschung nötigen Pt-Tiegel!). An deren Stelle tritt Entweißung mit Trichloressigsäure (4 Vol. 10%ig. Trichloressigsäure auf 1 Vol. Milch). Die Bestst. des Ca wurden nach der Methode von MEIGS, BLATHERWICK u. CARY (J. biol. Chemistry 37 [1919]. 1), einer Modifikation der Methode von MC CRUDDEN (J. biol. Chemistry 10 [1911/12]. 187), die des Mg nach der Methode II der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS [(11), S. 29] ausgeführt. Vergleichsbestst. mit dem Veraschungsverf. ergaben gute Übereinstimmung. Als säurelöslicher P wurden nach der gravimetr. Methode der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS [(11), S. 3] an 7 verschiedenen Milchproben 68,4—81,9% des Gesamt-P gefunden. Eine feste Beziehung zwischen Geh. an säureunl. P u. Caseingeh. war nicht vorhanden, doch war im allgemeinen mit hohem Caseingeh. ein hoher Geh. an säureunl. P verbunden. (J. biol. Chemistry 90. 747—56. Washington, Research Labb., Bureau of Dairy Industry, U. S. Dep. of Agriculture.)

PANTKE.

**Tres Gyogyszer-Vegyészeti Ipari és Kereskedelmi R. T.**, Budapest, *Gewinnung eines glutenartigen Produktes*. Samenkörner von Johannisbrotbaum o. dgl. oder abgesonderte Keimsubstanz von solchen Samenkörnern wird auf Gluten verarbeitet, indem man die zur Gewinnung von Weizengluten üblichen Methoden anwendet. — Vor oder während der Verarbeitung der Samenkörner oder der Keimsubstanz können diese mit Säure behandelt werden. Das hieraus gewonnene Gluten kann mit verd. Säure behandelt oder in üblicher Weise gebleicht werden. Das Gluten wird durch fraktionierte Sterilisierung haltbar gemacht. Bei der Durchführung des Verf. können die Samenkörner oder Keimsubstanzen mit Weizen oder Weizenmehl gemischt werden. (Hierzu vgl. z. B. Oe. P. 133 134; C. 1933. II. 633.) (N. P. 53 341 vom 17/2. 1932, ausg. 27/11. 1933.)

DREWS.

**Tobacco By-Products and Chemical Corp.**, Louisville, Ky., übert. von: **Henry K. Mc Connell**, Richmond, Va., *Gewinnung von Nicotin aus Tabak*. Das Nicotin wird mit W.-Dampf ausgetrieben u. im Gegenstrom einer sauren Lsg., z. B. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entgegengeführt, wobei sich das schwefelsaure Nicotinsalz bildet. Dabei wird z. B. die verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verschiedener Stärke nacheinander angewandt. (Zeichnung.) (A. P. 1 927 180 vom 28/6. 1924, ausg. 19/9. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Frosted Foods Comp. Inc.**, Dover, übert. von: **Donald K. Tressler** und **William T. Murray**, Gloucester, V. St. A., *Stabilisieren des Wassergehalts von Fleisch*. Fleisch aller Art, auch Fischfleisch, wird an der Oberfläche kurze Zeit mit einem proteolyt. Enzym (Trypsin, Pepsin o. dgl.) behandelt. Z. B. wird frisches Fleisch bei gewöhnlicher Temp. ca. 15 Sekunden in eine 0,1%ig. Lsg. von Trypsin getaucht. Die Lsg. kann auch eingespritzt werden, oder es wird ein trockenes Gemisch aufgestäubt. Das so behandelte Fleisch kann gefroren werden, ohne daß beim Auftauen Saftverluste auftreten. (A. P. 1 936 074 vom 30/7. 1930, ausg. 21/11. 1933.)

JÜLICHER.

**Fritz Hirsch**, Deutschland, und **Max Ansbacher**, Frankreich, *Herstellung von Überzügen für Lebensmittel, insbesondere Fleisch und Fische*. Die Lebensmittel werden in eine aus Hautabfällen u. W. hergestellte, 12—35% Festbestandteile enthaltende Emulsion, der Weichmachungsmittel, wie Glycerin zugesetzt sein können, eingetaucht u. anschließend geräuchert. Die entstehende Hülle geht beim Trocknen des Fleisches mit letzterem mit. Die M. eignet sich auch zur Herst. eines wertvollen Prod. aus dünnen Speckseiten. Zwei dünne Seiten werden mittels der M. unter Anwendung von Druck miteinander verklebt u. anschließend nach Eintauchen der nunmehr dicken, handelsüblichen Speckseite in die Emulsion geräuchert. (F. P. 753 333 vom 30/3. 1933, ausg. 13/10. 1933.)

JÜLICHER.

**Daniel E. Welts**, Pasadena, *Verfahren zum Dichten von Schafdärmen*. W. wird mit Jod bis zum Eintritt bernsteinartiger Färbung versetzt, dann wird Ammoniak bis zur Entfärbung u. starker Kaffeeaufguß bis zur Dunkelbraunfärbung zugesetzt. In dieser Fl. werden die Därme ca. 1 Stde. eingeweicht, dann wird so viel Seifenpulver zugesetzt, daß die Fl. hellbraun wird. 1½ Stdn. nach diesem Zusatz werden die Därme herausgenommen, mit der Hand glatt gestrichen u. wieder 1½ Stdn. eingeweicht. Das Einweichen u. Glattstreichen wiederholt sich 4-mal. Schließlich werden die Därme gut ausgewaschen u. verpackt. (A. P. 1 863 818 vom 1/7. 1931, ausg. 21/6. 1932.) JÜLICH.

**Anton Riess**, Hallein, Salzburg, *Mittel zur Reinigung, Desinfektion und Desodorisierung von Gebrauchsgegenständen im Fleischer- und Selchergewerbe*, dad. gek., daß es aus einer Trockenmischung eines O<sub>2</sub> abgebenden Salzes, wie z. B. Na-Perborat, NaHCO<sub>3</sub> u. Alaun, in einer solchen Menge besteht, daß bei der Auflsg. aus dem Bicarbonat die Kohlensäure entwickelt wird. Z. B. werden 70 kg NaHCO<sub>3</sub>, 15 kg Na-Perborat u. 15 kg Alaun gemischt. (Oe. P. 135 349 vom 11/2. 1932, ausg. 10/11. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Luigi Minguzzi**, Cascificio. *Importanza del latte e derivati nei riguardi dell'Italia; il latte per il consumo diretto; la tecnica del cascificio; burro; formaggi; legislazione sul latte e sui latticini*. Milano: A. Vallardi 1933. (113 S.) 16<sup>o</sup>. L. 3.

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

**R. Heublum**, *Aus der Raffinationspraxis*. Die Refinement von Ölen, die vorteilhaft vorher zu entschleimen sind, liefert bei Verwendung schwacher Laugen (3—8° Bé) u. niederen Temp. (20—25°) bessere Resultate als mit stärkeren Laugen u. höheren Temp. (Margarine-Ind. 26. 287—89. 16. 12. 1933.) HLOCH.

**Ryōhei Oda**, *Untersuchungen über Umesterung*. IV. *Umesterung zwischen zwei verschiedenen Fettölen, sowie zwischen Äthylenglykol und Gemischen von zwei Fettölen*. (III. vgl. C. 1934. I. 630.) 2 Öle mit sehr verschiedenen VZ. oder JZ. wurden zu gleichen Teilen gemischt u. in Ggw. von etwas K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub> bei 200° 3 Stdn. erhitzt. Das Rk.-Prod. wurde nach Auswaschen mehrmals aus Ä. unkrystallisiert u. JZ. u. VZ. der Krystalle u. Mutterlauge bestimmt. Bei stattgefundenener Umesterung könnte das Prod. nicht in die ursprünglichen Bestandteile zerlegt werden. Zwischen *gehärtetem Fett u. Olivenöl*, sowie *Leinöl* fand beinahe keine Umesterung statt; dagegen kann man annehmen, daß zwischen *Cocosöl u. Leinöl*, sowie *Olivenöl* eine starke Umesterung vor sich gegangen ist. Aus dem Umesterungsprod. von Cocosfett u. Leinöl wurden nach der KMnO<sub>4</sub>-Acetonoxydationsmethode von HILDITCH 29,2% vollgesätt. Glyceride erhalten; da Cocosfett ca. 85% gesätt. Glyceride enthält, waren etwa 30% des Cocosfettes mit Leinöl umgeestert. — Umesterung zwischen *Glykol u. 2 Fettölen*. 200 g Fettölgemisch u. 50 g Glykol wurden im Autoklav 1½ Stdn. bei 200° geschüttelt. Das Rk.-Prod. wurde nach Befreien vom Glykolüberschuß der fraktionierten Vakuumdest. unterworfen. Es wurden große Mengen Destillat erhalten, was nicht der Fall war bei Anwendung eines einzigen Öles u. Glykol. So lieferte z. B. das Prod. aus Cocosfett u. Olivenöl u. Glykol (200 g + 50 g) 55 g, Kp. 170—230°, SZ. 7,17, VZ. 196,5, AZ. 187,5; 36 g, Kp. 230—250°, SZ. 35,4, VZ. 214,1 u. 65 g, Kp. 250—300°, SZ. 43,5, VZ. 186,7, AZ. 43,7. Die Ursache liegt wohl darin, daß während der Umesterung zwischen Öl u. Glykol gleichzeitig eine komplizierte Umesterung zwischen 2 Fettölen stattfindet, u. ein unbeständiges Prod. entsteht, das bei der Dest. unter Zers. übergeht. Auch scheinen sich die Fettsäuren aus Cocosfett leichter mit Äthylenglykol umzuestern, als Leinöl- oder Olivenölfettsäuren. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 331 B—34 B. Juni 1933 [Orig.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

**Ryōhei Oda**, *Untersuchungen über Umesterung*. V. *Einige Versuche über Umätherung*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Aus 77 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. 80 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub> u. 100 g Ä. konnten durch Schütteln während 2 Stdn. im Autoklav bei 200° mehr als 10 g Ä. bzw. Äthylpropyläther erhalten werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 334 B. Juni 1933 [Orig.: dtsh.]) SCHÖNFELD.

**Ryōhei Oda**, *Untersuchungen über Umesterung*. VI. *Umesterung zwischen Fettölen, Fettsäuren und Äthylenglykol*. (V. vgl. vorst. Ref.) 1. Zwischen Cocosfett u. Ölsäure tritt bei 200° Umesterung ein, ebenso — aber nur in geringem Ausmaß — zwischen Leinöl u. Stearinsäure. 2. Beim Erhitzen von Ricinusöl mit Fettsäuren aus Cocosfett tritt teilweise Esterbildg. auf, daneben wird auch ein Teil der Ricinolsäure freigemacht

u. durch Fettsäure ersetzt. Dasselbe Resultat wurde mit Ricinusöl u. Ölsäure erhalten. 3. Um freie Fettsäuren in Fettölen zu neutralisieren, kann man diese mit Äthylenglykol, Glycerin oder anderen Alkoholen verestern. Dabei konstatierte Vf. neben der Veresterung der freien Säure auch eine Umesterung zwischen Fettölen u. Äthylenglykol, sowie einen Austausch zwischen Fettsäuren des Fettöls u. freier Säure. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 376 B—77 B. Juli 1933. Kioto, Inst. of physic. and chem. Res. [Orig.: dtSCH.].)

SCHÖN.

**Ryōhei Oda**, *Untersuchungen über die Umesterung. VII. Reaktion zwischen Ricinusöl und Mono-, sowie Trichloressigsäure.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Zwischen Ricinusöl u. Monochloressigsäure tritt bei 170—180° leicht Esterbildg. u. Umesterung ein, bei 100—110° nur Esterbildg. Mit Trichloressigsäure reagiert Ricinusöl leichter als mit Monochloressigsäure. Leicht reagiert auch Oxalsäure, während Benzoesäure, Salicylsäure, Phenyllessigsäure, Milchsäure u. Buttersäure nur schwer umgesetzt werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 496 B—97 B. Sept. 1933. Kioto, Inst. of physic. and chem. Res. [Orig.: dtSCH.].)

SCHÖN. ††

**T. P. Hilditch** und **E. C. Jones**, *Gesetzmäßigkeiten in der Struktur der Glyceride einiger technisch wichtiger Pflanzenöle.* Durch fraktionierte Krystallisation der vorher möglichst vollständig hydrierten pflanzlichen Öle, die ungesätt. Säuren der C<sub>18</sub>-Reihe besitzen, z. B. Cottonöl, Sojabohnenöl, Leinöl, Olivenöl, Erdnußöl u. dgl. aus geeigneten Lösungsmm., wie A., Ä., Aceton, Chlf. u. Leichtpetroleum (Kp. 40—60°) erhält man in den schwerlöslichen Fraktionen Tristearin. Aus der VZ. dieser Fraktionen läßt sich auf den Anteil des Tristearins im hydrierten u. daher auch auf die Glyceride der Stearin-, Öl-, Leinöl- u. Linoleinsäure im ursprünglichen Öl schließen. Die Methode der fraktionierten Krystallisation wird eingehend geschildert. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 13—21. 19/1. 1934.)

HLOCH.

**Mitsumaru Tsujimoto** und **Hanji Koyanagi**, *Über eine neue, ungesättigte Fettsäure aus dem Kernöl von „Akarittom“, Parinarium Laurinum.* II. (I. vgl. C. 1933. I. 3514.) Die neue Säure wurde der Ozon-Oxydationsmethode unterworfen. Es wurde Azelainsäure u. wahrscheinlich Azelainsemialdehyd erhalten. Die nochmals ausgeführte Permanganat-Acetonoxydation ergab im Gegensatz zum ersten Bericht gleichfalls Azelainsäure u. wahrscheinlich auch etwas Sebacinsäure. Die zuerst angegebene Formel wird als irrtümlich zurückgezogen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 673B—75B. Dez. 1933 [nach engl. Ausz. ref.].)

HLOCH.

**L. A. Jordan**, *Tung-Öl, Chemische Untersuchungen.* Tungöl besitzt je nach seiner Herkunft folgende Kennziffern: SZ. 0,26—11,60;  $n_{25}^D = 1,5140—1,5200$ ;  $D_{25}^{25} 0,9311$  bis 0,9366; Hitzetest (290°) = 10,5—18,3 Min. Jodzahl (WIJS) 162,7—173,2. Es enthält von Glyceriden der Eläostearinsäure 76,1—81,4%; der Ölsäure 10,1—17,0%; der gesätt. Säuren 2,7—8,9%. Eingehende Beschreibung der Analysemethoden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 1—10. 5/1. 1934.)

HLOCH.

**L. A. Jordan**, *Notiz über Tungöl von Aleurites Montana und seine Kennziffern.* Tungöl von *Aleurites Montana* (I) enthält im Vergleich zum Tungöl von *Aleurites Fordii* mehr Eläostearinsäureglyceride, die maßgebend sind für die Polymerisation. Als Bestimmungsmerkmale für I werden folgende Kennziffern angegeben: JZ. (WIJS) 155;  $n^{20} = 1,5130$ ;  $d^{15,5} = 0,934$ ; Hitzetest nicht über 12 Minuten; Extraktionsmenge 30% nach Paint Research Station Method. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 21—22. 19/1. 1934.)

HLOCH.

**Mitsumaru Tsujimoto** und **Hanji Koyanagi**, *Nigakiöl.* Unters. des Öles der Früchte von *Picrasma quassioides* Benn. Das Öl (heim. in China u. Japan) enthält keine Taririnsäure im Gegensatz zu einigen Picramniaölen. Die Frucht liefert 3 verschiedene Öle (aus der ganzen Frucht, der Schale u. den Kernen); die Unters. betrifft vorwiegend das Öl aus der ganzen Frucht. Dieses ist eine viscose, braungelbe Fl.; bei 26° scheiden sich im Winter große Mengen krystallin. Anteile aus. Schmeckt bitter.  $D_{20}^{20} 0,9322$ ,  $n_D^{20} = 1,4712$ , SZ. 19,0, VZ. 200,5, JZ. (WIJS) 76,7, RMZ. 1,21, AZ. 28,7. Unverseifbares 1,48%. Erstarrt bei —20°. Pb-Salztrennung ergab 76,7% fl. Fettsäuren. Hauptbestandteil der Säuren: *Petroselinsäure* ( $\Delta^{9,7}$ -Octadecensäure). In den gesätt. Säuren scheint außer Palmitinsäure Laurinsäure enthalten zu sein. Die ungesätt. Säuren scheinen auch Öl-, Linol- u. Linolensäure zu enthalten. Das Schalenöl ist reich an gesätt. Säuren, vorwiegend Palmitinsäure ( $D_{20}^{20} 0,9580$ ,  $n_D^{20} = 1,4710$ , SZ. 44,5, VZ. 219,7, JZ. 50,6). Das Kernöl ( $D_{20}^{20} 0,9217$ ,  $n_D^{20} = 1,4705$ , SZ. 4,8, VZ. 190,4, JZ. 93,9) enthält Petroselinsäure als saure Hauptkomponente. (Bull. chem. Soc. Japan 8. 161—67. 1933. Tokio.)

SCHÖNFELD.

**S. V. Puntambekar und S. Krishna**, *Das Fett und das Öl aus den Samen von Actinodaphne Hookeri, Meissn. Eine einheimische Quelle für Laurinsäure.* (Vgl. KRISHNA u. GHOSE, C. 1933. I. 2412.) Die Kerne der Actinodaphne Hookeri enthalten ein festes, die Schalen (Endocarp) ein fl. Fett. Das Fett aus den Kernen besteht vorwiegend aus *Trilaurin*, das Endocarpfett in der Hauptsache aus Ölsäureglyceriden, aber eine scharfe Trennung von Kern u. Schale war bei den Samen nicht möglich. Das Kernfett (fest, krystallin.) ist schwachgelb, F. 43—44°, D.<sup>25</sup> 0,925, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4490, VZ. 255,5, JZ. 10,9, AZ. 11,3, SZ. 4,0, Unverseifbares 1,92%. Nach einmaliger Krystallisation aus A. hatte das Fett den F. 45—46° (Nadeln), VZ. 264, JZ. 1,2. Die Gesamtsäuren bestanden aus 96% Laurinsäure u. 4% Ölsäure. — Das Fett aus dem Endocarp ist fl., rotbraun. D.<sup>20</sup> 0,9163, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4550, VZ. 199,6, JZ. 54,6, AZ. 77,0, SZ. 100,2, Hehnerzahl 93,0, Unverseifbares 3,56%. Es besteht aus Harzsäuren, (11,2%), Laurinsäure (33%) u. Ölsäure (48,78%) u. Dioxystearinsäuren (7,02%). Die Kerne enthalten 75% (48,4% der Samen), die Schalen 25% Fett. (J. Indian. chem. Soc. 10. 395—400. 1933. Dehra Dun. Forest Research Inst.)

SCHÖNFELD.

**K. Kawai**, *Pharmakognostische Studien über japanische Dorschlebertrane.* (Vgl. C. 1934. I. 630.) Die Farbe des Lebertrane ist u. a. von der Dorschart abhängig. Vor der Laichperiode liefern die Lebern ein helles, Vitamin A-armes Öl; während oder kurz nach der Laichperiode ist das Öl relativ dunkel u. reicher an Vitamin A. Jedoch besagt die Farbe nichts über den Vitamin A-Geh. des Öles. Eine Reihe von Madara- u. Sukesodaraleberölen hatte die D. 0,9216—0,9397. Öle aus spezif. schwereren Lebern haben etwas höhere D. als solche aus spezif. leichten. Die D. des Öles aus kleineren Fischen scheint etwas höher zu sein als bei Leberölen mittelgroßer Fische. Durch Extraktion mit Ä. gewonnenes Öl hat etwas höhere D. als das ausgeschmolzene. Die spezif. schwereren Trane haben auch eine etwas höhere n<sub>D</sub>; zwischen JZ. u. n<sub>D</sub> besteht eine Beziehung. Die VZ. der Madaratrane betrug 174,5—190,7, die der Sukesodaratrane 175,4—192,6. Lebertrane aus kleineren Fischen zeigen etwas höhere VZ. Die JZ. schwankte bei den Madaraleberölen von 143,2—205,1, bei den Sukesodarölen von 136,0—160,9. Die mit Ä. extrahierten Leberöle wiesen einen hohen Geh. an Unverseifbarem auf (0,73—18,11% bei den Madara-, 0,69—5,73% bei den Sukesodarölen); im Gegensatz hierzu waren die in der Fabrik durch Auskochen gewonnenen Öle viel ärmer an Unverseifbarem. Schließlich wird über die Unters. der im Winter auskrystallisierenden „Stearine“ berichtet. Letztere haben etwas niedrigeres D., etwas höhere VZ. u. kleinere JZ. als das Gesamtöl. (J. pharmac. Soc. Japan 53. 183—202. 1933 [Orig.: japan. Auszug: engl.])

SCHÖNFELD.

**A. Sinowjew, O. Chalutowa und E. Pawlowa**, *Zur Frage der Hydrierung von Fischtranen.* Vorl. Mitt. Als Vorraffinierungsverf. für die zur Härtung bestimmten Trane u. Fischöle wird Neutralisation mit 2—3-grädiger NaOH in Ggw. einer 8—10%/ig. NaCl-Lsg. bei 95—100° empfohlen (Einw.-Dauer 2 Std.). (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 1933. Nr. 2. 12—16.)

SCHÖNFELD.

**C. Bergell**, *Der Einfluß der Luft bei der Trocknung der Grundseifen.* CO<sub>2</sub> der Luft vermag beim Trocknen geringe Mengen von freier Fettsäure abzuspalten. Die Trocknung soll daher in möglichst starken Span bei guter Beheizung u. schwacher Belüftung erfolgen. (Seifensieder-Ztg. 61. 15—16. 10/1. 1934.)

HLOCH.

**Gilbert F. Caley**, *Flüssige Seifen.* Zus. u. Herst.-Vorschriften von fl. Seifen für Körper- u. Haarwäsche werden angeführt. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 16—17. Jan. 1934.)

HLOCH.

**Emil Klarmann**, *Desinfizierende Eigenschaften von Seifen.* Zusammenfassende Darst. der desinfizierenden Wrkg. von Seifen. Bei den reinen Salzen der gesätt. Fettsäuren steht die baktericide Wrkg. in direkter Beziehung zur Länge der C-Kette. Ungesätt. fettsaure Salze zeigen Spezifität gegenüber Pneumokokken u. Streptokokken, während sie gegen Staphylokokken geringere Wrkg. aufweisen. Die Wrkg. der verseiften Fettsäuren läßt sich durch Einführung chem. Gruppen erhöhen, z. B. durch Bromierung in der α-Stellung. Die baktericide Wrkg. techn. Seifen setzt sich aus der Summe ihrer Einzelbestandteile zusammen. Seifen können u. sollen jedoch nicht den Gebrauch eigentlicher Baktericide ersetzen. (Soap 9. 23—27. 107—15. Dez. 1933.)

HLOCH.

**G. Knigge**, *Japanisches Hartfett und Schaumkraft.* Ergänzung zu der C. 1933. II. 1273 referierten Arbeit. Der Zusatz von japan. Hartfett (gehärtetes japan. Fischöl) soll bei Ia-Toiletteseife nicht über 10% steigen u. auch bei der IIIa-Sorte ist ein Zusatz

von 40% infolge zu geringer Schaumkraft der Seife zu hoch. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19 293—294. 25/9. 1933.) HLOCH.

**G. Schuster**, *Neue Methode zum Nachweis von Kakaobutterfälschungen. Die Bestimmung der Azelainsäurezahl.* Die Azelainsäurezahl gibt die mg KOH zur Neutralisation von 1 g Mischung der unl. sauren Glyceride an, die durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation des Fettes entstehen. 40 g Kakaobutter, gel. in 400 ccm Aceton, werden mit 160 g KMnO<sub>4</sub> nach HILDTICH (vgl. C. 1931. II. 930) oxydiert. Das erhaltene unl. Prod. wird mit NaHSO<sub>3</sub> von MnO<sub>2</sub> befreit, in Ä. gel. u. die Lsg. verdampft. Der Rückstand, eine Mischung von Azelainsäureglyceriden u. Pelargonsäure wird in 350 ccm 80%ig. A. gel. u. genau mit konz. alkoh. NaOH neutralisiert. Dazu gibt man h. eine w. (70—80°) Lsg. von 6 g MgCl<sub>2</sub> (wasserfrei) in 60 ccm 80%ig. A. u. läßt 24 Stdn. bei 15° auskrystallisieren. Der Nd. (Mg-Salze der Azelainsäureglyceride) wird abfiltriert, mit 100 ccm 95%ig. A. zur Entfernung der Pelargonate, dann mit W. gewaschen u. schließlich im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Zur Best. der Azelainsäurezahl wird in 1 g der Mischung das Mg als MgSO<sub>4</sub> bestimmt. Dessen Umrechnung auf KOH bzw. 1 g des sauren Glycerids wird an einem Beispiel erläutert. Die neue Kennzahl betrug für 5 Proben Kakaobutter 98,3—99,5, Karitébutter 128,3—131,6, für Mischungen etwa entsprechend der Mischungsregel. (J. Pharm. Chim. [8] 18 (125). 527—35. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 760—62. 1933. Paris, Faculté de Pharm.) GROSZFIELD.

**Établissements Laclap (Soc. à Responsabilité Limitée)**, Frankreich, *Reinigungsmittel* für Gegenstände aller Art aus Metallen, z. B. Ag, Cu oder Ni, aus Krystall, Porzellan, Steingut, Holz etc., erhalten einestheils aus einer sd. Lsg. von 95 Teilen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 Teilen NaHCO<sub>3</sub> u. 3 Teilen Borax u. anderenteils aus reinem Al-Metall (98 bis 99%ig) in Form von Blättchen, kleinen Stücken oder Granalien. Das Al-Metall wird vor der Verwendung zur Rotglut gebracht u. an der Luft abgekühlt. Diese Maßnahme wird mehrmals wiederholt. Anschließend wird das Metall in eine 16%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. später in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetaucht u. mit W. abgespült u. getrocknet. Das Al-Metall wird in die vorerwähnte sd. Lsg. eingebracht u. die zu reinigenden Gegenstände werden darin 3—5 Min. lang eingetaucht. (F. P. 752 062 vom 11/6. 1932, ausg. 15/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Mittel zum Entfernen von Flecken*, insbesondere von Teer u. Pech auf Oberflächen, die mit einem Celluloseesterlack überzogen sind, bestehend aus *o*-Dichlorbenzol an Stelle von  $\alpha$ -Chlornaphthalin gemäß dem Hauptpatent, vgl. Schwz. P. 156 989; C. 1933. I. 3142. (F. P. 42825 vom 22/9. 1932, ausg. 4/11. 1933. Schwz. Prior. 30/12. 1931. Zus. zu F. P. 743 004; C. 1933. II. 4376.) M. F. MÜLLER.

**Edward T. Ladd**, Niagara Falls, N. Y., *Mittel zum Reinigen von verstopften Rohrleitungen für Haushaltsabwässer*, bestehend aus Kugeln von festem Ätzalkali, dem etwa 2% Aluminiumpulver zugesetzt worden sind. Die Kugeln werden entweder in die Rohrleitungen eingefüllt, worauf wenig W. nachgegeben wird, oder sie werden vorher in wenig W. gelöst u. die Lsg. wird in die Rohrleitungen eingefüllt. (Zeichnung.) (A. P. 1 928 226 vom 23/11. 1928, ausg. 26/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

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

**W. Gutman**, *Biancal*, eine neue organische Verbindung für Textilien. Bericht über das von den Farb- u. Gerbstoffwerken CARL FLESCH JR. in den Handel gebrachte „Biancal“ — einen *Naphthalinmonosulfopersäureester*. Das Prod. besitzt im wesentlichen bleichende Eig., soll haltbarer als Perboratlsgg. sein u. wird zur Behandlung von Wolle, Baumwolle u. Seide empfohlen. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bäder, die sehr empfindlich gegen katalyt. wirksame Schwermetallspuren (Cu) sind, lassen sich durch Zusatz von *Biancal* + *Pyrophosphat* stabilisieren. Eisengefäße u. Gerätschaften sind zu vermeiden. Wss. Lsgg. von *Biancal* zers. sich über 85°. (J. Soc. Dyers Colourists 49. 373—77. Dez. 1933.) BERSIN.

**A. E. Sunderland**, *Einige Notizen über Ölen, Walken und Waschen von Wollwaren*. Vf. hebt zunächst die Vorzüge von Mineralöl hervor: es ist stets neutral, es oxydiert u. klebt nicht, es löst leicht Fette u. Metallseifen, es greift das Metall der Maschinen nicht an, es wird nie ranzig, bildet keine Kalkseifen u. ist — nach Vf. — leicht entfernbar. Die gebräuchlichen Tier- u. Pflanzenöle bestehen aus freier Fett-

säure u. Glycerid; Olivenöl, Cocosnuß- u. Palmkernöl haben nur wenig freie Fettsäuren, Lardöl bis 30% u. Olein oder Rotöl bis 96%. Nur die freie Fettsäure wird leicht durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verseift, das Glycerid wird mit Hilfe dieser Seife emulsiert u. von der Faser entfernt. In England wird meist reines Öl, in Amerika mit Borax oder  $\text{NH}_3$  emulgiertes Öl verwandt. Für mit  $\text{AlCl}_3$  carbonisierte Wolle ist Olivenöl üblich, doch wäre Mineralöl ebenso gut, auch bei chromgebeizten Wollen. Die Walke geschieht entweder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein, wie bei mit Rotöl geölter Ware, oder mit Seife. Außer der Breitenänderung sollte auch die Längenänderung überwacht werden. Sollen erhebliche Gewichtsschwankungen ausbleiben, so ist gute Kontrolle der Seifen nötig. Bei der auf die Walke folgenden Wäsche ist auf guten Zustand der Abquetschwalzen in der Waschmaschine zu achten. (Text. Colorist 55. 810—12. Dez. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Walke im Schmutz oder Walke entgerbert?* Die Schmutzwalke, die Zeit u. Arbeit erspart u. kernigere Ware liefert, ist überall da anwendbar, wo zum Schmelzen der Wolle Olein oder andere leicht verseifbare Fette oder Öle verwandt wurden. Bei besonders schmutziger Ware ist ein Zusatz eines Fettalkoholsulfonats, z. B. *Sapidan*, zur Soda ratsam. (Z. ges. Textilind. 37. 53—54. 17/1. 1934.) FRIEDEMANN.

**Dale S. Chamberlin**, *Chemische Aufgaben in der Seidenzweignungsindustrie*. Öle u. Ölemulsionen für alle Zwecke des Seidenzweigners. (Amer. Silk Rayon J. 52. Nr. 12. 35—36. Dez. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Die Grundzüge der Mercerisation*. Allgemeine Übersicht mit Benutzung der Patent- u. Zeitschriftenliteratur. (Text. Colorist 55. 821—23. 850. Dez. 1933.) FRIEDE.

—, *Mercerisierung tierischer Fasern und halbwoleener und halbseidener Gewebe*. Übersicht über die Patent- u. Zeitschriftenliteratur. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 829—35. Nov. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Kettmercerisation*. Ketten können ohne vorheriges Auskochen mercerisiert werden, wenn man der Lauge etwa 2% eines geeigneten Netzmittels zusetzt. (Text. Wld. 83. 2176. Dez. 1933.) FRIEDEMANN.

**E. Pallas**, *Ein Verfahren zur Herstellung von Kunstwolle*. Das Verf. betrifft die Herst. von Kunstwolle aus Jute oder ähnlichen Pflanzen der Tiliaceengattung. Die rohen Jutefasern z. B. werden auf Längen von 20—25 cm geschnitten, 45 Minuten in einem k. Bad von  $\text{NaOH}$  von 30° B $\acute{e}$  belassen, in der Schleuder entwässert u. bei 65—70° in einer Trockentrommel 30 Minuten getrocknet. Darauf wird gewaschen, geschleudert, mit Na-Borat (5° B $\acute{e}$ ) oder Na-Hypochlorit gebleicht, gewaschen u. mit Bisulfid u. mit Säure völlig chlor- u. alkalifrei gemacht. Zum Schluß gibt man den Fasern durch Ölen mit sulfurierten Ölen mehr Geschmeidigkeit. (Kunststoffe 23. 281—82. Dez. 1933.) FRIEDEMANN.

**H. J. Woods**, „*Superkontraktion*“ und „*Einstellung*“ („*set*“) in tierischen Haaren. Bei der Dehnung der Faser werden die im n. Zustand gefalteten Hauptketten gestreckt. Unter dem gemeinsamen Einfluß der hier durch in den Seitenbindungen verursachten Spannungen u. der hydrolyt. Wrkg. von W., Alkali etc. erfolgt eine Zerstörung gewisser Seitenketten, die zu der Erscheinung der „*Relaxation*“ oder Spannungsverlust bei der gespannt gehaltenen Faser führt. Der Zerstörung von Brückenbindungen folgt eine Wiedervereinigung in neuen spannungsfreien Konfigurationen, infolge derer die Faser einen gewissen Widerstand zeigt, nach der Entfernung der spannenden Kraft zur ursprünglichen Länge zurückzukehren, u. bei hinreichend ausgesprochenem Neubau von Bindungen kann die Faser eine „*Einstellung*“ („*set*“) bei größerer Länge annehmen. Die der Kontraktionswrkg. von Dampf widerstehende „*Einstellung*“ wurde als „*bleibende*“ *Einstellung* (permanent set) bezeichnet. „*Einstellung*“ u. *Superkontraktion*“ (Kontraktion auf eine geringere Länge als die Anfangslänge) von COTSWOLD-Wollfasern werden bei verschiedenen Behandlungen zeitlich verfolgt. Es gelang, die beiden Effekte der Zerstörung von Bindungen u. der „*Einstellung*“ zu trennen. Durch Einlegen der Fasern in gesätt.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. wird die „*einstellende*“ Wrkg. von Dampf sehr verzögert. (Nature, London 132. 709—10. 4/11. 1933. Leeds, Univ.) KRÜGER.

**J. B. Speakman**, *Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in Wolle*. (Vgl. WOODS, vorst. Ref.) Die Erscheinung der Superkontraktion steht in Zusammenhang mit der Zerstörung von Disulfidbindungen in der Wolle. Die Möglichkeit der Rk.:  $\text{R-S-S-R} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-SH} + \text{R-S-OH}$  wird durch die Beobachtung (gemeinsam mit C. A. Cooper) bestätigt, daß mit W. in Ggw. von Hg-Dampf erhitzte Wolle schon bei 55° rasch mit HgS verunreinigt wird. Die Wiederbildg. neuer Bindungen findet wahrscheinlich nach der Gleichung:  $\text{R-S-OH} + \text{R-NH}_2 = \text{R-S-NH-R} + \text{H}_2\text{O}$  statt. Mit gesätt.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. 17 Stdn. in der Kälte (zur Verwandlung der Disulfidgruppe

in R—SO<sub>3</sub>H) behandelte Fasern zeigen eine beträchtlich geringere Fähigkeit, eine bleibende „Einstellung“ anzunehmen. Der durch längere Behandlung mit Barytwasser bewirkten Entfernung des S aus der Wolle geht wahrscheinlich die Bldg. einer Additionsverb. voraus. Mit k. gesätt. Barytwasser 1½ Stde. behandelte Fasern können bei 1-std. Kochen mit 5%<sub>ig</sub>. Bisulfitslg. nicht kontrahieren u. haben nicht die Fähigkeit zur bleibenden „Einstellung“. (Nature, London 132. 930. 16/12. 1933. Leeds, Univ.) KRÜ.

**P. Kraus, H. Markert und O. Viertel**, *Untersuchungen über die Veränderungen des Wollhaares während seiner Verarbeitung bis zum fertigen Streichgarn Tuch.* (2. Teil.) (1. vgl. C. 1933. II. 2211.) Die Wollfaser ist Schädigungen mechan. u. chem. Natur während des ganzen Veredelungsvorganges ausgesetzt; besonders wirken saure u. alkal. Medien auf sie ein. Zwecks Unters. dieser Verhältnisse haben Vff. zwei Wollen, eine *Austral Merinowolle* (A) u. eine *Austral feine Crossbred Wolle* (C) genau nach ihren physikal. u. textiltchn. Eigg. hin geprüft u. abschichtlich durch alkal. Behandlung (0,3%<sub>ig</sub>. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 90°) u. saure Behandlung (5-std. Kochen mit 0,5%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) geschädigt. In beiden Fällen, besonders bei saurer Behandlung u. bei der feineren Wollsorte, wurde die Faser stark geschädigt, besonders hinsichtlich der Naßfestigkeit. Die *Wollschutzmittel* des Handels, im wesentlichen Eiweiß- u. Leimkörper, verbessern wohl das Aussehen, aber kaum die Festigkeitseigg. An chem. Methoden zur Prüfung der Faserschädigung wurden die Best. des S-Geh. u. des I. N, die Bichromatzahl, die Anfärbung mit Methylblau u. die Diazork. nach PAULY u. BINZ verwandt. Die N-Best., die Bichromatzahl u. die Diazork. zeigten eine geringe Wrkg. der Wollschutzmittel; eine tiefgehende Wrkg. wird durch ihre geringe Affinität zur Wollfaser verhindert. Die Netzwrkg. der Wollschutzmittel wurde mit der von *Nekal BX*, *Igepon T* u. *Gardinol WA* verglichen: sie war bei drei der vier geprüften Schutzmittel gering. Insgesamt zeigte es sich, daß gute Netzfähigkeit zwar schützend wirken kann, aber auch durch bessere Alkaliaufsaugung ungünstig. Die Gesamtwrkg. eines Netzmittels resultiert aus dem Zusammenspiel dieser drei Komponenten. Vff. haben mit ihrem *Deforgarnapparat* eine sehr brauchbare Prüfung auf Faserschädigung durch Messung der Faserelastizität ausgearbeitet. Als sehr brauchbar erwies sich ferner die Quellungs-methode mit ammoniakal. KOH nach MARKERT (C. 1933. I. 3824); sie wurde besonders für Säureschädigungen der Wolle als brauchbar erwiesen. (Forschungsh. dtsh. Forsch.-Inst. Textilind. Dresden 15. 66 Seiten. 1933.) FRIEDEMANN.

**John H. Skinkle**, *Festigkeit von Wollgarn bei dem isoelektrischen Punkt.* Da am isoelekt. Punkt die Quellung der Faser am geringsten u. die Oberfläche der Faser am wenigsten gelatinös u. schlüpfrig ist, so müßte hier auch das Maximum der Festigkeit liegen. Dieses Maximum findet Vf. bei  $p_H = 3,2-3,6$ , was im Widerspruch zu der Annahme SPEAKMANS (C. 1925. II. 986) steht, der den isoelekt. Punkt der Wolle auf 4,8 verlegt. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 1-2. 1/1. 1934.) FRIEDEMANN.

**Hiroshi Sobue und Saburō Manago**, *Viscositätsuntersuchung von Seidenlösung. I. Wirkung von Nickel und Kupfer in der ammoniakalischen Lösung.* Die Viscosität von *Kupferamminslgg.*, *Nickeloxydammioniakslgg.* u. Gemischen beider mit u. ohne Zusatz von *Seide* wird bei verschiedenen Tempp. (15-30°) im OSTWALD'schen Viscosimeter gemessen. Anwendung der EINSTEIN'schen Gleichung ergibt, daß die Quellung des Seidenteilchens in Gemischen von Kupferamminslg. mit wenig Nickeloxydammioniakslg. bei 30° am geringsten ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 576 B-79 B. Okt. 1933. Tokyo, Univ. Coll. of Techn. [n. engl. Ausz. ref.]) KRÜGER.

**R. Tsunokaye und G. Enomoto**, *Elektrische Leitfähigkeit von Seide und anderen Textilfasern.* (J. Soc. Dyers Colourists 49. 377-79. 1933. — C. 1933. II. 3214.) SÜVERN.

**Kristian O. Berg**, *Veränderungen des Zellstoffs bei der Mahlung.* (Anfang vgl. C. 1934. I. 793.) Zwecks Unters. des Schleimanteils im gemahlten Stoff wurde der Schleim im *Klem-Hurums Research Flour-Tester* (C. 1932. I. 763) gesondert gesammelt. Als Schleim wurde dabei der Anteil bezeichnet, der nacheinander die Siebe 80, 110 u. 150 passiert hatte. Die Feinheit der Fasern wurde mkr. u. durch Sedimentierung in 96%<sub>ig</sub>. A. gemessen u. nach den Formeln von STOKES, LAMB, GANS u. PRZIBRAM ausgewertet. Die mkr. gemessenen Größen lagen dabei erheblich höher als die durch Sedimentierung ermittelten. Nach Verss. des Vf. an einer Reihe deutscher u. nord., Zellstoffe verläuft die Mahlung in drei Stadien: zuerst werden die Fasern verkleinert, die Festigkeit steigt wenig an; dann steigt die Verkleinerung nur mäßig, die Festigkeit stark an; zuletzt bleiben Festigkeit u. Faserfeinheit konstant, worauf als nächste Stufe die Verschleimung erfolgt. Die starke Festigkeitszunahme bei Mahlgraden über

30° SCHOPPER-RIEGLER bei fast konstant bleibender *Nullreißlänge* erklärt Vf. durch die zunehmende Entstehung von Schleim bei der Mahlung. (Papierfabrikant 31. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 617—22. 19/11. 1933.) FRIEDEMANN.

**H. C. Reimer**, *Mahlungs- und Färbefragen*. Ratschläge für richtige Holländerarbeit u. Vermeidung von Zweiseitigkeit u. scheckigen Fasern durch richtige Wahl u. Zugabe des Farbstoffs, richtige Leimung u. Abstimmung der Farbstoffe auf Fasern, Leimung u. Füllstoffe. (Paper Mill Wood Pulp News 56. Nr. 52. 4. 30/12. 1933.) FRIEDE.

**Julius Grant**, *Einiges zur Frage des Verschießens*. Das Verschießen der Farbe hat, vom Standpunkte des Papiermachers, vier Hauptursachen: das Verschießen durch Licht, durch Hitze u. Feuchtigkeit (Tropen), durch Atmosphärien (O u. SO<sub>2</sub>) u. durch die Art des Rohmaterials. Die Belichtung mit Tageslicht ist von Temp., Luftfeuchtigkeit u. Bewölkung weitgehend abhängig, aber natürlich stets der Standard, der Kohle-Lichtbogen (*Fadeometer*) gibt bei roten u. gelben Tönen Ausbleichfarben, die dem Sonnenlicht fremd sind. Die *Hg-Lampe* mit ihren vorwiegend ultravioletten Strahlen gibt, namentlich bei starkem Ausbleichen, von der Sonnenbelichtung abweichende Resultate. Man kann indessen die Änderung in der Fluorescenz der Farben im ultravioletten Lichte als Maß des Verschießens benutzen; diese Methode ist sehr schnell, in Genauigkeit dem Kohle-Lichtbogen gleich, aber vom Sonnenlicht namentlich bei bas. Farben u. Pigmenten abweichend. Das gefilterte Licht der Hg-Lampe arbeitet viel langsamer u. unsicherer als das unfilterte; auch das Verh. von Sonnenlicht u. infraroten Strahlen beweist die selektive Wrkg. des Spektrums auf Farben. Weiße u. farbige Pigmente lassen sich am allgemeinen mit der Hg-Lampe prüfen, nur bei Ultramarin wurden Resultate erhalten, die sich mit denen bei Sonnenbestrahlung nicht deckten. Weiße oder ungefärbte Papiere zeigen bei Belichtung Erhöhung der Alkalilöslichkeit, der Cu-Zahl u. der Furfurzahl, hingegen Abnahme der Falzzahl. Unter trop. Verhältnissen zeigen Halbstoffe mit niedriger Cu-Zahl eine schlechtere Stabilität gegen Licht, hingegen eine bessere beim Lagern im Dunkeln oder im zerstreuten Licht; der Einfluß der Wärme ist in jedem Fall bedeutender als der des Lichts. Die Tintenfestigkeit wird durch kurzwellige Strahlen beeinflußt, daher leidet sie durch gewöhnliches Tageslicht weniger als durch Tropenlicht u. noch weniger als durch Hg-Licht. (Wld. Paper Trade Rev. 100. 1866. 1904—06. 1944—46. 1984—89; Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 86. Annual Number 65—71. 1933.) FRIEDEMANN.

**Louis Elsberg Wise** und **Henry C. Unkauf**, *Die Chemie des Holzes*. V. *Das Arabogalaktan in westamerikanischem Lärchenholz*. (IV. vgl. C. 1933. II. 299.) Das Arabogalaktan von WISE u. PETERSON (C. 1930. I. 3799) wird 1. wie früher durch Heißwasser-Extraktion; 2. nach einer Kaltwasser-Extraktionsmethode hergestellt. Die nach beiden Verff. gewonnenen Prodd. sind ident. Fraktionierte Fällung der wss. Lsgg. des Arabogalaktans mit A. u. Unters. der Fraktionen auf Reduktionsvermögen, Anhydroarabinosegeh., Hydrolysengrad in der Zeiteinheit u. spezif. Drehung ergab keine Unterschiede. Das Arabogalaktan wird daher als definierte chem. Verb. aufgefaßt. — Kaltwasser-Extraktion: 500 g Späne von *Larix occidentalis* werden mit 3 l W. u. 20 cem Toluol 3 Wochen bei Zimmertemp. stehen gelassen, durch ein Leinentuch filtriert, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert, unter vermindertem Druck von dünnen Sirup eingeengt, A. in kleinen Portionen bis zur bleibenden Trübung zugegeben u. unter Saugen durch Tierkohle filtriert. Den erhaltenen klaren Sirup unter Rühren in einen großen Überschuß von A. eingießen, den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit 95%<sub>ig</sub> u. absol. A. u. getrocknetem Ä. waschen u. bei Zimmertemp. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Weißes, körniges Pulver; Ausbeute ca. 9%<sub>o</sub> der lufttrockenen Späne. Der Rückstand der Tierkohlefiltration liefert beim Wiederauflösen in W., Eindampfen im Vakuum u. Fällen mit A. einen braunen, gummiartigen Nd., der beim Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer körnigen, glasigen M. erstarrt. — Das über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Arabogalaktan enthält noch über 4%<sub>o</sub> W. (Cellulosechem. 14. 20—24. 1933. New York State Coll. of Forestry u. Syracuse Univ. [N. Y.]) KRÜGER.

**Friedrich Bergius**, *Verwendung von Holz zur Herstellung von Futtermitteln, Alkohol und Glucose*. (Vgl. C. 1934. I. 633.) (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 1045—52., Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 439—47. 29/12. 1933.) SCHINDLER.

**L. I. Anzuz**, *Alkoholdarstellung aus Cellulose*. Mit 37%<sub>ig</sub> HCl wird in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> eine ebenso weitgehende Verzuckerung von Cellulose erreicht wie mit 42%<sub>ig</sub> HCl. Als Nebenprod. entsteht Essigsäure. Erhalten wurden vergärbare Zucker mit einer Ausbeute bis 280 l A. pro t lufttrockenen Holzmehles. (Chem. J. Ser. B. J. angew.

Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 705—09. 1933.) SCHÖNFELD.

**F. Komarow**, *Zum Studium der chemischen Zusammensetzung des Holzstoffes. I.* (Vgl. C. 1933. I. 3821.) Vergleichende Bestst. des Cellulosegeh. im Holzstoff nach KÜRSCHER u. HOFFER (I) u. nach KROSS u. BEVAN (II). Der Zersetzungsgrad der nach I erhaltenen Cellulose ist höher als bei II. Die Menge der Rückstands-pentosane in der Cellulose ist bei I viel geringer als bei II, aber auch nach I hergestellte Cellulose ist nicht frei von Pentosanen. Die Celluloseausbeuten nach II, nach Abzug der Pentosane, sind um 4—8% höher als nach I. — Die nach BERTRAND bestimmte Menge der reduzierenden Zucker im n. Holzstoffextrakt der Tanne, Fichte u. Erle beträgt 0,08—0,46% vom Holzstoff. Der Holzstoff der Zweige ist reicher an reduzierenden Zuckern als der Holzstoff des Stammes. Weidenholzstoff ergibt 1,13% reduzierende Zucker. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 303—10. 1933.) SCHÖNFELD.

**Carl Du Rietz**, *Der Austausch von Kationen bei starkem Sulfitzellstoff.* (Zellstoff u. Papier 13. 558—60. 14. 17—18. Dez. 1933. Stockholm, Techn. Hochsch. — C. 1933. II. 2609.) KRÜGER.

**E. Belani**, *Das „Drim“-Verfahren.* Nach diesem Verf. wird das Rohmaterial (Holz, Stroh, Gräser oder Jute) zuerst zerkleinert, dann dem Holländer zugeleitet u. mit NaOH behandelt u. gemahlen. Hierauf wird in „Saugrührbüten“ gewaschen u. erst mit schwachen Hypochloritlaugen u. dann mit n. verdünnter NaOH behandelt. Der abermals gewaschene Stoff geht dann durch die Reinigungsapparate (Knoten- u. Sandfänger, Eindicker usw.) u. wird zuletzt gebleicht. Der Chlorverbrauch des Verf. beträgt 30% vom erzielten Zellstoff. (Zbl. Papierind. 52. 3—5. 1/1. 1934.) FRIEDE.

**Ichiro Sakurada und Ichiro Kido**, *Über die Quellung und Auflösung von Benzylcellulose in organischen Flüssigkeiten.* Quellbarkeit u. Lösbarkeit von Dibenzylcellulose in zahlreichen organ. Fl. werden makroskop. u. mkr. beobachtet; bei den quellungsakt. Fl. wird der Quellgrad an Filmen quantitativ bestimmt. Nichtpolare Fl. lösen nicht vollständig (Bzl. löst größtenteils), sind aber gewöhnlich sehr gute Quellungsmittel. In Hexan u. W. quillt Benzylcellulose am schwächsten, in Tetralin ist sie vollständig l. Vollkommen lösende Fl. haben ein Dipolmoment  $\mu > 1$  u.  $\mu/V$  ( $V$  = Molekularvol.)  $> 12,7$ . Alkohole u. die niedrigsten Homologen der Ester u. Ketone (Methylformiat bzw. Aceton) sind jedoch — wahrscheinlich wegen starker Assoziation — keine vollständigen Lösungsmm. Halogenierte KW-stoffe sind gewöhnlich gute Lösungsmm., desgleichen Substitutionsprodd. des Bzl. (-Cl, -NO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>Cl). 1 Mol. Benzylcellulose C<sub>6</sub>-Einheit bindet 1,08; 1,11 bzw. 0,95 Moll. A., Propyl- bzw. Butylalkohol. Isoalkohole quellen gewöhnlich schlechter als n. Eg. löst nur teilweise, Propionsäure vollständig, Milchsäure ist ein schlechtes Quellungsmittel. Äthylformiat, Methyl- u. Äthylacetat sind gute Lösungsmm., Propyl-, Butyl- u. Amylacetat wieder schlechtere. Methyläthylketon löst vollständig, Aceton nur teilweise. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 656B—59B. Dez. 1933. Kioto, Inst. of Physiol. and Chem. Res. [n. dtsh. Ausz. ref.].) KRÜGER.

**Jos. Schneider**, *Zentrifugen- oder Bobinenspinverfahren?* Krit. Bewertung der beiden Spinnssysteme, von denen keines alle Vorteile auf sich vereinigt. Neuangelegte japan. u. amerikan. Fabriken arbeiten fast durchweg nach dem Zentrifugenverf. (Kunstseide 16. 2—4. Jan. 1934.) SÜVERN.

**C. L. Moore**, *Spinnen und Koagulieren.* Die einzelnen Stufen der fabrikmäßigen Herst. von Kunstseide sind besprochen. Fortschritte sind erzielt durch die Verwendung säurebeständiger Metalle für die App., das Klären der Spinnlsg. durch Zentrifugieren, z. B. mit der Sharpless super-Zentrifuge, durch die Spinnpumpe nach VAN DARTELEN (Holl. P. 26 370), durch Spinndüsen aus Legierungen von Au, Pt, Pd, Ir, Ta u. Ag, besonders aus Ag u. Pd, durch Führer mit Rubineinlage, durch Überwachen der Vollständigkeit der Koagulation durch Titrieren mit J u. in der Konstruktion der Spinn-töpfe. (Silk and Rayon 8. 21—25. Jan. 1934.) SÜVERN.

**Werner Schepmann**, *Die Kupferkunstseide und ihre besonderen Verwendungsgebiete.* Von Verwendungsgebieten sind behandelt Wäscheartikel, Kleiderstoffe, Druckartikel, Futterstoffe, Bandartikel, die Strumpfindustrie u. Trikotagenstoffe. Muster. (Melliands Textilber. 15. 8—9. Jan. 1934. Wuppertal.) SÜVERN.

**W. Stahl**, *Die Glanztrübung der Acetatkunstseide in heißen Bädern.* (Text. Colorist 55. 816. 852. Dez. 1933. — C. 1932. I. 893.) FRIEDEMANN.

**E. Reisemann**, *Die Rückgewinnung von Aceton und anderen Lösemitteln bei der Acetat- und Nitrosideherstellung*. Angaben über das Arbeiten mit der *Aktivkohle Supersorbor* der CARBO-UNION. (Kunstseide 15. 460—63. 1933.) SÜVERN.

**A. J. Medwedew**, *Zur Frage der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Nitrocellulosefilmen durch Zusätze*. Eine in Aceton gel. A.-Ä.-I. Nitrocellulose der Fabrik ROSCHAL (U. d. S. S. R.) wird fraktioniert mit wss. Aceton gefällt u. die erhaltenen Prodd. auf N-Geh., Aschengeh., Farbe u. Viscosität der Lsgg. untersucht. (Kunststoffe 23. 249—51. Nov. 1933.) W. WOLFF.

**A. J. Medwedew**, *Zur Frage der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Nitrocellulosefilmen durch Zusätze*. (Vgl. vorst. Ref.) Die mechan. Eigg. von Nitrocellulosefilmen werden durch Zusatz von synthetischen hochmolekularen Körpern (z. B. Polyvinylacetat in Mengen von 10%) verbessert. Bezüglich Einzelheiten muß auf die graph. Darstst. des Originals verwiesen werden. (Kunststoffe 23. 272—76. 1933.) W. WOLFF.

**W. Brecht und O. Imset**, *Der Einreiß- und der Durchreißwiderstand von Papieren*. Techn., physikal. u. mathemat. Betrachtung des Einreißen von Papier. Unterschied zwischen Einreißen u. Durchreißen. Kritik des *Elmendorffapp.*, der nach Vf. kein Einreißen, sondern ein Durchreißen mißt. Die *manuelle Einreißprobe* u. die *manuelle Durchreißprobe* werden eingehend physikal. u. mathemat. abgeleitet u. in ihrem Wesen miteinander verglichen. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Meßverf. wird festgelegt. (Vgl. auch C. 1933. II. 2610 u. C. 1934. I. 1135.) (Zellstoff u. Papier 13. 564—67. 14. 14—16. Jan. 1934.) FRIEDEMANN.

**L. Bloch**, *Papierprüfung mit Sperrschichtphotozellen*. Ausführung photometr. Papierprüfungen unter Benutzung von *Sperrschichtzellen*, z. B. der *Sperrschichtzelle* der SÜDDEUTSCHEN APPARATEFABRIK, Nürnberg. Bei dieser Zelle ist die Sperrschicht—Selen oder ein schwer leitendes Metalloxyd—zwischen zwei leitenden Metallschichten angeordnet. Das Licht durchdringt die obere, sehr dünne, Metallschicht u. trifft auf die Sperrschicht auf, wobei eine elektr. Spannungsdifferenz zwischen den beiden Metallflächen entsteht u. einen Strom erzeugt, der mit empfindlichen Meßinstrumenten direkt, ohne Spiegelgalvanometer, gemessen werden kann. Beschreibung u. physikal.-mathemat. Berechnung der Messung von Reflektion, Glanz, Lichtdurchlässigkeit u. Durchsichtigkeit. (Zellstoff u. Papier 14. 9—13. Jan. 1934.) FRIEDEMANN.

**Ronald G. Macdonald**, *Menge des Striches von mineralisch gestrichenen Papieren*. Das Papiermuster, das nicht unter 25 Quadrat Zoll haben soll, wird lufttrocken gewogen u. in ein Gefäß eingelegt, das eine Enzym-lsg., am besten *Degoma D. L.* von der RÖHM & HAAS Co., Philadelphia, enthält; hier läßt man es 1 Stde. bei 50°. Der Strich hat sich dann soweit gelockert, daß er mit einer Kamelhaarbürste vom Papier entfernt werden kann. Das völlig rein gebürstete Papier wird getrocknet u. zurückgewogen. Ursprungsgewicht—Endgewicht ist das Gewicht des Aufstrichs. Die Genauigkeit schwankt zwischen 0,5 u. 2%, (Paper Trade J. 98. 37. 4/1. 1934.) FRIEDEMANN.

**A. Klughardt**, *Über Glanz und Glätte*. Vorschlag zur Best. der *Glätte von Papieren* auf opt. Wege durch Ermittlung der *Glanzzahlen* bei stets derselben Grundhelligkeit u. durch Division der *Glanzzahlen* durch die zugehörigen Brechungsexponenten. (Über Glanzmessung vgl. C. 1933. II. 3511.) (Papierfabrikant 31. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 697—701. 27/12. 1933.) FRIEDEMANN.

**A. Klughardt**, *Zur Glanzmessung an durchsichtigen und durchscheinenden Stoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der *Glanzprüfung durchsichtiger oder durchscheinender Stoffe* mit dem *Pulfrichphotometer* ist die Verwendung einer undurchsichtigen Unterlage notwendig, deren Oberflächenbeschaffenheit natürlich die Messung beeinflusst. Um diesen Faktor auszuschalten, schlägt Vf. die Verwendung des *Barytweiß* vor, das keinen Eigenglanz hat u. von konstanter Helligkeit ist. Verschiedene Beispiele für farblose u. farbige durchsichtige Stoffe u. für durchscheinende Papiere, z. B. Schreibmaschinendurchschlagpapiere. (Papierfabrikant 31. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 703—05. 27/12. 1933.) FRIEDEMANN.

**Lauri Paloheimo und Viljo Valavaara**, *Untersuchungen über die Jodcolorimetrie der Cellulosedextrine nebst Grundlinien einer jodcolorimetrischen Cellulosebestimmungs-methode*. Cellulose wird mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Lichtabsorption der J-haltigen Dextrinlsgg. mittels des PULFRICH-Photometers untersucht. Mit fortschreitender Hydrolyse wird die Farbe von Blau über Violett, Rot u. Orange bis Gelb verschoben, in dem gleichen Sinne wirkt Abnahme des J-Geh. (Herst. der verd. J-Lsgg. aus einer mit J bei Zimmertemp. gesätt. KJ-

Grundlsg.) oder der Cellulosekonz. Stärkedextrin in schwach saurer Lsg. scheint ein bedeutend empfindlicheres Reagens auf J zu sein als Cellulosedextrin in stark saurer Lsg. In den Cellulosedextrinlsgg. entsteht die Jodfarbe nur langsam u. ist sehr temperaturrempfindlich; die Änderungen bei Erwärmung sind im Gegensatz zur Stärke irreversibel. Die Hydrolyse der Cellulosedextrine schreitet langsam noch in 60,6%ig., wahrscheinlich auch noch in 53,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fort. — Es wird eine Jodeolorimetr. Cellulosebest.-Methode angegeben, bei der das durch 1/2-std. Kochen mit 1-n. NaOH von Nichtcellulosestoffen befreite Material unter genau festgelegten Bedingungen mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, mit J-Lsg. verd., im PULFRICH-Photometer bei Verwendung eines bestimmten Spektralfilters untersucht u. nach Berechnung des Extinktionskoeff. mittels einer Eichkurve der Cellulosegg. ermittelt wird. Cellulosepräparate verschiedenen Ursprungs sind colorimetr. gleichwertig. Vff. finden folgende Cellulosegehh.: Fichtenholz 40,7; Birkenholz 41,3; Roggenstroh 40,4; jung geerntetes Thimotheekheu 22,1%. Nachteil der Methode ist die außerordentliche Empfindlichkeit der Dextrinlsgg., insbesondere der J-haltigen Dextrinlsgg. (Biochem. Z. 266. 301—22. 12/11. 1933. Helsinki, Univ.) KRÜGER.

**D. I. Tumarkin**, *Einige Vereinfachungen in der Bestimmungsmethodik der Viscosität der Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*. Vereinfacht wurde das Trocknungsverf. (Entwässern mit A. u. Ä. u. 1/2-std. Trocknen bei 96—100°) vor der Prüfung u. das Durchführverf. der Kupferammoniak-Celluloselg., durch Einführung von Hg in das Viscosimeter. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 326—32. 1933.) SCHÖNFELD.

**A. I. Gerschon**, *Die Viscosität der kupferoxydammoniakalischen Celluloselösungen*. Die neue Methode zur Viscositätsbest. von Kupferammoniak-Celluloselg. hat folgende Grundlage: Wird die viscose Lsg. mit einer Fl. höherer D. vermischt, so entsteht eine grobe Emulsion; die Kugeln der schwereren Fl. sinken, koalescieren u. sammeln sich am Boden zu einer Fl. Bei Füllung des Viscosimeters nach dem pyknometr. Prinzip mit der schweren Fl., Cellulose u. Schweitzerreagens u. Drehung um eine horizontale Achse werden die Kugeln der schweren Fl. die Lsg. vermischen. Als schwere, inerte Fl. wurde Hg gewählt. Das Vermischen mit Hg ermöglicht die Viscositätsbest. sowohl nach der Ausflußmethode, wie der Methode des Glaskugelfalls. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 721—29. 1933.) SCHÖNFELD.

**Raffold Process Corp.**, Massachusetts, übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, V. St. A., *Herstellung von Erdalkalicarbonatfüllmitteln für die Papier-, Karton- und Pappefabrikation*. Durch Umsetzung von CaCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird CaCO<sub>3</sub> ausgefällt, ebenso fällt beim Einleiten von CO<sub>2</sub> in Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. BaCO<sub>3</sub> aus. In gleicher Weise wird aus Ca(OH)<sub>2</sub>, das eventuell noch die Oxide des Mg, Sr oder Ba enthält, durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder CO<sub>2</sub>-Gas das Carbonat bzw. Carbonatgemisch der Erdalkalimetalle ausgefällt. Um die in dem alkal. Füllmittel enthaltenen gröberen Anteile, deren Größe über 0,001" beträgt, zu zerkleinern, wird das Füllmittel in suspensierter Form in einer Kolloidmühle oder Homogenisiermaschine behandelt. Eventuell wird auch die Suspension durch ein feines Siebdratgewebe hindurchgeleitet. Zweckmäßig werden die bas. Bestandteile, z. B. die Kalkmilch, vor der Verwendung durch das Siebgewebe geleitet. (A. PP. 1 934 638, 1 934 639 vom 18/7. 1930, ausg. 7/11. 1933.) M. F. MÜ.

**Rafton Engineering Corp.**, übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, Mass., V. St. A., *Verfeinern von Ton*. Um Ton für gewisse Zwecke, z. B. zur Verwendung als Auflage auf Papier, zu verfeinern, wird er geschlämmt u. durch ein feinesmaschiges Gewebe hindurchgefiltert. (A. P. 1 934 642 vom 18/7. 1930, ausg. 7/11. 1933.) HEINRICHS.

**Rafton Engineering Corp.**, Massachusetts, übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, V. St. A., *Herstellung von Satinweiß für die Papier-, Karton- und Pappfabrikation*. Die Herst. geschieht in üblicher Weise durch Einw. von Alaun oder von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> auf Kalk oder CaCO<sub>3</sub>, eventuell in Ggw. von Glaubersalz. Der dabei erhaltene Nd. besteht aus groben, mittleren u. feinen Anteilen. Die groben Anteile von einer Körnchengröße von über 0,001" werden aus der Nd.-Suspension durch Filtrieren entfernt oder zerkleinert, indem die Suspension in einer Kolloidmühle oder Homogenisiermaschine behandelt wird. (A. PP. 1 934 640, 1 934 641 vom 18/7. 1930, ausg. 7/11. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Champion Coated Paper Co.**, Hamilton, übert. von: **Donald B. Bradner**, Oxford, V. St. A., *Herstellung von mit Mineralstoffen überzogenem Papier*. Eine wss. Suspension der Mineralstoffe wird auf eine sich bewegende Papierbahn aufgebracht, über die eine sich gegenläufige Bahn bewegt; dabei werden die Mineralstoffe auf der unteren Papierbahn gleichmäßig verteilt. Die obere Bahn wird ununterbrochen von den anhaftenden Mineralstoffen befreit. (Zeichnung.) (A. P. 1 933 963 vom 18/12. 1931, ausg. 7/11. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Jaroslav's Erste Glimmerwaren-Fabrik in Berlin**, Berlin, *Bedrucktes, beschriebenes oder bezeichnetes Papier in Gestalt von Landkarten, Urkunden oder Zeichnungen*, gek. durch ein auf die bedruckte, beschriebene oder bezeichnete Seite des Papiers aufgeklebtes, durch Imprägnieren wasserdicht u. klar durchsichtig gemachtes Textilgewebe, insbesondere Ölseide. (D. R. P. 589 998 Kl. 55f vom 2/9. 1931, ausg. 19/12. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Hendrik Jacobus Prins**, Hilversum, Holland, *Verfahren zum Undurchlässigmachen von Papier und dergleichen Stoffen, sowie Waren daraus unter Anwendung einer Behandlung derselben mit einer Latexemulsion oder einer Emulsion aus Gummi, Guttapercha, Balata u. dgl. pflanzlichen Harzen oder Mischungen daraus*, dad. gek., daß für die Behandlung ein Gummilatex von höchstens 40% Gummigeh. verwendet wird u. daß die Stoffe oder Waren daraus sodann einer Behandlung mit einer wachsartigen Substanz oder Mischungen solcher in geschmolzenem Zustande, gel. als Emulsion oder Suspension, unterzogen u. schließlich auf eine Temp. erhitzt werden, die nahe dem F. der wachsartigen Stoffe liegt oder diesen übersteigt. Vor der Behandlung der Stoffe oder Waren daraus werden Füllmittel für die Poren aufgebracht. Die Behandlung mit den wachsartigen Stoffen wird mittels einer völligen Durchtränkung, insbesondere von der Außenseite ausgehend, vorgenommen. Gemäß Anspruch 4 werden Außen- u. Innenflächen der zu behandelnden Gegenstände in verschiedener Weise imprägniert, indem z. B. eine Fläche mit dem Gummilatex u. die andere Fläche mit Wachs oder Wachsmischungen versehen wird u. darauf durch Erhitzen auf eine geeignete Temp. der erwünschte Erfolg erreicht wird. (Oe. P. 135 352 vom 10/5. 1932, ausg. 10/11. 1933. E. Prior. 27/5. 1931.)

M. F. MÜLLER.

**Edward H. Angier**, Framingham, Mass., *Herstellung von mit Asphalt wasserdicht gemachtem Krepappier*. Die abrollende Papierbahn wird auf einer horizontalen Fläche auf der oberen Seite mit einer Asphaltemulsion überzogen u. über eine Saugfläche geführt, wobei der Asphalt auf dem Papier koaguliert wird. Anschließend wird das Papier über eine Krepptrolle geführt. (Zeichnung.) (A. P. 1 928 045 vom 10/10. 1932, ausg. 26/9. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Alexander Winogradow**, New York, *Herstellung von feuerfester Papp*. Die Papp wird mit einer alkoh. Lsg. von  $H_2PO_4$  getränkt, anschließend mit  $NH_3$  behandelt, so daß sich  $(NH_4)_2H_2PO_4$  u.  $(NH_4)_2HPO_4$  bildet, u. getrocknet. (A. P. 1 928 805 vom 8/10. 1931, ausg. 3/10. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Jens William Aegidius Elling**, Oslo, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus zellstoffhaltigem Fasergut*, gemäß dem die Aufschlußfl. zwischen zwei Kochern abwechselnd hin u. zurück geleitet wird, so daß der Fl.-Spiegel in dem einen Kocher abwechselnd steigt u. fällt, während er in dem anderen Kocher abwechselnd fällt u. steigt, dad. gek., daß jeder der Kocher oder Kochersätze mit dem Fasergut beschickt u. die Aufschlußfl. aus dem einen in den anderen Kocher oder Kochersatz durch eine mit Erhitzer u. Umschaltventil ausgerüstete Verbindungsleitung gepumpt wird. (Zeichnung.) Vgl. N. P. 51065; C. 1933. II. 3212. (D. R. P. 589 751 Kl. 55b vom 29/4. 1930, ausg. 13/12. 1933. N. Prior. 17/6. 1929.)

M. F. MÜLLER.

**Aleksander Lampén**, Imatra, Finnland, *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von mechanischen Verunreinigungen aus Zellstoff oder Papierstoff*. Der Stoff wird mit W. zu einem Brei angerührt u. erhitzt. Der Stoffbrei wird im spitzen Winkel gegen ein Sieb oder gegen mehrere Siebe von steigendem Feinheitsgrad versprüht, wobei das W. mit den Verunreinigungen durch das Sieb geht, während der Zellstoff zurückgehalten wird u. durch den schrägen Strahl des Stoffbreies beiseite geschleudert wird. Eine Zeichnung erläutert die Vorr. (A. P. 1 926 546 vom 2/4. 1932, ausg. 12/9. 1933. Finn. Prior. 9/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

**Edward G. Goodell**, Stevens Point, Wis., *Wiedergewinnung der Alkalisalze aus Zellstoffablaugen*. Die Lauge wird in einer mit Verbrennungsgasen direkt beschickten Kammer versprüht u. auf 65—70% Geh. eingedickt, anschließend in einer von den Verbrennungsgasen zuvor durchströmten Kammer versprüht u. zur Trockne gebracht.

Das Trockenprod. wird in einem Ofen geschmolzen u. unter reduzierenden Bedingungen abgebrannt. Um die Verbrennung vollständig zu gestalten, wird in die Gaszone des Ofens Luft zugeleitet u. die dabei auftretende erhöhte Wärmeentw. wird zur Beheizung eines Dampfkessels u. zum Eindicken u. Trocknen der Lauge ausgenützt. Eine Zeichnung erläutert die Vorr. u. das Verf. (A. P. 1 933 254 vom 28/3. 1932, ausg. 31/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

Edward G. Goodell, Stevens Point, Wiss., *Wiedergewinnung der Natriumsalze aus Zellstoffablaugen*. Die Laugen werden in einer Trockenkammer, durch die h. Verbrennungsgase geleitet werden, versprüht u. zur Trockne gebracht. Das Trockenprod. u. die Abgase werden aus der Trockenkammer in einen Zyklon geleitet, wo die festen Stoffe von den Gasen getrennt werden. Das Trockenprod. kommt dann in einen Schmelzofen, wo die organ. Bestandteile verbrannt werden. Das Abrennen wird durch Zuleiten eines inerten Gases geregelt. Eine Abb. erläutert das Verf. u. die Vorr. (A. P. 1 933 255 vom 25/7. 1931, ausg. 31/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Mattieren von Kunstseide*. Behandeln mit einem wss. Bad, das einen sulfonierten alkylierten mehrkernigen KW-stoff oder einen sulfonierten alkylierten Petroleum-KW-stoff u. ein Al-Salz enthält. (F. P. 754 478 vom 18/4. 1933, ausg. 8/11. 1933. D. Prior. 18/4. 1932.) R. HERBST.

[russ.] Jefim Isakowitsch Frenkel, Die chem. Technologie der Leingewebe. Moskau: Gisleprom 1933. (III, 43 S.) 90 Kop.

[russ.] W. A. Sserikow, Die Produktion von Lumpenhalbmassen. Moskau-Leningrad: Goslesstechnisdat 1933. (III, 89 S.) Rbl. 1.50.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Bernhard Neumann, *Die Temperatur bei der Entstehung der Kohle*. Kohlen enthalten manchmal eingesprengte Harzstückchen, die nie eckig oder kantig sind, sondern sich als runde oder längliche Tropfen vorfinden. Die Temp. der Kohlen muß daher über den Erweichungspunkt der Harze gestiegen, aber unter deren Zers.-Temp. geblieben sein. Aus dem Schmelz- u. Zers.-Verh. (unter n. Druck!) von Einschlußharzen ergaben sich für gewöhnliche Braunkohle der Golpgrube Inkohlungstemp. von 150 bis 180°, für chines. Glanzbraunkohle Fushun 265 bis 320°, für westfäl. Gasflammkohle 230 bis 300°. (Brennstoff-Chem. 15. 25—27. 15/1. 1934. Breslau.) SCHUSTER.

F. Kirchheimer, *Fossile Sporen und Pollenkörner als Thermometer der Inkohlung*. Erhitzung von Sporen in Glycerin oder Paraffin unter Normaldruck bei Luftabschluß auf 200 bis 340° sowie in wss. Medium auf 130 bis 330° unter Drücken zwischen 4 u. 71 at zeigten eine als Depolymerisation gekennzeichnete chem. Veränderung der Sporensubstanz. Der Pollen von Kohlen, die durch Kontaktmetamorphose therm. beansprucht wurden, zeigt die gleichen mit der chem. Veränderung verbundenen morpholog. Erscheinungen. Der Pollen in den Weichbraunkohlen zeigt keine therm. Schädigungen, somit dürfte die Inkohlungstemp. 130° nicht erreicht haben. Veränderungen am Pollen mancher Glanzbraunkohlen deuten auf eine Erhitzung zwischen 130 u. 200°. Steinkohlen niedrigen Inkohlungsgrades können auf Grund der Eigg. ihrer Sporen 200° nicht erreicht haben. Die Inkohlungstemp. hochinkohlter Steinkohlen können aus Mangel an den erforderlichen method. u. experimentellen Voraussetzungen aus den Sporen bisher noch nicht erschlossen werden. Entgegen älteren Auffassungen deuten auch geolog. Erwägungen u. brennstoffchem. Unters. auf niedrige Inkohlungstemp. (Brennstoff-Chem. 15. 21—25. 15/1. 1934. Gießen.) SCHUSTER.

A. M. Wandless und J. C. Macrae, *Die petrographischen Kohlenbestandteile. Zwischenbeziehungen aus analytischen Daten*. Abtrennung von zwei Durainarten, deren eine durch hohen Geh. an flüchtigen Bestandteilen u. Wasserstoff, durch niedrige D. u. kokende Eigg. ausgezeichnet ist u. ein wesentliches Material der untersuchten Kohlen zu sein scheint. Vitrain zeigte im Gegensatz zu Clarain ziemlich konstante Zus. Auch Vitrain ist ein wesentlicher Kohlenbestandteil. Clarain als Gemisch der beiden anderen Bestandteile muß für die untersuchten Proben einen großen Geh. an der oben näher gekennzeichneten Durainart aufweisen. Zusammenhang zwischen D. u. Wasserstoffgeh. für die einzelnen petrograph. Einheiten. (Fuel Sci. Pract. 13. 4—15. Jan. 1934. Leeds.) SCHUSTER.

D. J. W. Kreulen, *Steinkohlenklassifikation und Inkohlungsgrad des Huminanteils*. Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Arbeiten des Vf. u. ihrer Ergebnisse. (Brennstoff-Chem. 15. 11—12. 1/1. 1934. Rotterdam.) SCHUSTER.

**H. F. Yancey und J. A. Taylor**, *Flotationsverfahren zur Reinigung von Feinkohle*. Ausführliche Besprechung der Schaum-Flotation u. des TRENT-Verf. in ihrer Anwendung auf die Reinigung von Feinkohle. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 147. 1155—57. 1208—09. 29/12. 1933.) SCHUSTER.

**Břetislav G. Šimek und Apollo Ružička**, *Veredlung von Braunkohle durch Erhitzen mit Wasserdampf unter Druck*. Inhaltlich übereinstimmend mit der C. 1933. II. 2774 referierten Arbeit. (Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1. 355—420. Okt. 1933.) BENTHIN.

**Alexander Gömöry**, *Das Schimmeligwerden von Briketts*. Mit Mehl u. Kalkmilch gepreßte Briketts werden leicht schimmelig. Zur Vermeidung dieser Erscheinung kann man Antiseptica vor dem Pressen dem Mehl-Kohlengemenge zusetzen oder besser die fertigen Briketts in eine wss. Lsg. der Antiseptica tauchen. Von zahlreichen untersuchten Substanzen wirkte am besten eine 5%ig. Lsg. von Natriumpyroborat. (Angew. Chem. 46. 781. 1933. Budapest.) SCHUSTER.

**W. E. Gartman**, *Steine für Koksöfen*. Charakteristik der amerikan. Dinassteine. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 1932. Nr. 5/6. 27—28.) SCHÖNFELD.

**N. P. Tschishewski**, *Verkoken der Kohlen des Kusnetzki-Bassins*. Unters. der Eigg. der Koks aus Kusnetzki-Kohlen. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 1932. Nr. 10. 39—48.) SCHÖNFELD.

**C. W. H. Holmes**, *Pneumatische Reinigung von Gaskoks*. Beschreibung des Verf. u. seiner Arbeitsweise. Mitteilung von Betriebsergebnissen. Erniedrigung des Asche- u. Feuchtigkeitsgeh. (Gas J. 204 (85). 827—30. 20/12. 1933.) SCHUSTER.

**H. O. H. Cerckel**, *Die Herstellung von Hausbrandkoks in Koksöfen*. Übersicht der verschiedenen Verf. mit besonderer Berücksichtigung des CARBOLUX-Prozesses u. der Verkokung bei mittleren Temp. in LECOCQ-Öfen. (Gas J. 204 (85). 831—33. 20/12. 1933.) SCHUSTER.

**C. H. S. Tupholme**, *Leichtbrennbarer Hausbrandkoks aus Koksöfen*. Übersicht der von H. KOPPERS mitgeteilten Fortschritte in der Herst. von Carbolux. (Ind. Engng. Chem., News Edition 11. 342. 1933. London.) SCHUSTER.

**Břetislav G. Šimek**, *Petrolkoks*. Zusammenstellung von Immediat- u. Elementaranalysen, Heizwerten u. der Rk.-Fähigkeit gegen CO<sub>2</sub> bei 1000° von Petrolkoksproben aus drei verschieden stark verkohlten Schichten eines Dest.-Rückstandes. Das vollkommen inakt. Verh. gegen CO<sub>2</sub> wird durch Fehlen von katalyt. wirkender Aschen-substanz erklärt. (Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1. 482—84. 1933.) SCHUSTER.

**David Brownlie**, *Heizwertarmes Stadtgas*. Vorteile der Herst. u. Verteilung von heizwertarmem Stadtgas (1780 kcal/cbm). (Gas Age-Rec. 72. 623—24. 627. 30/12. 1933.) SCHUSTER.

**W. A. Currie jr.**, *Einige neue Methoden für die Kontrolle der Trockenreinigung*. Die trockene Reinigung wird hauptsächlich durch die Konstruktion der Reinigerkästen, die Natur des Reinigungsmaterials u. die des Gases beeinflusst. Übersicht von Methoden zur Best. des Geh. an Eisenoxyd, W., unl. Anteilen u. wirksamem Eisenoxyd in der M. sowie deren Rk.-Fähigkeit; zur Best. des Geh. an H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Teerbestandteilen, kondensierbaren KW-stoffen u. Feuchtigkeit im Gas sowie dessen Temp. (Gas Wld. 99. 553—57. Gas J. 204 (85). 721. 837—39. 20/12. 1933. Glasgow.) SCHUSTER.

—, *Abscheidung von Schwefel aus Kohlengas*. Übersicht neuerer Verf. mit besonderer Berücksichtigung des Thyloxprozesses. (Chem. Age 29. 571—73. 1933.) SCHU.

**W. Zwieg und F. Kossendey**, *Verteilung von Schwefel in Reinigern*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 2482 referierten Arbeit. (Amer. Gas J. 139. Nr. 6. 14—16. 26. 1933.) SCHUSTER.

**N. W. Gottman und S. E. Ssenitschenko**, *Darstellung von reinem Schwefel bei der Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Gas nach dem Naßverfahren*. Vorschläge zur Aufarbeitung des H<sub>2</sub>S bei dem Eisen-Soda- oder Eisen-NH<sub>3</sub>-Verf., unter Extraktion der Asche, nicht des S aus der aufgearbeiteten M. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 1932. Nr. 1. 54—56.) SCHÖNFELD.

**Bruce H. Sage und William N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. I. *Methode und Apparatur*. Es werden Apparatur u. Arbeitsweise für die Unters. von Phasengleichgewichten von KW-stoffen oder Gemischen von solchen beschrieben für einen Meßbereich von 20—100° u. 1—200 at. (Ind. Engng. Chem. 26. 103—06. Jan. 1934. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.) J. SCHMIDT.

**I. S. Iwanow**, *Thermische Polymerisation gasförmiger Olefine in flüssige Kohlenwasserstoffe*. I. Mitt. Beim Durchleiten des sog. „Äthylenkonzentrats“ der Crack-

gase (enthaltend 49% C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) unter Normaldruck bei 550—580° durch ein Quarzrohr bildeten sich fl., aus ungesätt. Polymerisations- u. Kondensationsprodd. bestehende Verb. niedrigen Kp. u. hoher JZ. Das unter Druck u. 320—360° in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> erhaltene Kondensat stellte ein Gemisch von Paraffin-, Olefin-, arom. u. Naphthen-KW-stoffen dar u. enthielt höchstens 30% Olefine. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 103—11. 1933.)

SCHÖNFELD.

**Charles D. Hurd**, *Pyrolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen*. Übersicht über neuere Arbeiten über die therm. Zers. von KW-stoffen, an die anschließend die möglichen Rk.-Folgen diskutiert werden. In Anlehnung an frühere Arbeiten (HURD u. BOLLMAN, C. 1933. I. 2670) wird die Bldg. von Radikalen aus ungesätt. KW-stoffen durch Aufspaltung der Doppelbindung also  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2$  als

Ausgang für die Rkk. angenommen. Die durch die möglichen Folgerkk. auftretenden Verb. werden an einigen Beispielen mit den experimentell gefundenen verglichen. (Ind. Engng. Chem. 26. 50—55. Jan. 1934. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) J. SCHM.

**H.-I. Waterman** und **A.-J. Tulleners**, *Die katalytische Polymerisation von Äthylen*. Vif. behandeln Äthylen in einem Drehautoklaven mit AlCl<sub>3</sub> bei Ggw. von Pentan, bei Drucken zwischen 70 u. 250 At. u. bei Temp. zwischen 125 u. 150°. Das Rk.-Prod. besteht aus zwei Schichten, einem Öl von geringer Viscosität u. einem dunklen, hochviscosen Öl, die getrennt, gereinigt, fraktioniert u. zusammen mit den Hydrierungsprodd. nach der Methode von Vlugter, Waterman u. van Westen, (C. 1932. II. 481) analysiert werden. Bestimmt werden D., Brechungsquotient, Anilinpunkt u. Bromzahl. Die niedrigsten Fraktionen nähern sich in ihrer Zus. der Paraffine, die höheren Fraktionen sind wasserstoffärmer, während die schwersten Prod. cycl. Charakter haben u. ungesätt. KW-stoffe enthalten. Es handelt sich also bei der Rk. nicht um eine einfache Polymerisation, sondern gleichzeitig mit der Polymerisation erfolgt eine Hydrierung-Dehydrierung. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6bis. 496—505. Juni 1933. Delft, Techn. Hochschule, Labor. f. industrielle Chemie.) LORENZ.

**H. H. Storch**, *Acetylenbildung bei der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. 1933. II. 2350.) Auf Grund der von Kassel (C. 1933. I. 178. II. 1851) gegebenen freien Energien für CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Anschauungen über die Rk.-Stufen bei der therm. Zers. von Methan wird unter Berücksichtigung der experimentell erhaltenen Gleichgewichtswerte die Gleichgewichtskonstante nach Kassel für richtig gehalten u. weiter eine Temp.-Abhängigkeit für die Bldg. von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bezogen auf umgesetztes Methan gegeben für 1000—2000° abs. Aus Vers. von Fischer u. Pichler (C. 1933. I. 706) kann geschlossen werden, daß die Dehydrierung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> monomolekular verläuft, wenn auch die Daten nicht ausreichen zum Aufstellen einer Geschwindigkeitsgleichung. Zum Schluß wird die techn. Gewinnung von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> aus CH<sub>4</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> evtl. unter starker Verdünnung (75—95%) mit H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> diskutiert. (J. Engng. Chem. 23. 56—60. Jan. 1934. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines, Experiment Station.) J. SCHMIDT.

**E. I. Prokopetz** und **I. I. Jeru**, *Berginisierung von Naphthalin*. Da die Hydrierung von Naphthalin eine sorgfältige Beseitigung des S. voraussetzt, wurde versucht, das Naphthalin durch Berginisierung in Ggw. von MoS<sub>3</sub>, unter Vermeidung von Spaltrkk., in Tetralin u. andere hydrierte Naphthaline zu verwandeln (vgl. C. 1933. I. 611). Sublimiertes reines Naphthalin ließ sich bei Temp. unterhalb 400° zu 80% in Tetralin verwandeln. NH<sub>3</sub> setzt die Wrkg. des MoS<sub>3</sub> etwas herab, wie aus Naphthalin-Berginierungsvers. in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hervorgeht. Auch Rohnaphthalin aus Solventnaphtha läßt sich in Ggw. von MoS<sub>3</sub> leicht zu fl. Hydrierungsprodd. berginisieren. Das Rohnaphthalin aus Schweröl kann bei einer etwas höheren Temp. u. höherer Katalysatormenge (5% MoS<sub>3</sub> oder 2,5% MoS<sub>3</sub> + 2,5% S) befriedigend verflüssigt werden. Für den befriedigenden Verlauf der Hochdruckhydrierung genügt eine H<sub>2</sub>-Konz. von 62%. Die Gefäßwände müssen bei Anwendung von MoS<sub>3</sub>-Katalysatoren mit einer Fe-Sulfidschicht überzogen sein; man erreicht dies durch einige Vorvers. mit MoS<sub>3</sub>. Dies dürfte sich auch durch Vorbehandlung der App. mit H<sub>2</sub>S erreichen lassen. Auch Anwendung von V2A-Stahl führt von vornherein zu guten Ergebnissen. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 1932. Nr. 1. 35—44.) SCHÖNFELD.

**M. Pier**, *Die Bedeutung der Kohlehydrierung*. (Vgl. C. 1934. I. 640.) Der katalyt. Druckhydrierung von Erdölen, Teeren u. Kohle kommt steigende Bedeutung für die

Versorgung Deutschlands mit inländ. Kraftstoffen, Gas-, Leucht- u. Schmierölen zu. (Chemiker-Ztg. 58. 14—15. 3/1. 1934. Oppau.) R. K. MÜLLER.

**Ch. Berthelot**, *Die Hydrierung von Kohlen, Urteeren und Erdölen*. Allgemeine Betrachtungen über die spaltende Hydrierung im Hinblick auf die Gewinnung von Schmierölen, Dieselloölen u. Motortreibmitteln. (Nature, Paris 1934. I. 24—28. 1/1.) K. O. MÜLLER.

**J. G. King**, *Die Hydrierung von Teer und Kohle*. (Vgl. auch CRAWFORD WILLIAMS, KING u. SINNATT, C. 1932. II. 1557.) Die Hydrierung von fast aschefreier Kohle wurde im rotierenden Autoklav untersucht, wobei Sn, Zn, Pb u. Se als beste Katalysatoren gefunden wurden, auch Fe + Ti waren gut wirksam. Während gute Leichtöle erhalten wurden, ergaben Verss. zur Gewinnung von Schmierölen keine haltbaren Schmieröle. Für die Teerhydrierung waren Mo, W, Se u. S die besten Katalysatoren. Die Teerhydrierung bei gewöhnlichem Druck führt mit den gleichen Katalysatoren zu Red. der Phenole ohne Abbau der Seitenketten u. kann auch zur Gewinnung von Toluol aus Kresol Bedeutung dienen. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 592 bis 598. Juni 1933.) J. SCHMIDT.

**K. Gordon**, *Petroleum aus britischer Kohle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 2483 ref. Arbeit. (Chem. Trade J. chem. Engr. 93. 60—62. 1933.) SCHUSTER.

**J. S. Salkind und B. A. Wowssi**, *Über die Einwirkung von Acetylen enthaltenden Erdöl-Crackgasen auf Kupfer und Messing*. Es wurde die Einw. der C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-haltigen Crackgase auf Cu u. Messing bei Raumtemp., 50 u. 80° bei Normaldruck u. 35 at untersucht. Gefunden wurden nach 30-tägiger Einw. nur Spuren von gebundenem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (gefunden 0,00 145 g auf 100 ccm Cu-Blech bei 50° bzw. 0,003% bei Messingspänen). Bei 80° war der Angriff noch schwächer. (Chem. J. Ser. B. angew. Chem. [russ.: J. Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 677—80. 1933.) SCHÖNF.

**O. P. Cottrell**, *Das Edeleanu-Verfahren kann praktisch auf alle Erdölfractionen Anwendung finden*. (Vgl. C. 1934. I. 979.) (Oil Gas J. 32. Nr. 28. 64. 30/11. 1933.) K. O. M.

**R. Fussteig**, *Die Sulfosäuren, die sich während der Raffination von Mineralölen bilden*. Vf. vertritt die Ansicht, daß der Säureschlamm eine Lsg. verschiedener Polymerisationsprodd., Sulfosäuren u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemischt mit Koks ist. Während Raffination sollen die ungesätt. Verb. sowie ein Teil der Aromaten in Sulfosäuren u. Polymerisationsprodd. übergeführt werden. Außerdem befinden sich im Öl: 1. die Asphaltene, die bekanntlich unl. in Petroläther, dagegen l. in Bzl., Chloroform u. CCl<sub>4</sub> sind; 2. die Neutralharze, die in Petroläther l. sind. Die Asphaltene werden von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht angegriffen, nur gel., während die Harze als instabile O<sub>2</sub>-Verb., besonders die höhermolekularen, sich unter chem. Veränderung in der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen. Ein Teil von ihnen geht in Asphalten ähnliche Stoffe über u. diese verhalten sich dann wie die Asphaltene, während ein anderer Teil Sulfosäuren bildet, die leicht in A. l. sind. Vf. führte Verss. aus, die Sulfosäuren, die sich auf diese Weise gebildet, zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurde der Säureschlamm von H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreit, in Bzl. gel., um Koks u. andere unl. Verb. auszuschleiden. Nach Abdampfen des Bzl. wurde die M. in Bzn. aufgenommen. Neben restlicher Säure gingen die Sulfosäuren in Lsg., während die Asphaltene ungel. blieben. Die Benzinlsg. wurde mit Kalkmilch behandelt, das Ca-Salz der Sulfosäure fiel aus. Dieses in H<sub>2</sub>O, Ä., CS<sub>2</sub> u. Bzn. unl. Ca-Salz war in angesäuertem H<sub>2</sub>O l. u. aus dieser Lsg. fällt Bzn. gelbliche Flocken, die durch Analyse als C<sub>29</sub>H<sub>53</sub>SO<sub>3</sub>H festgestellt wurde. Durch Behandlung des Filtrats mit Formaldehyd fielen schwarze Flocken aus, deren Elementaranalyse die Formel C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>SO<sub>3</sub>H ergab. Die Arbeiten von PILAT werden vergleichsweise noch eingehend besprochen. (Chim. et Ind. 30. 1027—33. Nov. 1933.) K. O. MÜLLER.

**I. S. Iwanow**, *Zur chemischen Zusammensetzung des Dampfphasen-crackbenzins*. Das beim Cracken von Erdöl auf Blaugas anfallende Bzn. besteht aus arom. KW-stoffen; es lassen sich durch Fraktionierung mit Leichtigkeit Bzl., Toluol u. Xylol ausscheiden. Die ungesätt. Anteile bestehen aus KW-stoffen mit der Doppelbindung in  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Stellung (nachgewiesen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Heptylen,  $\gamma$ -Hexen u.  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Octylen). Außerdem enthält das Bzn. ungesätt. KW-stoffe mit stark verzweigter C-Kette. Der gesätt. Bzn.-Anteil besteht hauptsächlich aus Naphthenen; nachgewiesen wurden Cyclohexanderiv. mit tert. C-Atomen. Das Bzn. stellt einen wertvollen Motorbrennstoff dar. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 257—61. 1933.) SCHÖNFELD.

**E. Vellinger und G. Radulesco**, *Über antioxidierende Bestandteile der Antioxydationsmittel des Spaltbenzins*. Aus der Feststellung heraus, daß die Oxydations-

festigkeit von rohem Spaltbenzin gegenüber dem Raffinat besonders groß ist, schlossen Vff., daß das rohe Spaltbenzin antioxydierende Bestandteile enthalten müsse. Verss. bestätigten ihre Annahme, denn nach Zufügung von 3—5% eines Rohprod. zu einem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf gewöhnliche Weise raffinierten Spaltbenzins stellten Vff. durch ihre photochem. Methode (vgl. C. 1933. II. 1152) fest, daß die Oxydierbarkeit des so versetzten Prod. wesentlich vermindert worden war. — Nähere Unterss. zeigten, daß die oxydationsverhindernden Stoffe in den oberhalb 140° sd. Fraktionen enthalten sind, während die niedrig sd. Fraktionen nach Zusatz sogar eine Oxydationssteigerung hervorriefen. — Vff. schlagen vor, das bis 170° sd. Spaltbenzin auf gewöhnliche Weise zu raffinieren u. diesem Raffinat die zwischen 170 u. 180° sd. Fraktion des Rohprod. zuzugeben. Man erspart auf diese Weise die Raffination von 10% des Ausgangsprod. u. erhält einen den gewöhnlichen Anforderungen entsprechenden oxydationsfesten Kraftstoff, dessen „Doctor Test“ negativ bleibt. Vff. schlagen vor, alle Ausgangsprod. u. Spaltverff. auf die beschriebenen optimalen Bedingungen zu prüfen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 417—18. 31/7. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**N. Kalantar und G. Gurwitsch**, *Einfluß der Reinigung auf die Eigenschaften der Turbinenöle*. Nachprüfung der Befunde BAADERS („Elektrizitätswirtschaft“, 1928, Nr. 461 u. 463) über die Oxydationsprobe der Turbinenöle. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjancoe Chosjaistwo] 12. Nr. 12. 82—86. 1932.)

SCHÖNFELD.

**Franz Fischer und Herbert Koch**, *Über die Synthese von Schmierölen, ausgehend von Kogasin*. Nach kurzer Besprechung der heutigen Anschauungen über den chem. Aufbau der natürlichen Mineralschmieröle wird ein Überblick über die verschiedenen Vorschläge zur Herst. synthet. Schmieröle gegeben. Kogasin II, die Gasölfraction der aus Wasserstoff u. Kohlenoxyd erhaltenen synthet. Erdölprodd., wurde in Monobis Hexachlorkogasin übergeführt. Die einzelnen Prodd. wurden nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese mit arom. KW-stoffen (Bzl., Toluol, Naphthalin,  $\alpha$ -Methylnaphthalin, Tetrahydronaphthalin) kondensiert. Die so erhaltenen viscosen Kondensationsprodd. sind um so besser, je weniger das Kogasin chloriert wurde, u. sind ähnlich den naphthenbas. natürlichen Ölen annähernd gleicher Viscosität. Durch katalyt. Druckhydrierung dieser synthet. Schmieröle wurden spezif. leichtere, wasserhelle Schmieröle von hoher Stabilität gegen Oxydationswrkkgg., geringem Verkokungsrückstand u. großer Kältebeständigkeit gewonnen. (Brennstoff-Chem. 14. 463—68. 1933. Mülheim-Ruhr.)

SCHUSTER.

**W. H. Bahlke, A. B. Brown und F. F. Diwoy**, *Der Chlorexprozeß zur Herstellung hochwertiger Schmieröle*. Ausführliche Wiedergabe an Hand von Bildern, Tabellen u. schemat. Skizzen der in C. 1934. I. 642 referierten Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 445—52. Nov. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Bark**, *Schmiermittel für Kraftfahrzeuge unter Berücksichtigung des Winters*. Allgemeine Betrachtungen über E., Ölverdünnung u. Pflege des Öles während des Betriebes. (Seifensieder-Ztg. 60. 911—13. 13/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**S. S. Nametkin und S. S. Nifontowa**, *Zur Struktur der Kohlenwasserstoffe des Erdölparaffins*. Nach KONOWALOW (J. russ. physikal.-chem. Ges. [russ.: Shurnal russkogo fisiko-chimitscheskogo Obschtschestwa] 37 [1905]. 1119. 38 [1906]. 949) liefern n. KW-stoffe der Methanreihe bei Einw. von HNO<sub>3</sub> der D. 1,075—1,10 sek. Nitroverb., während Iso-KW-stoffe tert. Nitroverb. ergeben, die zum Unterschied von den sek. Nitroverb. in Alkali unl. sind. Die Methode wurde zur Prüfung der Paraffin-KW-stoffe des Erdöles auf Ggw. von Iso-KW-stoffen angewandt. Ein Grosnyj- u. ein amerikan. Paraffin wurde nach sorgfältiger Reinigung durch Erhitzen von je 8 g mit 30 ccm HNO<sub>3</sub>, 1,075 auf 125—130° nitrirt. Das Rk.-Prod. wurde mit alkoh. KOH behandelt u. der nach Zusatz von wss. KOH ausgeschiedene Nd. analysiert. Das Prod. zeigte keine Pseudonitrolrk. der sek. Nitroverb. u. enthielt 1,7—2,9% N. Nach dem Mol.-Gew. sollten die Nitroverb. den Formeln C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>2</sub> (amerikan. Paraffin) u. C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>2</sub> entsprechen; die Rk.-Prodd. enthielten demnach 45—77% Nitroprod. Nitrieren von 232 g Paraffin vom F. 50,5—53,5° lieferte 68,6 g in alkoh. KOH unl. Substanz, enthaltend neben der Nitroverb. größere Mengen unveränderten Paraffins, das durch Umkrystallisation aus A. abgetrennt wurde. Es blieben 13,5 g tert. Nitroverb. der ungefähren Formel C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>2</sub> zurück; F. 29°; D.<sub>15</sub><sup>20</sup> 0,8612, D.<sub>15</sub><sup>60</sup> 0,8386, D.<sub>15</sub><sup>30</sup> 0,8539; Mol.-Refr. 121,55 (ber. 118,57). Das Prod. enthielt noch etwas Paraffin; es ist unl. in wss. KOH. Bei Red. mit Eg. u. Zn-Staub bildeten sich nur Spuren des entsprechenden Amins; etwas besser verlief die Red. der Nitroverb. mit Sn u. HCl. Das Amin ist eine

schwach alkal. reagierende paraffinartige M. mit charakterist. Amingeruch; F. 27 bis 29,5°. Benzoylverb., F. 43—44°. Ist uneinheitlich. Aus der wss.-alkoh. Alkalilag. der Rk.-Prodd. wurden durch Sättigen mit CO<sub>2</sub> 120 g einer paraffinartigen, mit Öl durchtränkten M. ausgeschieden. F. 45—48° (aus A.); das Prod. entsprach recht gut der Formel C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>2</sub> u. stellte eine sek. Nitroverb. dar; l. in starker alkoh. KOH u. zeigt die Pseudonitrolrk. Aus der Mutterlauge der sek. Nitroverb. wurde eine *Dinitroverb.* C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ausgeschieden; Öl, E. +4°; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9249; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4630. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 248—56. 1933.) SCHÖNFELD.

**N. A. Orlov und W. W. Tischtschenko**, *Zur Kenntnis der Huminsubstanzen. IV. Mitt. Humifizierung des Paraffins.* (III. vgl. C. 1933. I. 3833.) Die Verwitterung des Paraffins (F. 57°) wurde durch Erhitzen auf 120—150° in einem schwachen Luftstrom vorgenommen, in Ggw. von etwas V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Soda. Nach etwa 41 Tagen waren 43% des Paraffins zurückgeblieben, nach 50 Tagen nur noch 28%. Es bleibt eine tiefbraune, nicht mehr schmelzbare, in organ. Mitteln unl., alkalilösliche M. zurück. Es bilden sich bei der Humifizierung neben flüchtigen Fettsäuren u. Stoffen mit Aldehydnatur Körper einer den natürlichen Huminsäuren nahestehenden Zus. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> ergibt Mellitsäure, Benzolcarbonsäuren u. Fettsäuren, welche auch aus anderen Huminsäuren erhalten werden. Mehrfache Methylierung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab ein Prod. mit 1,85% CH<sub>3</sub>; erschöpfende Behandlung mit Thionylchlorid lieferte ein Prod. mit 7,56% Cl. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 112—19. 1933.) SCHÖNFELD.

**K. Bunte**, *Versuchsordnung zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und der Koksbildung.* Ergänzend zu der C. 1933. II. 2353 referierten Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die ununterbrochene Best. des Entgasungsverlaufs durch fortlaufende Feststellung des Gewichtsverlustes einer Kohlenprobe mit Hilfe einer Waage bereits vor HOFMEISTER u. PIETERS im Jahre 1926 von AUDIBERT durchgeführt worden ist. (Glückauf 69. 950. 1933. Karlsruhe.) SCHUSTER.

**Bruce H. Sage**, *Messung der Viscosität von Flüssigkeiten, die unter hohen Drucken mit Gasen gesättigt wurden.* Beschreibung eines Viscosimeters, bei dem eine Kugel durch die in einem schräg liegenden zylindr. Rohr befindliche Fl. rollt. Unters.-Ergebnisse mit Erdöl u. Naturgas bei Drucken bis ca. 160 at u. Temp. bis ca. 100°. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 261—63. 1933. Pasadena, Calif.) SCHUSTER.

**M. J. Herbrich**, *Beitrag zum Studium der Analysenmethoden für Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Äthylalkohol.* Die Entmischungspunkte für KW-stoff-Alkoholgemische für wechselnde Temp. bei steigendem W.-Geh. liegen auf einer Geraden. Verschiedene KW-stoffe gebon parallele Geraden. Die Neigung der Geraden verändert sich mit dem Mischungsverhältnis. Hierauf wird eine einfache u. schnelle Methode zur Best. der krit. Wassermenge bei 0° — bei der bei 0° Entmischung eintritt — gegründet, bei der der Trübungspunkt bei Zimmertemp. ermittelt u. nach gegebenen Kurvenscharen auf 0° extrapoliert wird. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 8. 1113—33. Nov./Dez. 1933. Courchelettes.) J. SCHMIDT.

**W. Bierhalter**, *Bewährungsprüfungen von Straßenbelagproben und ihre Bewertung.* Von den physikal. u. mechan. Prüfungen, die das voraussichtliche Verh. von Straßenbelägen unter der klimat. u. Verkehrsbeanspruchung erweisen sollen, erfolgt die Beurteilung der Standfestigkeit auf Grund der Druckfestigkeits- u. Eindrucksprüfung. Die erhaltenen Ergebnisse sind nur im Vergleich mit den für die betreffende Belagsart vorhandenen Erfahrungswerten zu beurteilen. Die Wetterbeständigkeit einer Straßendecke hängt hauptsächlich von der Größe des Hohlraumes u. der Anwesenheit von quellfähigen Stoffen ab. Das Zustandekommen von Rissen in Belägen bei niedrigen Temp. kann nach Zugfestigkeit u. Dehnung beurteilt werden, die Auswertung derartiger Ergebnisse verlangt jedoch große Erfahrung. Für die Bewertung der voraussichtlichen Abnutzung stehen bisher keine brauchbaren Prüfmethode zur Verfügung. Abnutzungsprüfung auf der Schleifscheibe u. im Sandstrahlgebläse entspricht teilweise nicht der Praxis. (Teer u. Bitumen 31. 381—83. 396—98. 10/11. 1933. Frankfurt a. M.) CONSOLATI.

**Walter Riedel und Hans Weber**, *Über die Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel an Gesteinen.* Nach einer neuen Methode zur Best. der Haftfestigkeit von Bitumen an verschiedenen Gesteinsmaterialien wird das zu untersuchende Material mit dem h. Bitumen gründlich vermischt u. nach dem Erkalten eine Probe von ca. 0,5 g im Reagensglas mit W. gekocht. Tritt bei dieser Behandlung eine Trennung von Gestein

u. Bitumen ein, so bedeutet dies, daß das betreffende Gestein vom Bitumen schlechter benetzt wird als vom W. Die Benetzbarkeit der Mineralien durch bituminöse Bindemittel konnte durch Seifen, alkal., saure u. neutrale Elektrolyte weitgehend beeinflusst werden. Es wurde die auch durch die Praxis bestätigte Erfahrung gemacht, daß sich Bitumina, Teere u. Öle der verschiedensten Herkunft bezüglich ihrer Benetzungseigg. prinzipiell nicht voneinander unterscheiden, daß aber größte Unterschiede zwischen den Mineralien bestehen. An hydrophoben Mineralien haften alle Bindemittel gut, an hydrophilen schlecht. Übergänge zwischen diesen beiden Haftextremen bilden Mischgesteine, die aus hydrophoben u. hydrophilen Bestandteilen zusammengesetzt sind. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 33. 677. 29 Seiten bis 812. 1933. Dresden, Techn. Hochschule.) CONSOLATI.

**Reinhold Ahrend**, Netzkatzer b. Ilfeld, Harz, und **Martha Gossel**, Nordhausen, *Verfahren zur Herstellung von Braunkohlen-Koksbricketten*. Verf. zur Herst. von Bricketten aus bitumenhaltiger Rohbraunkohle, wie sie zur Brickettherst. allgemein verwendet wird, u. Koks, dad. gek., daß die Mischung zu ungefähr gleichen Teilen erfolgt u. daß die Feuchtigkeit des Koks bis zu ungefähr 15% beträgt bei einer Korngröße von 2 bis 4 mm unter Anwendung eines Buckelschliffes von 12 mm für das obere u. 9 mm für das untere Preßfutter. — Es sollen so Brickette von hoher mechan. Festigkeit u. Witterungsbeständigkeit erhalten werden, die bis zu 6500 Wärmeinheiten entwickeln. (D. R. P. 589 896 Kl. 10 b vom 25/4. 1929, ausg. 19/12. 1933.) DERSIN.

**Bamag-Meguin Akt.-Ges.**, Berlin, *Kohlenwassergasanlage* gemäß Pat. 479 028, dad. gek., daß an Stelle eines Kühlgases mit Hilfe eines Traggases, wie z. B. gepreßtem W.-Dampf, *Wassergas* (I) oder anderen gasförmigen Körpern ein fl. Körper an der Übergangsstelle zwischen dem von unten mit Dampf beschickten Vergasungsraum u. dem darüber befindlichen Schwelraum eingeführt wird, wobei die aus dem fl. Körper entstehenden Dämpfe zusammen mit dem gleichzeitig erzeugten h. I die zu schwelende Rohkohle durchstreichen. (D. R. P. 590 373 Kl. 24 c vom 23/1. 1932, ausg. 30/12. 1933. Zus. zu D. R. P. 479 028; C. 1929. II. 2286.) DERSIN.

**Industries of America, Inc.**, Bridgeport, V. St. A., *Verfahren zum Betriebe eines Wassergaserzeugers unter Verwendung von Abfallanthracit und Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens*. Verf. zum Betriebe eines Wassergaserzeugers unter Verwendung von Abfallanthracit mit verhältnismäßig viel Geh. an einer Asche von verhältnismäßig niedrigem F., wie Staub u. Schlamm der Kohle, dad. gek., 1. daß in fortlaufender Folge eine Brennstoffmenge zum Glühen gebracht, der Verbrennung des Brennstoffs aber Einhalt getan wird, bevor darin ein erheblicher Anteil der Asche geschmolzen ist, worauf W.-Dampf zwecks Erzeugung von Wassergas durch den glühenden Brennstoff hindurchgeführt u. danach der größte Teil des teilweise ausgebrannten Brennstoffs bis auf einen Rest, der gerade ausreicht, um die Verbrennung einer frischen Beschickung einzuleiten, abgezogen u. zum Ersatz des abgezogenen Brennstoffs frischer Brennstoff zugesetzt wird. 2 Ansprüche betroffen Vorr. — Vgl. auch F. P. 720 842; C. 1932. II. 1998. (D. R. P. 589 728 Kl. 24 c vom 4/8. 1931, ausg. 13/12. 1933.) DERSIN.

**H. A. Brassert & Co.**, übert. von: **Charles W. Andrews** und **Arthur J. Boynton**, Chicago, V. St. A., *Brenngas* durch Spaltung von *Ölgas* oder Crackgasen in einer Serie von 3 Rekuperatoren, von denen jeweils der eine durch ein Gas-Luftgemisch heißgeblasen wird (auf etwa 980°), während der zweite, h., zur Spaltung (unter Zusatz von W.-Dampf) dient, u. der dritte mittels des gespaltenen Gases vorgeheizt wird. Unter Spaltung der höheren KW-stoffe wird ein Gas mit einem der gewünschten Verbrennungswärme entsprechenden Geh. an  $H_2$  u.  $CH_4$  erhalten, außerdem wird *Ruß* gewonnen. (A. P. 1 905 028 vom 8/10. 1928, ausg. 25/4. 1933.) KINDERMANN.

**Koppers Co.**, Delaware, übert. von: **Alfred R. Powell**, **Elizabeth**, V. St. A., *Reinigung von Brenngasen*, wie *Kokereigas*, carburiertes Wassergas u. a. Um im Verteilernetz die Abscheidung von harzbildenden Stoffen durch die ungesätt. Verbb., wie *Inden*, *Styrol*, *Diolfine*, zu verhindern, werden die bei gewöhnlichem Druck u. Temp. kondensierbaren Stoffe entfernt, die Gase auf 1,4 atü komprimiert u. wieder auf 15° gekühlt; der entstehende Nebel wird durch elektr. *Hochspannungsentladungen* niedergeschlagen. (A. P. 1 905 053 vom 5/8. 1931, ausg. 25/4. 1933.) KINDERMANN.

**Gas Light and Coke Co.**, London, *Verfahren zum Entfernen von Kohlenwasserstoffen aus Gasen durch Adsorption und Regeneration des adsorbierenden Mittels*. Verf. zum Regenerieren von akt. Kohle, die zum Adsorbieren von KW-stoffen aus Gasen

gedient hat, nach Pat. 587 600, dad. gek., daß als Katalysatoren *Vanadium*verbb., *Uran*verbb., *Wolfram*verbb., *Chrom*verbb. oder *Eisen*verbb. verwendet werden. — Die akt. Kohle wird mit den Salzlsgg. getränkt u. der Hochdruckhydrierung bei etwa 450° unterworfen. Dadurch werden die harzartigen Stoffe in leichte KW-stoffe übergeführt, u. der Kohle wird die ursprüngliche Aktivität wiedergegeben. (D. R. P. 589 982 Kl. 26 d vom 22/12. 1932, ausg. 19/12. 1933. E. Prior. 22/12. 1931. Zus. zu D. R. P. 587 600; C. 1933. II. 4355.) DERSIN.

**Franz Eisenstecken**, Essen, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Äthylen oder äthylenhaltigen Gasen*, dad. gek., daß dem Ausgangsgas geringe Mengen  $SO_2$  zugesetzt werden, u. dieses Gasmisch dann in Ggw. von Katalysatoren, wie *Cu*, auf 450—750° erhitzt u. darauf abgekühlt wird. Durch Anwendung höherer Temp. werden *Benzine*, durch niedrigere Temp. Leichtöle erhalten. (D. R. P. 588 158 Kl. 12o vom 12/6. 1927, ausg. 14/11. 1933.) KINDERMANN.

**L. Boneyds**, Brüssel, *Spaltung von Methan*. Man läßt *Methan* auf gepulverte Kohle, die im Sauerstoffstrom verbrannt wird, einwirken u. trennt den Aschenstaub vom Gas ab. (Belg. P. 369 407 vom 11/4. 1930, Auszug veröff. 13/10. 1930.) DERSIN.

**Reinhard Wussow**, Berlin, *Hydrierung von Brennstoffen*, besonders Kohle u. KW-stoffen, mit W.-Dampf u. *CO* unter hohem Druck u. hoher Temp., dad. gek., 1. daß das W.-Dampf-*CO*-Gemisch durch das auf die Rk.-Temp. vorgewärmte Brennstoffgemisch nach Art eines Spülgases hindurchgeleitet u. dem Brennstoffgemisch  $Na_2CO_3$  beigemischt wird. 9 weitere Ansprüche. Das *CO* wird im unteren Teil des Rk.-Gefäßes aus den Hydrierungsrückständen mittels  $O_2$  gewonnen u. der W.-Dampf in der Hydrierzone zugesetzt. Das  $Na_2CO_3$  kann, gegebenenfalls zusammen mit *CaO*, dem Brennstoff zugemischt werden. (D. R. P. 564 782 Kl. 12o vom 11/4. 1928, ausg. 12/12. 1933.) KINDERMANN.

**Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.**, Bochum, *Hydrierung von Kohle und Kohledestillaten*, dad. gek., daß eine Aufschlammung feinkörniger Kohle in hochsd. Ölen in einem aus einer größeren Anzahl paralleler enger Röhren bestehenden ruhenden System mit  $H_2$  oder einem  $H_2$  enthaltenden Gasmisch im Gegenstrom (bei über 40 at) behandelt wird. Die Regulierung der Temp. erfolgt durch um die Röhren geführte Heiz- oder Kühlmittel. (D. R. P. 588 268 Kl. 12o vom 5/3. 1929, ausg. 15/11. 1933.) KINDERMANN.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Edwin R. Cox**, Los Angeles, V. St. A., *Gewinnung von Leichtbenzin aus Erdgasen*. Bei einem Verf., bei dem das Leichtbenzin aus Erdgas mit Hilfe eines Waschöls entfernt u. aus diesem in einem Verdampfer gewonnen wird, werden aus den aus dem Waschöl ausgetriebenen Dämpfen die schwereren Bestandteile kondensiert; dann wird der verbleibende Rest durch Kompression verflüssigt, so daß ein Vorrat an Kühfl. für eine Kompressionskältemaschine, die zum Kühlen des Waschöls dient, entsteht. Menge u. Qualität dieser Kühfl. werden durch Hinzufügen von ausgewählten Fraktionen aus dem Vorrat u. Abführung ungeeigneter Bestandteile konstant gehalten. (A. P. 1 937 871 vom 15/9. 1930, ausg. 5/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Edwin R. Cox**, Los Angeles, V. St. A., *Gewinnung von Leichtbenzin aus Erdgasen*. Bei einem Verf., bei dem das Leichtbenzin aus Erdgas mit Hilfe eines in einer Kolonne im Gegenstrom zu dem Erdgas fließenden Waschöls entfernt u. aus diesem in einem Verdampfer gewonnen wird, wird das in dem Verdampfer verbleibende Waschöl durch im unteren Teil der Absorptionskolonne liegende Rohrschlangen geleitet, um aus dem abwärts strömenden Waschöl von diesem absorbierte Erdgase abzutreiben. (A. P. 1 937 872 vom 18/10. 1930, ausg. 5/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **William F. Van Loenen**, Casper, V. St. A., *Entwässern von Ölen*. Da Ölemulsionen oft Gase enthalten, die die Behandlung im elektr. Feld stören, ist innerhalb des Behandlungsgefäßes ein Gasabscheider vorgesehen, aus dem das Gas in Abhängigkeit von dem Fl.-Stand in dem Behandlungsgefäß abgeführt wird, bevor die Ölemulsion durch das elektr. Feld geleitet wird. (A. P. 1 932 715 vom 7/1. 1931, ausg. 31/10. 1933.) K. O. MÜ.

**Filtration Equipment Co.**, New York, übert. von: **William C. Laughlin**, Glendale, V. St. A., *Gewinnung von Öl aus Ölsanden*. Von einem unterhalb der ölführenden Sandschicht angebrachten Tunnel wird h. W. u. W.-Dampf an verschiedenen Stellen unter Druck eingeblasen, so daß ein Gemisch von Öl, Sand u. W. in den Tunnel

fließt. Dieses Gemisch wird in einem Zentrifugalseparator voneinander getrennt. (A. P. 1 935 643 vom 5/2. 1930, ausg. 21/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Pew jr.**, Bryn Mawr, und **Henry Thomas**, Ridley Park, V. St. A., *Destillation von Mineralölen*. Hochsd. Schmieröl enthaltende Dest.-Rückstände werden im Hochvakuum in dünner Schicht über die die Dest.-Kammer in wagrechter Richtung durchziehenden Rohre geleitet, die von innen mit Hg-Dämpfen erhitzt werden. (A. P. 1 935 953 vom 5/3. 1925, ausg. 21/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Red River Refining Co.**, Shreveport, übert. von: **John E. Schulze**, Chicago, V. St. A., *Destillation von Mineralölen*. Im wesentlichen ident. mit A. P. 1448709; C. 1923. IV. 264. Es ist nachzutragen: Die in einer Blase mit überhitztem W.-Dampf erzeugten Öldämpfe werden in einer Kühlschlange soweit gekühlt, daß W.-Dampf noch nicht mit kondensiert wird u. in einem anschließenden Separator von den kondensierten Ölteilen, die einer Wechsellvorlage zugeführt werden, getrennt werden können. (A. P. 1 934 150 vom 18/3. 1922, ausg. 7/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, übert. von: **Henry Thomas**, Ridley Park, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Im wesentlichen ident. mit F. P. 718604; C. 1932. I. 2798. Von dem zu spaltenden Öl soll zuerst die krit. Temp. bestimmt werden. Die Spaltung erfolgt in fl. Phase nahe der krit. Temp. während sehr kurzer Zeit. (A. P. 1 938 406 vom 5/7. 1928, ausg. 5/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **G. Egloff**, Chicago, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. In den Dephlegmator einer Spaltanlage wird eine wss. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. eingeführt, so daß aus dieser Lsg. das W. verdampft u. der aus dem Dephlegmator abgezogene Rücklauf ZnCl<sub>2</sub> enthält. Dieser ZnCl<sub>2</sub> enthaltende Rücklauf wird dann den Spaltrohren zugeführt. (A. P. 1 938 817 vom 22/3. 1930, ausg. 12/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Die den Dephlegmator verlassenden Spaltbenzindämpfe u. der Rückstand aus der Spaltkammer werden in noch w. Zustand u. noch unter Druck miteinander gemischt. Das Gemisch wird gekühlt. Es kann dann wieder erwärmt u. von den Benzinanteilen befreit werden. In dem Rückstand sollen dann weniger pechbildende u. koksartige Bestandteile enthalten sein. (A. P. 1 938 836 vom 30/3. 1925, ausg. 12/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Petroleum Hydrogenation Co. Ltd.**, Nevada, übert. von: **Milon I. Trumble**, Alhambra, und **William L. Seeley**, Los Angeles, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. In einer rotierenden Spaltkammer, auf deren Boden sich eine Schicht katalyt. Materials (z. B. Pb, Ni, Pt- oder Be-Schrot) befindet, wird dieses mit Hilfe von baggerartigen Hebewerken hochgehoben, so daß es durch den freien Raum der Spaltkammer herabfällt. In die Spaltkammer werden zu spaltende Öldämpfe gegebenenfalls zusammen mit H<sub>2</sub> eingeleitet. (A. P. 1 938 877 vom 1/11. 1930, ausg. 12/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jean Delattre-Segny**, Chicago, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. In den Hilfsverdampfer für den aus einer Spaltkammer kommenden h. Rückstand wird ein niedriger als der Rückstand sd. u. eine niedrigere Temp. als die des Rückstandes aufweisendes Öl, insbesondere der Rücklauf aus dem Dephlegmator für die Spaltdämpfe, eingeleitet. Die entstehenden Dämpfe werden in der Dampfphase gespalten. (A. P. 1 939 281 vom 24/12. 1927, ausg. 12/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **M. Pier**, *Druckwärmespaltung*. Zu spaltende KW-stofföle werden zunächst zwecks Entfernung der S u. O<sub>2</sub>-Verbb. in Ggw. von Metallen der 6. u. 7. Gruppe des period. Systems u. Co unter Druck ohne wesentliche Spaltung auf 300–450° erhitzt. Dabei soll kein H<sub>2</sub> zugegen sein, es kann aber in Ggw. von NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> oder HCl gearbeitet werden. Die so erhaltenen KW-stoffprodd. werden dann bei 350–650° gespalten. (A. P. 1 938 086 vom 30/9. 1929, ausg. 5/12. 1933. D. Prior. 4/10. 1928.) K. O. MÜ.

**Standard I. G. Co.**, übert. von: **Robert P. Russel**, Baton Rouge, V. St. A., *Raffinierende Hydrierung*. Die zu raffinierenden KW-stoffdestillate, z. B. Schmierölfractionen, werden zusammen mit H<sub>2</sub> bei 20–200 at u. 700–850° F durch eine mit fest angeordneten S-festen Katalysatoren (z. B. Oxyde von Mo, Cr, W gegebenenfalls in Mischung mit alkal. Erden) gefüllte senkrecht stehende Rk.-Kammer abwärts mit einer Geschwindigkeit von unterhalb 1,5 Vol. KW-stofföl auf 1 Vol. Katalysator pro

Stunde geleitet. Durch die Abwärtsführung soll die Bldg. von Kanälen in der Katalysatorenmasse vermieden werden. (A. P. 1 940 649 vom 8/2. 1930, ausg. 19/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Standard I. G. Co.**, übert. von: **Harry H. Semmes**, Washington, V. St. A., *Raffinierende Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen*. Die KW-stofföle werden zusammen mit S empfindlichen feynverteilten Katalysatoren (wie Fe, Ni oder Co oder deren Oxyde) durch eine Rk.-Zone bei oberhalb 50 at H<sub>2</sub>-Druck u. 700° F kontinuierlich geleitet. Aus der Rk.-Zone werden Gase, Dämpfe u. die die Katalysatoren in Suspension enthaltenden Öle abgezogen. Die abgetrennten vergifteten Katalysatoren werden durch einen Röstprozeß regeneriert u. dem Verf. wieder zugeleitet. Die Menge des Katalysators liegt zwischen 5 u. 50% des Ölvol., die Durchsatzgeschwindigkeit durch den Rk.-Raum beträgt 0,2—0,8 Vol. des verfügbaren Rk.-Raumes je Stunde, wobei die Menge des Katalysators u. die Durchflußgeschwindigkeit so geregelt wird, daß eine vollkommene Vergiftung des Katalysators im Rk.-Raum nicht eintritt. (A. P. 1 940 652 vom 30/1. 1930, ausg. 19/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Standard I. G. Co.**, übert. von: **Robert T. Haslam**, Westfield, V. St. A., *Raffinierende Hydrierung von Schmierölen*. Die Öle werden zusammen mit H<sub>2</sub> bei oberhalb 50 at u. bei Temp. von 750—870° F während kurzer Zeit kontinuierlich durch mehrere hintereinander geschaltete Rk.-Räume, die mit fest angeordneten Katalysatoren (Oxyde der Metalle der 2. u. 6. Gruppe des period. Systems allein oder in Mischung auch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Oxyden von seltenen Erden) ausgesetzt sind, geleitet. Zwischen den einzelnen Rk.-Kammern werden die jeweils genügend weit raffinierten Öle aus den fl. Rk.-Prodd. entfernt; nur der Rest wird der nächsten Rk.-Kammer zugeführt. Die Abtrennung der genügend weit raffinierten Öle kann z. B. durch Dest. erfolgen. (A. P. 1 940 050 vom 8/1. 1930, ausg. 19/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Alco Products Inc.**, übert. von: **Earl Petty**, New York, V. St. A., *Entparaffinieren von Erdölen*. Das mit einem verflüssigten Lösungsm. (Propan) versetzte, zu entparaffinierende Öl wird durch äußere Abkühlung im Wärmeaustausch mit einer Kältefl. abgekühlt, sodann durch Abdampfen eines Teiles des Lösungsm. noch weiter gekühlt. Das Paraffin, das in gut kristalliner Form sich abscheidet, wird abfiltriert. (A. P. 1 940 014 vom 27/7. 1932, ausg. 19/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Alco Products Inc.**, New York, übert. von: **Earl Petty**, Hampstead, V. St. A., *Entparaffinieren von Schmierölen*. Das zu entparaffinierende Öl wird mit einem verflüssigten, bei gewöhnlicher Temp. gasförmigen KW-stoff (Propan) versetzt u. bis zur Abscheidung des Paraffins gekühlt. Ein Teil des Lösungsm. wird aus der Lsg. abgedampft u. zwar ebenso schnell wie die Lsg. vom abgeschiedenen Paraffin befreit wird, so daß der %-Geh. des Lösungsm. im Öl konstant bleibt. Die Entparaffinierung mit Hilfe einer Zentrifuge vollzieht sich schneller u. bei höheren Temp. als bei den üblichen Verf. (A. P. 1 940 015 vom 9/9. 1932, ausg. 19/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Atlantic Refining Co.**, übert. von: **Lawrence M. Henderson**, **Seymour W. Ferris** und **H. C. Cowles jr.**, Philadelphia, V. St. A., *Herstellung eines besonderen Paraffins*. Aus dem beim Schwitzen von Paraffin anfallenden Öl wird mittels *Äthylendichlorid* Paraffin ausgefällt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsm. u. fraktionierte Dest. gereinigt u. zerlegt wird. Man erhält ölfreie Paraffine, deren *D<sub>n</sub>* höher liegt als der Gleichung  $D_n = 1,4009 + 0,00075 T$ , wobei *T* der F. in C° ist, entspricht. Das Paraffin ist um so wertvoller, je höher die *D<sub>n</sub>* liegt. (A. P. 1 937 518 vom 28/4. 1931, ausg. 5/12. 1933.)

K. O. MÜLLER.

## XXIV. Photographie.

**Rudolf von Erhardt**, *Entwicklung mit Paraphenylendiamin*. Mitteilung eines Zweibadentwicklers, wobei der Film zuerst in einem alkalifreien Metolentwickler, danach in einem ebensolchen p-Phenylendiaminentwickler entwickelt wird. Dies Verf. gibt in relativ kurzer Zeit durchentwickelte Negative mit sehr feinem Korn. (Brit. J. Photogr. 80. 663—64. 10/11. 1933.)

RÖLL.

**Charles Studer**, Frankreich, *Wiedergabe von Originaldrucken oder -schriften*. Ein mit einer empfindlichen (?) Schicht überzogenes Papier wird im Kontakt mit dem Schrift- oder Druckoriginal unter Druck gebracht, wobei sich die empfindliche Schicht entsprechend den bedruckten Stellen des Originals physikal. verändert (?), so daß eine genaue Kopie des Originals entsteht. Wenn mehrere empfindliche Schichten über-

einander angeordnet werden, erhält man in einem Druckvorgang beliebig viele Kopien. Woraus die empfindliche, sich beim Druck verändernde Schicht besteht, ist nicht angegeben. (F. P. 747 262 vom 11/2. 1932, ausg. 14/6. 1933.) GROTE.

**William V. D. Kelley**, Hollywood, Kalifornien, *Farbenkinematographie*. Ein rottempfändlicher u. ein blaugrünempfindlicher Negativfilm werden als Zweipack in der Kamera belichtet. Die Bildfelder beider Filme haben nur halbnormale Höhe, während zwischen den Bildern sich bildfreie Felder gleicher Höhe befinden. Nach der Entw. werden beide Negative auf einen Positivfilm kopiert, so daß die Teilbilder halber Höhe abwechselnd untereinander liegen. Die Bildfelder des Positivfilms werden in den Farben der entsprechenden Negativauszüge gefärbt. Man kann auch die dem Rotauszug entsprechenden Felder rotorange u. die dem Blaugrünauszug entsprechenden Felder neutralgrau färben. Der Positivfilm wird mit doppelter Geschwindigkeit projiziert, so daß die Mehrfarbenvrkg. additiv zustandekommt. An der Seite des Positivfilms kann noch ein Tonstreifen angebracht sein. (A. P. 1 937 823 vom 4/6. 1930, ausg. 5/12. 1933.) GROTE.

**George E. Baxter**, Los Angeles, Cal., *Positiver Mehrfarbenfilm*. Auf einen Film, der eine zum Gradationsausgleich gelb gefärbte Positivemulsion trägt, wird ein Positivteilfarbenbild von der Emulsionsseite aus kopiert. Nach dem Entwickeln wird das reduzierte Ag mit der Emulsion an den Ag-Stellen im Dunkeln durch Baden in einer Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KBr u. W. entfernt, worauf gewaschen u. getrocknet wird. Dann wird das Teilnegativ einer anderen Farbe aufkopiert, worauf entwickelt, fixiert u. das Ag nach dem Beizverf. in der entsprechenden Farbe gefärbt wird. Das zuerst gebildete Relief wird in der anderen entsprechenden Farbe durch Imbibition gefärbt. Für die Herst. eines Dreifarbenbildes muß das eine Teilbild von der Filmseite aus aufkopiert werden, so daß dieses dritte Bild in der Emulsion am Träger entsteht. Dieses Bild kann z. B. durch Cu-Tonung rot eingefärbt werden. (A. P. 1 939 947 vom 13/2. 1931, ausg. 19/12. 1933.) GROTE.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Charles E. Kenneth Mees**, Rochester, New-York, *Herstellen von Mehrfarbenfilmen durch Abdruck*. Von zwei oder drei Teilfarbennegativen werden Relieffilme hergestellt, die durch Imbibition in den verschiedenen Farben eingefärbt werden. Auf einen unbeschichteten Film, dessen Oberfläche durch Behandlung in einer Lsg. von NaOH u. KMnO<sub>4</sub> für die Farbaufnahme vorbehandelt ist, werden dann die zwei oder drei eingefärbten Matrizenfilme im Register aufgedruckt, u. zwar zwei Bilder auf eine Seite übereinander, das dritte Bild auf die andere Seite des Films. (A. P. 1 939 219 vom 4/1. 1930, ausg. 12/12. 1933.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Linsenrasterfilm*. Die Tonzeichnung wird auf dem nicht geglätteten Linsenrasterfilm aufgebracht, da festgestellt wurde, daß der Linsenraster die Tonwiedergabe nicht beeinträchtigt. (F. P. 749 442 vom 23/1. 1933, ausg. 24/7. 1933. D. Prior. 30/1. 1932.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kopieren von Linsenrasterfilmen*. Die Beleuchtung beim Kopieren wird so vorgenommen, daß die lichtempfindliche Schicht hinter den Linsenelementen an den Rändern stärker belichtet wird als in der Mitte. Hierzu wird ein aus undurchsichtigen Streifen bestehendes Diaphragma oder Filter, dessen Transparenz an den Rändern größer ist als in der Mitte, eingeschaltet. (E. P. 400 057 vom 16/2. 1933, ausg. 9/11. 1933. D. Prior. 16/2. 1932.) GROTE.

**John Evans** und **Sam Harrison Gibbon**, London, *Farbfilter für Kinematographie*. Das Filter besteht aus einer rotierenden Scheibe mit zwei Farbsektoren, von denen der eine aus einem blauen, grünen u. gelben, der andere aus einem orangeroten u. gelben Streifen besteht. Der grüne u. orangerote Streifen sind breiter als die anderen Streifen. Neben den beiden gelben Streifen ist ein schmaler farbloser Streifen angebracht. Durch ein solches Filter soll ein guter Farbausgleich erzielt werden. (E. P. 395 366 vom 12/1. 1932, ausg. 10/8. 1933.) GROTE.

**Siemens-Schuckertwerke A.-G.**, Berlin, übert. von: **Reinhold Rüdberg**, Berlin, *Fernübertragung von Mehrfarbenbildern*. Die Übertragung von z. B. Farbfilmen findet nach dem Prinzip des Fernsehens statt. Das aus der Kathode einer BRAUNschen Röhre austretende Elektronenstrahlbündel wird durch eine Blende hindurchgeleitet u. fällt auf einen Fluoreszenzschirm, nachdem es ein magnet. bzw. elektr. Feld passiert hat, durch dessen Veränderung auf die Richtung des Bündels Einfluß genommen werden kann. Der Fluoreszenzschirm ist mit drei verschieden farbig (rot, blau u. grün) fluoreszierenden Salzen in Form eines Linienrasters überzogen, so daß unter dem Einfluß der auftretenden Kathodenstrahlen das Bild auf dem Schirm in natürlichen Farben

empfangen wird. Der Raster wird abgetastet, wobei die einzelnen Linien entsprechend der Intensitätsänderung der Kathodenstrahlen aufleuchten. Beim Abtasten der verschiedenen Rasterlinien werden verschiedene Farbfilter eingeschaltet. (A. P. 1934 821 vom 28/5. 1932, ausg. 14/11. 1933. D. Prior. 30/5. 1931. E. P. 387 206 vom 26/5. 1932, ausg. 23/2. 1933. D. Prior. 30/5. 1931.) GROTE.

**Bela Gaspar**, Berlin, *Herstellen photographischer Farbstoffbilder*. Der Halogensilberemulsion werden farbstoffbildende Stoffe zugesetzt oder diese Stoffe werden nachträglich in die photograph. Bildschicht eingebracht. Die farbstoffbildenden Stoffe werden durch beliebige Rkk. in Farbstoffe umgesetzt, so daß die Schicht diffus angefärbt wird. Nach der Entw. des Bildes werden Oxydations- bzw. Red.-Mittel zur Einw. gebracht, welche den farbstoffbildenden Stoff bzw. den gebildeten Farbstoff an den Ag-Stellen bzw. an den Ag-freien Stellen zerstören (vgl. F. P. 727168; C. 1932. II. 1580). Als farbstoffbildende Stoffe werden Metallsalze oder Komponenten organ. Farbstoffe verwendet. Z. B. wird der Emulsion ein unl. Fe- oder Pb-Salz einverleibt, worauf der Farbstoff dadurch gebildet wird, daß das Ferrosalz mit  $K_3Fe(CN)_6$  zu Berlinerblau oder das Pb-Salz mit einem Chromat zu Pb-Chromat umgesetzt wird. Oder es wird der Schicht eine Leukobase einverleibt, die nachträglich zu dem Farbstoff oxydiert wird. Man kann in der Schicht auch einen Nitrosfarbstoff herstellen, z. B. das *Naphtholgrün*, indem man ein Ferrosalz der Schicht einverleibt u. auf dieses das *1-nitroso-2-naphthol-6-sulfonsaure Na* einwirken läßt. Ebenso geeignet sind die Komponenten der Indophenole, Indoaniline, Oxazine, Thiazine u. a. Werden zur Herst. von Mehrfarbenbildern drei übereinanderliegende lichtempfindliche Schichten verwendet, so eignen sich zur Farbstoffbildg. insbesondere die Azofarbstoffe. Man kann den Schichten zwei oder drei verschiedene Phenole oder Kupplungskomponenten einverleiben u. dann mit einem Diazoniumsalz entwickeln. Z. B. enthält von zwei übereinandergelagerten Schichten die eine das wl. *2-Phenyl-4-aminochinolin*salz der *SS-Säure*, die andere Schicht das Salz der *G-Säure*. Diese wird nach Entw. des Ag-Bildes mit *2-Diazo-5-dimethylamino-4-methylphenylsulfon* gekuppelt, wodurch die obere Schicht diffus rot, die untere Schicht diffus blau angefärbt wird. (F. P. 747 252 vom 9/12. 1932, ausg. 14/6. 1933. D. Prior. 9/12. 1931.) GROTE.

**Pittsburgh Plate Glass Co.**, übert. von: **Halbert K. Hitchcock**, Pennsylvania, V. St. A., *Projektionsschirm*, bestehend aus einer auf der Vorderseite geschliffenen u. auf der Rückseite versilberten Glasplatte, die mit einer dickeren Glasplatte unter Zwischenschaltung einer Celluloidfolie zusammengeklebt ist. (A. P. 1934 802 vom 11/2. 1930, ausg. 14/11. 1933.) GROTE.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von photographischen Bild- und Tonfilmen*. Ein Schallvorgang wird in eine Anzahl Teilaufzeichnungen verschiedener Amplitude zerlegt u. getrennt aufgenommen. Die Teilaufzeichnungen werden dann gemeinsam auf einen einzigen Film kopiert. (Holl. P. 31471 vom 15/2. 1932, ausg. 15/12. 1933. D. Prior. 15/2. 1929.) FUCHS.

**Internationale Tobis Maatschappij N. V.**, Niederlande, *Herstellung von Ton- und Bildpositiven, bei denen Bild und Ton photographisch auf getrennten Streifen aufgebracht sind*. Auf getrennten Filmstreifen werden Bild- u. Tonaufzeichnungen derart aufgenommen, daß sie gemeinsam gleich lang entwickelt werden können u. trotzdem Bild u. Ton die richtigen Gammawerte erhalten. Dies geschieht durch entsprechende Wahl der Filmsorte, der Filmgeschwindigkeit u. der Öffnung des Aufnahmeobjektivs. Diese Faktoren werden empir. für Bild u. Ton ausgesucht. Als Hilfsmittel dienen opt. u. elektr. Photometer. (F. P. 749 879 vom 31/1. 1933, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 4/6. 1932.) FUCHS.

**Uhertype A.-G.**, Glarus, Schweiz, und **Edmond Uher jr.**, Budapest, *Photomechanische Übertragung beweglicher Kopiervorlagen auf Druckplatten*. Um die auf einem Filmband, z. B. in der Lichtsetzmaschine, photographierten Schriftzeichen unmittelbar auf eine Druckplatte zu übertragen, wird der abrollende Film durchleuchtet, so daß die Schriftzeichen auf einen schräg gestellten Spiegel fallen, von dem sie durch ein Objektiv auf einen zweiten Spiegel reflektiert werden, der seinerseits die Schriftzeichen auf eine lichtempfindlich gemachte Druckplatte wirft. Die Druckplatte ist entsprechend der Fortschaltung des Films beweglich angeordnet. Durch die Änderung des Objektivs können die Schriftzeichen beliebig vergrößert werden. Vor der eigentlichen Belichtung wird die richtige Lage der Schriftzeichen auf der Druckplatte durch Projektion festgestellt. Die Einrichtung wird beschrieben. (E. P. 398 469 vom 5/12. 1931, ausg. 12/10. 1933.) GROTE.

**Ralph Emerson Hurst** und **Charles Edmund Meulendyke**, Rochester, New York, *Photomechanische Herstellung von Hochdruckformen*. Eine Metallplatte, die mit einer gegen die Halogensilberemulsion inerten Metallschicht überzogen ist, auf welcher sich die lichtempfindliche Schicht befindet, wird unter einer Vorlage belichtet u. entwickelt, worauf die belichteten Stellen durch Oxydation gehärtet u. die nicht belichteten Stellen ausgewaschen werden. Schließlich wird die Platte geätzt, worauf die Kolloidreste entfernt werden. (A. PP. 1 938 290 vom 7/5. 1932, ausg. 5/12. 1933. 1 938 291 vom 16/5. 1932, ausg. 5/12. 1933.) GROTE.

**Nerses Bechak**, North Bergen, Amerika, *Photomechanische Herstellung von Druckformen auf Walzen*. Der Cu-Zylinder wird mit einer lichtempfindlichen Schellackschicht überzogen, worauf die aus einem biegsamen Film bestehende Kopiervorlage um den Zylinder herumgelegt u. kopiert wird. Die Schellackschicht wird nach dem Entfernen des Films mit einer gefärbten Lsg. aus A. u.  $K_2CO_3$  entwickelt, wobei die nicht belichteten Teile der Schicht entfernt werden. Die ungedeckten Cu-Stellen werden dann geätzt. (A. P. 1 938 313 vom 25/1. 1933, ausg. 5/12. 1933.) GROTE.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Bildern, Zeichen, Buchstaben auf Aluminiumflächen*. Die Oberfläche von Al oder dessen Legierungen wird in einer Lsg. von Oxalsäure elektrolyt. oxydiert. Nach dem Waschen u. Trocknen wird gemäß Beispiel 1 das Al-Blech in 10%ig. NaCl-Lsg. getaucht u. unter Luftabschluß getrocknet. Schließlich wird mit 10%ig.  $AgNO_3$ -Lsg. befeuchtet, getrocknet u. durch ein Negativ belichtet. Das aufkopierte Positiv wird in  $NaHSO_4$ -Lsg. entwickelt, gewaschen u. getrocknet. (F. P. 753 256 vom 29/3. 1933, ausg. 12/10. 1933. D. Priorr. 30/6., 19/11., 30/12. 1932 u. 9/2. 1933.) BRAUNS.

**Georges Le Roy**, Frankreich, *Wiedergabe und Herstellung alter und neuer Glasmalereien*. Vom Glasgemälde werden auf modernen panchromat. Emulsionen Negative u. davon durch Kopieren auf Platten, Filmen oder Papier Positive hergestellt. Nach der Retusche, die gegebenenfalls auch auf Negativpapier stattfinden kann, von dem dann zurückphotographiert wird, werden die Positivbilder in die betreffenden mosaikartigen Fragmente zerschnitten u. auf Glasplatten kopiert, die mit Chromateiweiß oder -gummi sensibilisiert sind. Darauf reibt man mittels eines Wattebausches die Platte mit einem dunklen Pulver, das nur an den belichteten Stellen haftet, solange vorsichtig ein, bis das Bild in allen Einzelheiten erschienen ist. Nach dem Einbrennen des Bildes im Ofen werden die entsprechend zugeschnittenen Glasbilder mit farbigen Gläsern hinterlegt, zusammengestellt u. in Blei gefaßt. (F. P. 752 919 vom 8/7. 1932, ausg. 3/10. 1933.) FUCHS.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Blitzlichtlampe mit elektrischer Zündung*. Zur Verhütung von Explosionen von Blitzlichtlampen mit elektr. Zündung dient eine unter geringem Druck stehende Mischung von  $OS_2$  u.  $NO$ , z. B. im Verhältnis 1 : 1,5, welche sich bei Zutritt von Luft, also bei Bldg. eines explosiven Gemisches, braun färbt. Man kann auch reines  $NO$  verwenden. Dieses Gas oder Gasgemisch kann auch durch den durch Rk. von einer  $FeSO_4$ -Lsg. mit einer Lsg. von gelbem Blutlaugensalz erzeugten weißen Nd. ersetzt werden, der sich durch Luftzutritt blau färbt. Als Glühkörper dient ein platinierter Mo- oder Wo-Draht, als Zündmasse z. B. eine Mischung aus  $Ba(NO_3)_2$  oder  $KClO_3$  mit Al- oder Fe-Pulver mit Dextrin als Bindemittel. Um das Licht dem Tageslicht ähnlicher zu machen, wird zweckmäßig ein Gemisch einer Na- u. einer Sr-Verb., dem ein Ba- u. ein Ca-Salz zugesetzt ist, auf den Glühdraht aufgebracht oder der Gasfüllung eine kleine Menge He zugesetzt. (Oe. P. 135 422 vom 1/3. 1932, ausg. 10/11. 1933. D. Priorr. 19/10. 1931. Holl. Priorr. 2/7. 1931, 4/2. 1932.) EBEN.

**Schaffler & Co.**, Wien, *Elektrische Zündpille für die Entzündung von Blitzlichtpulver*, bestehend aus einem Gemisch eines Sauerstoffträgers oder eines bekannten Zündsatzes mit Zirkonpulver. Die Pille ist infolge der hohen Verbrennungstemp. der Zündmasse für die Zündung von in Papier, Cellophan o. dgl. untergebrachtem Blitzlichtpulver besonders geeignet. (Oe. P. 135 707 vom 3/2. 1933, ausg. 11/12. 1933.) JÜLICHER.