

Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II.

Nr. 22.

29. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Adolf Krebs, *Über die Beugung von Röntgenstrahlen mit Strichgittern und einen Analogieversuch im sichtbaren Spektrum.* Ein Modellvers. mit sichtbarem Licht wird beschrieben. (Z. physik. chem. Unterr. **46**. 204—06. Sept.-Okt. 1933. Heidelberg.) SKAL.

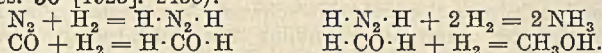
Priyada Ranjan Rây, *Über die Konstitution von Molekularverbindungen.* Nach einem kurzen Überblick über die Grundannahmen der Elektronentheorie der Valenz, die von KOSSEL, LEWIS, LANGMUIR, SIDGWICK, SUGDEN u. a. entwickelt worden ist, erörtert Vf. die elektron. Konst. der Mol.-Verbb. Während die *einfachen* Mol.-Verbb. auf elektrostat. Kräfte zurückgeführt werden können, glaubt Vf., in den *komplexen* Mol.-Verbb. Valenzbindungen vom koordinierten Kovalenztypus (semipolare Bindungen) als wirksam annehmen zu sollen. Die vom Zentralion ausgeübte Anziehungskraft führt zu einer Deformation der Elektronenbahnen der koordinierten Einheiten; mit zunehmender Deformation geht die schwache elektrostat. Bindung allmählich in eine nichtpolare oder semipolare Bindung über. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 161—168. 1933. Calcutta, Univ., Dep. of inorg. Chem.) ZEISE.

H. Erlenmeyer und Martin Leo, *Über Pseudotome und isostere Verbindungen.* II. Mitt. *Ein Vergleich der Gruppen* $\text{—N}_2\text{—}$ und —CO— . (I. vgl. C. 1933. I. 173.) Die große Ähnlichkeit, die CO u. N_2 in vieler Beziehung zeigen, ist von LANGMUIR u. von HÜCKEL auf die gleiche Anzahl Elektronen (14) zurückgeführt worden. Ein weiteres Paar isosterer Verbb. bilden CO_2 u. N_2O , für die die Beziehungen, die sich aus der Systematik von GRIMM (C. 1929. II. 1501) ergeben, dargelegt werden. Für Unters. der Beziehungen zwischen Struktur u. Eig. ist es vorteilhafter, an Stelle stofflich ähnlicher oder stereochem. verwandter Verbb., isostere Verbb. miteinander zu vergleichen, da Valenzbetätigung u. andere Wrkgg. von der Zahl u. Ordnung der äußeren Elektronen abhängig sind. An den Molekeln N_2 u. CO läßt sich die Annahme entwickeln, daß die Vereinigung der beiden Atome zur Molekel so erfolgt, daß eine die ganze Molekel zusammenfassende, äußere Elektronenschale entsteht, die so weit von den Kernen entfernt ist, daß das ihre Struktur oder Ordnung bestimmende Potential der Kerne schon nahezu einem Atomkern gleichgesetzt werden kann, dessen Kernladung gleich der Summe beider ist. So bleibt das Potential ähnlich, wenn im N_2 einer der N-Kerne durch den um eine Ladungseinheit höheren O-Kern, u. der andere durch den um eine Ladungseinheit niederen C-Kern ersetzt wird. Mit einer derartigen Systematik werden nur Eig. u. Wrkgg. erfaßt, die durch diese äußeren Elektronen bestimmt sind, auch kommt es niemals zu einer Identität der Eig., sondern nur zu einer stetigen Änderung der Eig. innerhalb verwandter Gruppen. — Die Anionen $\text{N}=\text{N}=\text{N}'$ u. $\text{O}=\text{C}=\text{N}'$ mit je 16 äußeren Elektronen, zeigen ebenfalls große Ähnlichkeit; sie können sich isomorph im Krystallgitter vertreten, u. die Ähnlichkeit ihres Feldes ergibt sich aus dem Vergleich der krystallopt. Daten von KN_3 u. KNCO . — Um die Diazogruppe mit der Carbonylgruppe in Beziehung zu setzen, müßten $\text{—N}_2\text{—}$ u. —CO— als 2-wertige, einheitliche Gruppen mit einer Anordnung $\frac{1}{2}$ 8 2 der Elektronen

aufgefaßt werden. — Mit $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—N—} \end{array}$ sind isoster —N:N— , —N:CH— , —CH:CH— ,

u. mit $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—C—} \end{array}$ u. $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—C—} \end{array}$, wobei die stereochem. Lagerung der Atomkerne für die H-haltigen Verbb. verschiedene bekannte Isomere ergibt. Für die 2-wertigen Radikale $\text{—CO}_2\text{—}$ u. $\text{—N}_2\text{O—}$ ergeben sich 27 isostere Gruppen (vgl. Original). Zur Prüfung der Isomorphie von $\text{—N}_2\text{—}$ u. —CO— -Derivv. wurden Schmelzdiagramme von *Azobenzol-Benzophenon* u. *p-Aminoazobenzol-p-Aminobenzophenon* aufgenommen. Mischkrystalld. tritt nicht ein, es bildet sich ein Eutektikum. *Azobenzol* bildet hingegen sowohl mit *Stilben* als auch mit *Benzalanilin* Mischkrystalle. — Von $\text{—N}_2\text{O—}$ u. $\text{—CO}_2\text{—}$ -Derivv. wurden die Dibenzylester der Säuren $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ u. H_2CO_3 untersucht. Diese

Verbb. bilden kontinuierlich Mischkristalle. Der hierzu isostere β -Phenylpropion-säurebenzylester kristallisierte nicht. In den Verbb. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ u. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ ist die Gruppe $-N_2-$ der $-CH : CH-$ -Gruppe ähnlicher gebaut, während sie in den Derivv. der Säure $HO-N_2-OH$ eine gewisse Ähnlichkeit mit der $-CO-$ -Gruppe zeigt. — Die Feldähnlichkeit isosterer Verbb. wirkt sich nicht nur im Kristallbau, sondern auch bei chem. Rkk. aus; isostere Verbb. folgen ähnlichen Rk.-Typen (vgl. STAUDINGER, *Helv. chim. Acta* 5 [1922]. 87). In der I. Mitt. wurde auf die Ähnlichkeit der Rkk. von Diazoverbb. mit der Grignardverbb. hingewiesen ($-N_2-$ u. $-CO-$ als Pseudomagnesium, vgl. MULLIKEN, C. 1926. I. 1505). Es wurde die entsprechende Rk. bei weiteren zu dieser Gruppe gehörenden isosteren Molekeln untersucht. *Benzoylchlorid*, im N_2 -Strom durch ein geheiztes Porzellanrohr geleitet, zerfällt in *Chlorbenzol* u. CO (bei 550—600°). $C_6H_5CH=CHCl$ gibt bei gleicher Behandlung zwar Acetylen, nicht aber Chlorbenzol, sondern HCl. Wahrscheinlich entsteht primär HCl u. *Phenylacetylen*, u. aus diesem dann Acetylen. Ersatz von Cl durch Br oder $-CN$ ändert nichts am Zers.-Typ. $C_6H_5 \cdot Mg \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ u. $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ gehören also zum gleichen Rk.-Typus, während in $C_6H_5 \cdot CH=CHCl$ die polarisierende Wrkg. der Halogene auf die $-CH : CH-$ -Gruppe einen anderen Zerfall veranlaßt. — Auffallend ist das unterschiedliche Verh. von N_2 u. CO gegen Metalle; Verbb. vom Typus der Metallcarbonyle sind vom N_2 nicht bekannt, während das Verh. von N_2 u. CO an Kontakten in Ggw. von H_2 vergleichbar ist (vgl. FRANKENBURGER, C. 1933. I. 3044 u. MITTASCH, C. 1926. I. 1688; auch FR. FISCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56 [1923]. 2438):



Für die NH_3 -Synthese sind Elemente der Gruppen am geeignetsten, die auch Carbonyle bilden, so daß möglicherweise hier nicht Oberflächennitride, sondern Stickstoffmetallverbb., die den Carbonylen entsprechen, als Zwischenprodd. wirken. (*Helv. chim. Acta* 16. 897—904. 2/10. 1933. Basel, Anstalt für anorg. Chemie.) CORTE.

Francisco Cignoli, *Vorbemerkungen über die Molybdän- und Wolframkomplexe*. Konst. u. Darst. der Phosphomolybdate u. -wolframate u. der Phosphomolybdowolframsäure. Chemie der anorgan. Komplexverbb. Theorie von WERNER. Allgemeine Konst. der Komplexe. Additionskomplexe. (*Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim.* 22. 115 B—39 B. 1932.) R. K. MÜLLER.

C. W. Oseen, *Die Theorie der flüssigen Krystalle*. Die seit der vom Vf. gegebenen Übersicht über den Stand seiner Theorie (C. 1929. I. 1533) neu erzielten Ergebnisse sowie einige noch ungelöste Fragen werden besprochen. — 1. Kräfte, welche Bldg. fl. Krystalle bewirken. Es sind nicht chem., sondern Molekularkräfte. Diese Molekularkräfte sind in cholesterin-nemat. Substanzen weder elektrost. noch magnet. Natur, denn sie sind nicht invariant für eine Reflexion an einer Ebene. Einen Weg zur Lsg. der Frage bietet vielleicht die Tatsache, daß die cholesterin-nemat. Substanzen opt. akt. sind. — 2. Struktursingularitäten in nemat. Substanzen. Die früheren Schwierigkeiten der Theorie bzgl. der Kern- bzw. Konvergenzpunkte lassen sich beseitigen, wenn man die Annahme konstanter D. der Substanz fallen läßt. — 3. Schillernde Strukturen in cholesterin-nemat. Stoffen. Die früheren Betrachtungen (C. 1932. I. 1486) werden erweitert. Wichtigstes Ergebnis: Wenn eine planpolarisierte Welle auf die ebene Grenzfläche einer verdrillten Schicht fällt, wobei ihre Normale mit der Normale der Schicht einen Winkel bildet, wird eine reflektierte Welle erzeugt, die aus einer unendlich großen Zahl ebener Wellen mit verschiedenen Fortpflanzungsrichtungen besteht. Einem gegebenen Einfallswinkel entsprechen also unendlich viele Reflexionswinkel. — 4. Bewegung α olotroper Fll.; vgl. C. 1932. II. 968. — 5. Formen fl. Krystalle. Das schon früher formulierte mathemat. Problem der Form eines smekt. Tropfens (C. 1932. I. 1486) wird kurz, aber genauer behandelt. (*Trans. Faraday Soc.* 29. 883—99. Sept. 1933.) SKALIKS.

D. Vorländer, *Bemerkungen über Systeme mit gemischten Dimensionen*. Bereits am Schluß der C. 1932. I. 1481 referierten Arbeit sprach Vf. die Vermutung aus, daß die kristallinen Fll. dadurch charakterisiert seien, daß sie nicht einer, zwei oder drei Dimensionen angehören, sondern „gemischten“ Dimensionen, wobei mindestens eine Dimension vorwiegt. Beispiele für gemischte Dimensionen: Eine Ebene u. eine in ihr liegende Gerade bilden ein System mit 1 u. 2 Dimensionen, wenn die Gerade außerhalb der Ebene liegt, ein System mit 1, 2 u. 3 Dimensionen. Solche Systeme sind ihrer Kompliziertheit wegen bisher nicht exakt mathemat. behandelt worden, sind aber

dem Chemiker geläufig. Es wird an Beispielen klar gemacht, wie durch Verstärkung des vorherrschenden eindimensionalen Charakters verschiedener organ. Verb. (durch Substitution) die Bldg. von fl. Krystallen u. schließlich auch von gewöhnlichen Krystallen begünstigt werden kann. (Trans. Faraday Soc. 29. 899—902. Sept. 1933. Halle/Saale.)

SKALIKS.

D. Vorländer, *Suprakrystallinität von p-Azoxybenzoesäure*. Für p-Azoxybenzoesäure oder ähnliche Verb. (Oxamid, Fumarsäure, Terephthalsäure, Diphenyl-p,p'-dicarbonsäure, Cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure u. a.) mit linearen Moll. als Bausteinen ist nach der Theorie des Vf. leichte Bldg. von bei hoher Temp. stabilen anisotropen Krystallen anzunehmen. Auf den ersten Blick scheinen aber diese Verb. nicht gerade ein sehr großes Krystallisationsbestreben zu haben: p-Azoxybenzoesäure ist ein fast unfiltrierbares, unl. u. unschmelzbares Pulver, das u. Mk. amorph zu sein scheint. Trotzdem ist Vf. auf Grund der nachstehend angegebenen experimentellen Erfahrungen zu der Ansicht gekommen, daß p-Azoxybenzoesäure (u. ähnliche Verb.) stark krystallin ist u. ein einfaches Mol.-Gew. hat. p-Azoxybenzoesäure kann nämlich in enantiotropen krystallin-fl. Diäthyl- u. Diallylester übergeführt werden, deren feste Krystallphasen hinsichtlich Löslichkeit, Mol.-Gew. u. F. in keiner Weise von gewöhnlichen krystallinen Substanzen abweichen. Dasselbe gilt für den Monoäthylester. Der krystallin-fl. Zustand der Ester offenbart ihren ausgeprägten krystallinen Charakter. Daher kann die freie p-Azoxybenzoesäure unter keinen Umständen amorph sein; in anderen Fällen sind die freien Carbonsäuren stärker krystallin als ihre Ester. Die Unlöslichkeit ist durch die außerordentlich starke Bindung der Moll. im Krystall zu erklären, die den Eintritt von Lösungsm.-Moll. verhindert. — Zur Entscheidung der Frage, ob die Säure ein gewöhnlich-krystallines Pulver, eine suprakrystalline Fl. oder einen suprakrystallinen Festkörper bildet, wurde eine Röntgenunters. vorgenommen (ausgeführt von SCHIEBOLD). Eine hell- u. eine dunkelgelbe Probe wurden untersucht u. lieferten dasselbe DEBYE-Diagramm einer krystallin-festen Substanz. Die helle Substanz hat anscheinend kleinere Teilchen. — Die Darst. der Verb. wird beschrieben: *p-Azoxybenzoesäure*, *p-Azoxybenzoylchlorid* (F. 155°; nicht krystallin-fl.), *p-Azoxybenzoesäurediäthylester* (enantiotrope krystalline Fl., 2 krystalline feste Phasen, F.: I. 123—124°, II. 114°), *Diallylester* (enantiotrop krystallin-fl., F.: I. 95—96°, II. 90°), *Monoäthylester* (enantiotrop krystallin-fl., schm. unter Zers.). (Trans. Faraday Soc. 29. 902—06. Sept. 1933.)

SKALIKS.

D. Vorländer, *Bemerkungen über flüssig-krystalline Harze und Lacke*. Nach einer kurzen, allgemeinen Einleitung werden Darst. u. Eigg. folgender Verb. beschrieben: *Anisal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol*. Um ein krystallin-fl. (kr.-fl.) plast. u. haftendes Harz zu erhalten, kann die amorphe Schmelze mit Eis gekühlt oder in ein Gefäß mit fester CO₂ gegossen werden. Nur diese monotrope Form ist darstellbar, sie geht bei Zimmertemp. in wenigen Stdn. in feste Krystalle über. Röntgenaufnahmen ließen sich nicht herstellen. — In der Absicht, enantiotrope, kr.-fl. Harze größerer Stabilität zu gewinnen, wurden (gemeinsam mit Siegfried Baentsch) folgende Verb. hergestellt: *1-Aminonaphthalin-4-azobenzoesäure-Äthylester* schm. bei 156° zu einem amorphen Lack, mit starker Neigung zu Unterkühlung. Beim Erwärmen Übergang in den kr.-festen Zustand; nicht kr.-fl. — *p-N-Dimethylaminobenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzoesäure-Äthylester*. Die roten, stark pleochroit. Prismen schm. bei 188—189° zu kr. Fl., bei 197° zu amorpher Fl. Bei langsamer Abkühlung erfolgt Umwandlung in umgekehrter Reihenfolge; bei rascher Abkühlung kann die kr.-fl. Phase unterkühlt werden. Sie hat bei Zimmertemp. alle Eigg. eines nahezu klaren Glases, ist hart u. spröde, haftet nicht. Nach 3 Tagen ist sie zum größten Teil kr.-fest geworden. Zwischen Deckgläsern wird die kr.-fl. Schmelze einachsigt orientiert; beim Abkühlen wird das Konoskop. Bild zweiachsigt, doch läßt sich die einachsige Form unterkühlen. Das zwischen 2 Glasplatten unterkühlte kr.-fl. Glas wird fest nach etwa 5 Tagen. Wenn die Schmelze langsam abgekühlt wird, erfolgt bei 125—130° Krystallisation zu Sphärolithen, u. eine 2. Phase ist zu beobachten. Das Ziel, Herst. von bei Zimmertemp. länger bestehenden Lacken, Harzen u. Gläsern, ist also erreicht. — *Akt. Dianisal-1-methylcyclohexanon-(3)*. Bei 112° amorph-fl.; monotrop kr.-fl. Beim Abkühlen erscheint bei 84° die kr.-fl. Phase; Erwärmen auf 88° führt sie wieder in die amorphe Schmelze über. Die kr.-fl. Schmelze kann leicht auf Zimmertemp. unterkühlt werden u. bildet dann eine harzige M. Unter einem Deckglas klärt sich die trübe kr. Fl. bei Berührung mit einer Nadel auf u. wird opt. einachsigt. Diese einachsige Schmelze ist 2 oder 3 Tage beständig; sie ist bei Zimmertemp. sehr schwach pleochromat. u. hat nicht das starke

opt. Drehungsvermögen stärker pleochromat. kr. Fl. Im Konoskop opt.-negativ. — *Akt. Bisäthoxybenzal-1-methylcyclohexanon*-(3). Monotrop kr.-fl., Unterkühlung auf Zimmertemp. schwierig. F. 126° (amorph-fl.). Die kristalline Fl. geht bei 115° in die amorphe Schmelze über. — *Cholesteryl bromid* liefert auch eine zirkular-pleochroit. Schmelze, die bei Zimmertemp. ganz stabil ist u. sich mechan. einachsigt richten läßt. (Trans. Faraday Soc. 29. 907—10. Sept. 1933.) SKALIKS.

D. Vorländer, *Cyclopentanon und Cyclohexanon*. Beide dieser ringförmigen Ketone können mit 2 Moll. parasubstituierter aromat. Aldehyde zu kristallin-fl. (kr.-fl.) α -ungesätt. Ketonen kondensiert werden, z. B. Dianisalcyclopentanon, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}_5\text{H}_4\text{O}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$. Dagegen sind die entsprechenden, nicht ringförmigen, α -ungesätt. Ketone von Aceton, z. B. Dianisalacetone, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, nicht kr.-fl. Die für den kr.-fl. Charakter erforderliche lineare Struktur des Mol. ist aber auch in den ringförmigen Ketonen nicht sehr ausgeprägt, wenn auch stärker als im Acetonderiv. Eine genaue Unters. zeigte nun, daß der etwas schwach kr.-fl. Charakter der Ringsysteme mit Seitenketten, die miteinander einen Winkel bilden, nur dann überhaupt auftritt, wenn die Seitenketten selbst eine genügend lineare Struktur besitzen; die Aldehyde müssen lang, vorwiegend p-substituiert sein, damit die Diarylidenringketone kr.-fl. werden. Die Ringe geben dem Mol. Richtungsstabilität. — Kr.-fl. Verbb. wurden auch mit o- u. m-substituierten Bzl.-Deriv. erhalten (trotz des Winkels zwischen den Substituenten), wenn die Substituenten genügend lang gestreckt waren. — Bei diesen winkelligen Strukturen können sich die Moll. nicht in Richtung ihrer langen Substituenten assoziieren, sondern derart, daß sie sich mit paralleler Lage ihrer Ebenen u. Seitenketten übereinanderschichten u. Bündel bilden. Die Winkelstruktur äußert sich in der relativen Schwäche der Krystallinität, der Neigung zu Amorphismus u. Unterkühlung. In den isomeren p-Deriv. sind die kristallinen Eigg. außerordentlich verstärkt. — Die vom Cyclopentanon abgeleiteten Bisarylidenringketone sind stärker kr.-fl. als die entsprechenden Cyclohexanonderiv.; Grund: die Seitenketten bei den Cyclopentanonderiv. liegen in einer Ebene, bei den Cyclohexanderiv. nicht. Das äußert sich auch in der mechan. Doppelbrechung. Beide Ringketone sind opt.-positiv, d. h. die Ringe bewegen sich vorwiegend in Richtung ihrer Diagonalen. Die vom Vf. gemessenen Doppelbrechungswerte ergeben eine etwa doppelt so große Richtungsstabilität der Bewegung beim Pentanon als beim Hexanon. (Trans. Faraday Soc. 29. 910—12. Sept. 1933.) SKALIKS.

D. Vorländer, *Der Polymorphismus flüssiger Krystalle. Eine Demonstration*. Vf. zählt einige Beispiele auf, die, im Gegensatz zu FRIEDEL (C. 1932. I. 1479), seine Ansicht unzweifelhaft beweisen, daß mehr als 2 kristallin-fl. Formen einer Substanz möglich sind. Die Bedeutung der Polymorphieerscheinungen für die Erkenntnis der Natur des Einzelmol. u. der molekularen Gleichordnung wird besprochen. (Trans. Faraday Soc. 29. 913—14. Sept. 1933.) SKALIKS.

G. van Iterson jr., *Eine einfache Anordnung zur Demonstration flüssiger Krystalle*. Es wird eine einfach zu bauende Heizvorr. beschrieben, die mit jedem beliebigen Mikroskop verwendet werden kann u. das teure LEHMANNsche Krystallisationsmikroskop ersetzen soll. Die den Objektträger tragende Platte wird mit einem Gasbrenner auf etwas höhere als die gewünschte Temp. erhitzt u. dann durch einen Luftstrahl abgekühlt. (Trans. Faraday Soc. 29. 915—19. Sept. 1933. Delft, Holland.) SKALIKS.

V. Fréedericksz und **V. Zolina**, *Die Orientierung einer anisotropen Flüssigkeit bewirkende Kräfte*. Es werden die vorläufigen Ergebnisse einiger noch im Gange befindlicher Vers. mitgeteilt. — 1. In der C. 1929. II. 250 referierten Arbeit wurde gezeigt, daß die krit. Grenzlinie einer homogenen plan-konkaven Fl.-Schicht bei Wrkg. eines Magnetfeldes unabhängig von der angewandten Glassorte ist. Fortsetzung der Vers. ergab, daß auch bei Anwendung von Quarz oder platinierem Glas die Grenze ungeändert bleibt (Messungen an p-Azoxypheitol u. Anisaldazin). Die Experimente machen wahrscheinlich, daß die Orientierung der Fl. bewirkt wird 1. durch Gleichrichtung der Moll. oder Schwärme in Kontakt mit dem Glas, 2. durch Wechselwrkg. der Moll. oder Schwärme innerhalb der Fl. — 2. Es wird eine Methode beschrieben, um die Grenze zwischen gerichteter u. ungerichteter Fl., die Schichtdicke der am Glas haftenden Schicht u. die Art der Orientierung genauer zu bestimmen. Aus den Vers. läßt sich mit Bestimmtheit folgern, daß die richtende Wrkg. des Magnetfeldes von den diamagnet. Eigg. der Substanz abhängt. — 3. Es werden verschiedene Vers. über Orientierung u. Bewegung anisotroper Fl. in elektr. Feldern mitgeteilt, welche durch

die dielektr. Anisotropie der Fl. u. Elektrostriktionserscheinungen erklärt werden. — 4. Einige vorläufige Beobachtungen über elast. Deformation anisotroper Fl. (Trans. Faraday Soc. 29. 919—30. Sept. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

L. S. Ornstein und W. Kast, *Neue Argumente für die Schwarmtheorie der flüssigen Krystalle*. Zunächst werden die Schwarmtheorie u. ihre wichtigsten älteren Bestätigungen kurz geschildert, dann werden Ergebnisse neuer experimenteller Unters. mitgeteilt, die sich an die C. 1931. II. 2962 referierte Arbeit von KAST anschließen. — Es wurden dielektr. Verlustmessungen mit p-Azoxyanisol angestellt (Frequenz 5000 bis 3 000 000; Temp. zwischen 90 u. 130°). Diese ergaben ebenso wie die früheren Röntgenaufnahmen im elektr. Wechselfeld (l. c.) das Auftreten von Reibungsdispersion für die Schwärme bei Frequenzen von 10^5 — 10^6 . Die krit. Frequenz, bei der Reibungsdispersion auftritt, ist außerordentlich stark von der Temp. abhängig; diese Temp.-Abhängigkeit kann durch Größenänderung der Schwärme nicht erklärt werden. Sie wird durch einen Reibungsmechanismus gedeutet: Wenn die Schwärme sich drohen, stoßen sie gegeneinander u. werden deformiert. Die Größe der Deformation hängt von den stark temperaturabhängigen elast. Eigg. der Schwärme ab. — Die Messungen bei verschiedenen Temp. zeigten einen neuen Effekt. Nach Durchlaufen des gewöhnlichen Verlustmaximums bei einer bestimmten Frequenz wurde ein 2. Maximum kurz vor dem Krystallisationsbeginn gefunden. Seine Lage war bei allen Frequenzen ungefähr dieselbe. Der Effekt wird dadurch erklärt, daß die zwischen den Schwärmen befindlichen, diesen nicht angehörenden Moll. kurz vor der Krystallisation neue Schwärme rasch wachsender Größe bilden. Wie Messungen an Benzophenon ergaben, ist der Effekt nicht auf krystallin-fl. Schmelzen beschränkt. Anscheinend bildet jede Fl., die nicht sphär.-symm. Moll. besitzt, in unmittelbarer Nähe des F. Schwärme von gleicher Art, wie sie in fl. Krystallen über einen größeren Temp.-Bereich beständig sind. — Es werden dann noch einige Bemerkungen über den Klärungspunkt gemacht. Die Schwarmtheorie ist mit der Existenz scharfer Umwandlungspunkte nicht im Widerspruch. Diese treten dann auf, wenn verschiedene fl. Strukturen mit verschiedener innerer potentieller Energie möglich sind, gleichgültig, ob die Strukturen homogen sind oder aus Schwärmen bestehen. (Trans. Faraday Soc. 29. 931—44. Sept. 1933. Utrecht.) SKALIKS.

H. Zocher, *Die Wirkung eines magnetischen Feldes auf den nematischen Zustand*. Für das Verh. nemat. Systeme in Magnetfeldern gibt es zwei Theorien, die Schwarmtheorie u. die Verbiegungstheorie (vgl. C. 1928. I. 1137). In vorliegender Arbeit wird zunächst eine mathemat. Behandlung der Verbiegungstheorie gegeben, die in verschiedenen Fällen einen Vergleich mit der Schwarmtheorie erlaubt. — Im experimentellen Teil (gemeinsam mit W. Eisenschimmel) wird dann die Frage untersucht, ob es Substanzen gibt, deren Achsen — abweichend von den bisher bekannten Stoffen — sich senkrecht zur Feldrichtung zu stellen suchen. Das wurde tatsächlich bei wss. Lsgg. von Brom- u. Chlorphenanthrensulfonsäure u. von Salvarsan beobachtet. Ferner werden polarisationsmkr. Verss. mit p-Azoxyanisol u. Anisaldazin ausführlicher geschildert. Substanz zwischen plankovexen Glasflächen, der Oberfläche parallel orientiert. Besonders gute Gleichrichtung durch vorheriges Reiben der Glasflächen mit rotierendem Lederkissen. Feld parallel der Platte. Die Verss. haben qualitativen, vorläufigen Charakter. — Schließlich wird noch ein anderer Vers. erwähnt, bei welchem, unter sonst gleichen Bedingungen, die Achsen der Substanz der einen Oberfläche parallel liegen, auf der anderen Oberfläche aber senkrecht stehen. (Trans. Faraday Soc. 29. 945—57. Sept. 1933. Prag.) SKALIKS.

G. Föex, *Magnetische Eigenschaften mesomorpher Substanzen. Analogien mit ferromagnetischen Körpern*. Das magnet. Verh. der mesomorphen Substanzen u. die Analogien mit ferromagnet. Körpern werden eingehend besprochen. Der Vergleich erlaubt, eine Reihe von Eigg. für die nemat. Substanzen vorauszusagen: Änderung des Diamagnetismus mit der Temp., magnet. Doppelbrechung oberhalb des Klärpunktes, wahrscheinliche Existenz eines thermomagnet. Effektes. Die smekt. Substanzen zeigen gewisse Unterschiede gegenüber den nemat., die sich auch im Krystallisationsverh. im Magnetfeld äußern. Ferner wird der Zusammenhang von Diamagnetismus u. Molekularstruktur erörtert. (Trans. Faraday Soc. 29. 958—72. Sept. 1933. Straßburg.) SKALIKS.

Karl Herrmann, *Neigungen der Moleküle in einigen krystallin-flüssigen Substanzen*. Die bisherigen Unterss. haben zum Ergebnis geführt, daß in den smekt. Ebenen die Moll. mit ihrer Längerstreckung senkrecht zu den Ebenen angeordnet sind. In neueren

Arbeiten hat nun Vf. 2 smekt. Substanzen gefunden (Ti-Salze der Stearin- u. der Ölsäure), die zwar ähnliche Röntgendiagramme liefern wie die von DE BROGLIE u. FRIEDEL studierten Körper, für den Ebenenabstand aber von der Mol.-Länge abweichende Werte ergeben. — *Ti-Stearat*. Krystallin-fl. Phase zwischen 118 u. 163°, gibt Stufentropfen (GRANDJEAN). Röntgenaufnahmen mit gefilterter Cu-Strahlung, Substanz auf dünner, schwenkbarer Glasplatte, in heizbarer Röhre. Es wurde ein Ebenenabstand von etwa 36 Å gemessen, der mit der berechneten Mol.-Länge 26,5 Å u. senkrechter Anordnung nicht zu vereinbaren ist. Auch wenn die C-Kette linear statt zickzackförmig angenommen wird (Länge 32 Å), ist senkrechte Anordnung unmöglich. Die Moll. werden daher unter 47° geneigt gedacht. Aufnahmen der krystallin-festen Substanz ($d = 42,05 \text{ \AA}$) ergeben auch eine Neigung der Mol.-Ketten, in diesem Fall etwa 37°. — *Ti-Oleat*. Ebenenabstand: 32,3 Å. Berechnete Mol.-Länge: 27,7 Å. Folglich Neigung der Moll. im krystallin-fl. Zustand etwa 53°, im krystallin-festen Zustand etwa 34° ($d = 44,9 \text{ \AA}$). — Über die genauere Anordnung der Moll. in den smekt. Ebenen kann nichts ausgesagt werden. — Der Mechanismus des Übergangs krystallin-fest \rightarrow krystallin-fl. wird kurz besprochen. (Trans. Faraday Soc. 29. 972—76. Sept. 1933. Berlin-Charlottenburg.)

SKALIKS.

T. Malkin, *Rotierende Moleküle und der krystallin-flüssige Zustand*. Die n. Ester von Säuren mit langer C-Kette haben viele Eigg. mit fl. Krystallen gemeinsam, daher können an ihnen gewisse Eigg. fl. Krystalle studiert werden. Vf. hat die *Propyl-, Butyl- u. Amylester* von *Palmitin-, Margarit- u. Stearinsäure* mit Hilfe von Erhitzungs- u. Abkühlungskurven u. röntgenograph. untersucht. Arbeitsmethode wie in der C. 1932. I. 212 referierten Untere. — Beim Abkühlen der geschmolzenen Ester entsteht zunächst ein durchsichtiger fester Körper, der bei weiterer Abkühlung weiß u. undurchsichtig wird u. deutlicher krystallin aussieht. Die beiden Formen werden mit α u. β bezeichnet. Auf den Abkühlungskurven sind 2 Haltepunkte zu beobachten (Erstarren u. Umwandlung), auf den Erhitzungskurven der Palmitate u. Stearate dagegen nur 1 Haltepunkt beim F.; die letzteren Verb. scheinen also monotrop zu sein, während die Margarate enantiotrop sind. Der röntgenograph. gemessene Abstand in den α -Formen entspricht vertikaler Lage der C-Ketten (vgl. C. 1931. I. 1590), bei den β -Formen geneigter Lage. Die α -Formen geben nur einen Seitenabstand von 4,2 Å, die β -Formen zwei, wie gewöhnlich bei langen Ketten: 3,7 u. 4,2 Å. Die Ester verhalten sich also ähnlich wie Paraffine u. Alkohole, wo das Fehlen der kurzen Periode bei der α -Form auf die Rotation des Mol. um die Kettenachse zurückgeführt wird. Doch ist bei den Estern die Sachlage nicht ganz so einfach, wie sich daraus ergibt, daß nach ADAMS (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 101 [1922]. 528) die FF. der Palmitate mit wachsender Länge der Esterkette fallen. Diese Erscheinung wird auf die Beweglichkeit der Äther-O-Bindung u. dadurch bedingte leichte Rotation der Esterkette zurückgeführt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß eine solche Rotation bei gewöhnlicher Temp. möglich ist. Bei den Margaraten, wo sich rotationsfähige Endgruppen an einer Zickzackkette von geringem Trägheitsmoment befinden, kann durch Temp.-Erhöhung leichter als bei den Palmitaten u. Stearaten (wo die Ebenen der endständigen Säuregruppen fester gefügt sind) vollständige Rotation erzielt werden. Daher sind die Margarate enantiotrop, die Palmitate u. Stearate monotrop. — Zum Schluß legt Vf. kurz dar, daß bei den fl. Krystallen günstige Bedingungen für Rotation vorhanden sind, daß also die α -Form der untersuchten Ester typ. für den krystallin-fl. Zustand ist. (Trans. Faraday Soc. 29. 977—82. Sept. 1933. Univ. of Bristol, Chem. Dept.)

SKALIKS.

G. W. Stewart, *Durch Röntgenstrahlen ermittelte Änderungen der Natur eines fluiden Körpers beim Übergang vom gasförmigen in den krystallin-flüssigen Zustand*. Die Zuverlässigkeit der Röntgenmethoden wird zunächst besprochen, typ. Beugungskurven an Gasen u. Fl. werden gezeigt. Dann werden die von NOLL (C. 1932. II. 663) u. von SPANGLER (noch unveröffentlicht) an Ä. in der Nähe des krit. Punktes erhaltenen Ergebnisse kurz wiedergegeben, die zeigen, daß auch im einphasigen, fluiden Gebiet die cybotakt. Gruppen vorkommen. Der Übergang gasförmig \rightarrow fl. vollzieht sich kontinuierlich. Im Anschluß an die C. 1932. I. 1751 referierte Arbeit wird dann gezeigt, daß ein fl. Krystall sich von einer Fl. durch größere cybotakt. Gruppen unterscheidet (nachweisbar durch den stärkeren Einfluß eines Magnetfeldes u. einer mechan. Störung). Die cybotakt. Gruppen des fl. Krystalls bewirken eine etwas stärkere Kohärenz der Streuung. Der fl. Krystall kann als ein Regiment aus vielen kleinen Kompagnien von Moll. oder cybotakt. Gruppen angesehen werden. Die kleinen

cybotakt. Gruppen der Fl. (isotrop) werden anisotrop, wenn sie einigermaßen gleichgerichtet werden über ein Gebiet hin, das größenordnungsmäßig mit Lichtwellenlängen vergleichbar ist. (Trans. Faraday Soc. 29. 982—90. Sept. 1933. Iowa, Univ.) SKALIKS.

Alex. Müller, *Bemerkung über die Anordnung von Kettenmolekülen in flüssigen n-Paraffinen*. Im Anschluß an die C. 1933. II. 1477 referierte Arbeit wird gezeigt, daß aus den Röntgenbeugungsmessungen genauere Aufschlüsse über die Art der Anordnung der Moll., bzw. über einen cybotakt. Zustand kaum gewonnen werden können. Das einzige, was sich mit Sicherheit sagen läßt, ist, daß der mit fl. Paraffinen erhaltene starke Beugungsring durch den Zusammenschluß der Moll. bedingt ist, u. daß in der Nähe des F. die kürzeste Durchschnittsentfernung 4,5—5 Å beträgt. (Trans. Faraday Soc. 29. 990—93. Sept. 1933. Royal Inst., Davy-Faraday-Lab.) SKALIKS.

F. I. G. Rawlins, *Anisotrope Schmelzen: eine Studie über Zustandsänderungen*. Die smekt. u. die nemat. Stase werden als nahe verwandt mit polymorphen Modifikationen angesehen. Vf. nimmt an, daß der kristallin-fl. Zustand viel verbreiteter ist, als jetzt bekannt ist; theoret. wahrscheinlich ist, daß er die Zustandsform unmittelbar unterhalb des F. ist. Es werden verschiedene Fragen genannt, deren Unters. notwendig wäre. (Trans. Faraday Soc. 29. 993—94. Sept. 1933. Cambridge, Dept. of Mineralogy and Petrology.) SKALIKS.

J. J. Trillat, *Die Untersuchung der Krystallorientierung durch Elektronenbeugung*. Übersicht über die wichtigsten Arbeiten. — I. Krystallorientierung in Metallen. II. Struktur u. Orientierung verschiedener dünner Schichten. Ruß u. akt. Kohle. Organ. Filme: Fettsäuren u. Paraffine, Nitrocellulose. III. Oberflächenstruktur von Fl. (Trans. Faraday Soc. 29. 995—1002. Sept. 1933. Besançon.) SKALIKS.

Wolfgang Ostwald, *Anomale Viscosität in mesomorphen Schmelzen*. Neben allgemeinen Betrachtungen werden die Ergebnisse der C. 1933. II. 843 referierten Arbeit kurz wiedergegeben. (Trans. Faraday Soc. 29. 1002—05. Sept. 1933. Leipzig.) SKALIKS.

R. O. Herzog und H. Kudar, *Eine Bemerkung zur Viscosität flüssiger Krystalle*. Die C. 1933. II. 1655 referierte kinet. Theorie der Viscosität (für dipolfreie Fl.) wird auf fl. Krystalle anzuwenden versucht. Obwohl die experimentellen Daten recht unvollständig sind, läßt sich doch sagen, daß in einigen Fällen (p-Äthoxybenzalamino- α -äthylmethylcinnamat u. p-Anisalazophenoläthylcarbonat) die Formel von BATSCHINSKI, d. h. eine lineare Beziehung zwischen spezif. Vol. u. Fluidität gültig zu sein scheint. (Trans. Faraday Soc. 29. 1006—08. Sept. 1933.) SKALIKS.

A. S. C. Lawrence, *Lyotroper Mesomorphismus*. Daß aus Lsgg. fl. Krystalle abgeschieden werden können, ist seit langem bekannt (LEHMANN: NH_4 -Oleat), doch sind seither meist aus der Schmelze gebildete Stoffe untersucht worden. Vf. beschreibt eine Anzahl von (kolloiden u. kristalloiden) Lsgg., bei denen auf das Vork. von Strukturen in der fl. Phase geschlossen werden kann. — I. *Krystalloide Mesoformen wasserfreier Seife*. VORLÄNDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 3120) hatte sehr unregelmäßige Ergebnisse für die Übergangspunkte u. FF. erhalten, daher hat Vf. ähnliche Verss. mit vollkommen wasserfreien, unzers. NH_4 -Salzen von Fettsäuren gemacht, die aber ebenfalls Unregelmäßigkeiten zeigten. Die genauere Unters. zeigte folgendes: Wenn die Substanz nicht sehr weit über den F. erhitzt wird, bleibt eine Oberflächenschicht bestehen, welche die Orientierung des Festkörpers hat u. beim Abkühlen als „Impfkrystall“ wirkt. Daher wird die Bldg. der smekt. Phase häufig unterkühlt, die der Krystalle niemals. Die smekt. Phase tritt aber bei der Bldg.-Temp. ganz plötzlich im ganzen Fl.-Vol. gleichzeitig auf. Es kann hieraus auf eine Struktur in der Fl. geschlossen werden. Die Umwandlungstemp. ist nicht von der Kettenlänge, sondern vom Kation abhängig. — Systeme *Seife-W*. Die Phasenregel ergibt einen sehr kleinen Existenzbereich der Mesoformen. Das Verh. der Seifenlsgg. wird kurz besprochen. — *Kolloide Mesoformen* von Seifenlsgg. Vf. hat direkte Messungen der Geschwindigkeitsverteilung in fließenden NH_4 -Oleatlsgg. gemacht. Für 1—0,25%ig. Lsgg. in W. war das POISEUILLESche Gesetz ungültig. Die Anomalität ist am stärksten in der Mitte der Röhre, u. in der Nähe der Wand strömt die Fl. viel schneller, als sich nach der parabol. Beziehung berechnet. Für beide Erscheinungen wird die Struktur der Fl. verantwortlich gemacht, die bei Annäherung an die Wand geringer wird; die strukturbedingte Elastizität der Fl. wird also in der Nähe der Wand kleiner, u. der Strömungswiderstand nimmt ab. — *Struktur in kristalloiden Lsgg.* Wenn eine Lsg. von neutralem Li-Tartrat eingekocht wird, bis Krystalle erscheinen, u. dann abgekühlt wird, so findet weder Krystallwachstum noch Auflsg. statt. Wenn man nun die Lsg. in dünner Schicht auf Glas verdunsten läßt, kann eine Mesoform beobachtet werden. Li-Succinat u.

-Malat geben keine Mesoformen, zeigen aber andere Besonderheiten. Das geschmolzene Pentaerythrittetrapalmitat zeigt in verschiedener Hinsicht Ähnlichkeit mit Li-Tartratslgg. — Die beobachteten Erscheinungen haben weniger Bedeutung für die Kenntnis der fl. Krystalle, sondern vielmehr darin, daß aus der Bldg. von Mesophasen auf die Struktur der Fl. geschlossen werden kann. (Trans. Faraday Soc. 29. 1008—15. Sept. 1933. Cambridge, Dept. of Colloid Sci.) SKALIKS.

Friedrich Rinne, *Untersuchungen und Betrachtungen über Parakrystallinität*. Zusammenfassende Darst. einer Reihe früherer Arbeiten (vgl. besonders C. 1932. I. 205. II. 1267. 2922. 1933. I. 1237) mit neuen Gesichtspunkten. Diskutiert werden besonders folgende Fragen: Methoden der Bldg., Mischbarkeit, natürliche Parakrystalle, Nomenklatur. (Trans. Faraday Soc. 29. 1016—32. Sept. 1933. Freiburg i. Br.) SKAL.

J. D. Bernal und D. Crowfoot, *Krystalline Phasen einiger als flüssige Krystalle untersuchter Substanzen*. Die krystallin-festen Phasen der als fl. Krystalle bekannten Substanzen sind bisher nur in vereinzelt Fällen untersucht worden. Vff. haben Röntgenaufnahmen von verschiedenen dieser festen Krystalle gemacht u. teilen in vorliegender Arbeit die Ergebnisse kurz mit. — *p-Azoxyanisol*, stabile (gelbe) Form. Monoklin. $a = 11,0$, $b = 8,10$, $c = 14,95$; $\beta = 107^\circ 30'$. 4 Moll. im Elementarkörper. Keine Piezoelektrizität. Raumgruppe $C_{2h}^5 - P 2_1/n$. Symmetrielooses Mol. Aus den opt. Eigg. (Brechungsindices) wird geschlossen, daß die Länge des Mol. nahezu senkrecht zur c -Fläche ist, u. aus dem nahezu einachsigen, opt. positiven Charakter, daß die Ebenen der Ringe im gleichen oder in verschiedenen Moll. nahezu senkrecht zueinander stehen. — *p-Azoxyanisol*, metastabil (weiß). Es wurden Schwenkaufnahmen mit Krystallen gemacht, die durch rasches Abkühlen der Schmelze gewonnen waren. Die Diagramme waren zwar definiert, erlaubten aber nicht die Ermittlung des Elementarkörpers u. der Raumgruppe. Nach den opt. Eigg. bestehen nur geringe Unterschiede gegenüber der stabilen Form. — *p-Azoxyphenetol*. Nicht isomorph mit der Anisolverb., aber ähnlicher Bau. $a = 15,4$, $b = 5,41$, $c = 17,6 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ$. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe wahrscheinlich C_2^4 . (Piezoelektr. Effekt positiv.) Opt. positiv, nahezu einachsig. Die Mol.-Achsen liegen zwischen $[10\bar{2}]$ u. $[001]$. — *Dianisid-1: 5-diaminonaphthalin*, stabile Form (I) (aus Lsg.). Monokline Platten. $a = 21,7$, $b = 12,7$, $c = 7,7 \text{ \AA}$; $\beta = 119^\circ 30'$. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe $C_{2h}^5 - P 2_1/c$. Die Moll. liegen in Parallelen nahe bei (101) . Eine wahrscheinliche Struktur wird angegeben, die aber nicht Bldg. fl. Krystalle voraussehen läßt. Der Neigung zur Bldg. von fl. Krystallen entspricht dagegen besser die Form III. — Wenn die Verb. aus der nemat. Schmelze rasch krystallisiert wird, erscheint zuerst die weiße metastabile Form III. Diese wandelt sich in wenigen Minuten in die weiße, stabile Form I um oder häufiger in die gelbe, metastabile II; die letztere wandelt sich ihrerseits, oft erst nach Stunden, in die stabile Form I um. Die Röntgenaufnahmen waren wegen der raschen Umwandlung der Krystalle schwierig. Der b -Achse der stabilen Form entsprechen folgende Perioden für II: $11,4 \text{ \AA}$, für III: $13,1 \text{ \AA}$. Zwischen den einzelnen Elementarkörper: $a = 10,3$, $b = 7,0$, $c = 21,2 \text{ \AA}$; $\beta = 131^\circ$. 2 Moll. Inhalt. Raumgruppe $C_2^2 - P 2_1$. Starke Piezoelektrizität. Das Strukturbild wird schemat. angegeben. — *Cholesterylchlorid*. Monokliner Elementarkörper: $a = 10,3$, $b = 7,0$, $c = 21,2 \text{ \AA}$; $\beta = 131^\circ$. 2 Moll. Inhalt. Raumgruppe $C_2^2 - P 2_1$. Starke Piezoelektrizität. Das Strukturbild wird schemat. angegeben. — *Cholesterylbromid*. Isomorph dem Chlorid. $a = 10,7$, $b = 7,45$, $c = 21,4 \text{ \AA}$; $\beta = 132^\circ$. — *Dibenzylidenbenzidin*. Habitus abweichend von den anderen Verb.: dünne Blättchen wie bei Verb. mit langen Moll. Röntgenaten unsicher (wenigstens die Raumgruppe). $a = 5,9$, $b = 7,7$, $c \sin \beta = 21,5$; β wahrscheinlich 115° . 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe $C_{2h}^5 - P 2_1/a$. — *Anisal-p-aminozimtsäure-Athylester*. Extrem dünne monokline Blättchen. Stark opt. positiv. Identitätsperioden annähernd: $a = 6,65$, $b = 7,88$, $c = 45,6 \text{ \AA}$; $\beta = 135^\circ 35'$. Raumgruppe $P 2_1/c$. 4 Moll. im Elementarkörper. Wahrscheinlichste Struktur: n. Gitter aus Schichten langer Ketten. Die Moll. liegen annähernd parallel c . — M k r. U n t e r s s. mit einer einfachen Heizvorr. (genauere Einzelheiten, Abbildungen im Original). Beim *Anisal-p-aminozimtsäureäthylester* sind die neuen Beobachtungen in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen von VORLÄNDER. — Ferner wurde noch untersucht: *p-[Phenylbenzalamino]-zimtsäureäthylester*, der wegen schlechter Krystallausbildg. nicht röntgenograph. untersucht werden konnte. 4 Mesoformen: Fest \rightleftharpoons IV \rightleftharpoons III \rightleftharpoons II \rightleftharpoons I \rightleftharpoons Fl. Der Übergang II \rightarrow III konnte allerdings nicht mit Sicherheit beobachtet werden. I ist nemat., II u. III (falls beide existieren) sind typ. smekt.

IV ist gut von den andern zu unterscheiden, hat aber anscheinend keine ganz bestimmte eigene Struktur. IV läßt sich unterkühlen, wandelt sich aber bei etwa 110° in eine bislang unbekannte metastabile Krystallphase um. Bei der Diskussion der Frage, ob IV wirklich eine krystallin-fl. Phase ist, kommen Vff. zu der Ansicht, daß es sich um eine Krystallphase mit rotierenden Moll. handelt, ähnlich wie beim Dodecylalkohol (C. 1933. I. 563). Solche Phasen sind physikal. schwer von Fl. zu unterscheiden. — *p-Xylyliden-bis-aminozimtsäureäthylester*. 4 Mesophasen: Fest \rightleftharpoons IV \rightleftharpoons

III \rightleftharpoons II \rightleftharpoons I \rightleftharpoons Fl. Nur I ist nemat. Zwischen IV, III u. II gibt es keine scharfe

opt. Grenze, nach FRIEDEL könnten aber die Formen dieselbe Phase darstellen, nur mit anderen Texturen. — Zum Schluß werden allgemeine Betrachtungen angestellt, die röntgenograph. u. opt. Ergebnisse werden zu vereinigen versucht. Es werden einige Bedingungen (weder notwendig, noch hinreichend) angegeben, die Moll. erfüllen sollen, damit sie als fl. Krystalle auftreten können. Ferner werden 2 verschiedene Klassen von Phasenübergängen definiert: „*Homeomorph*“ heißt jeder Übergang zwischen 2 Phasen von gleicher oder verschiedener Art (fest, fl. oder Mesophase), bei welchem keine Änderung der Orientierung u. geringe Änderung in der gegenseitigen Lage der Moll. eintritt. Dagegen sind „*morphotrope*“ Umwandlungen solche, bei denen die gegenseitige Anordnung der Moll. vollständig verändert wird. Die möglichen Umwandlungen wurden schemat. zusammengestellt. (Trans. Faraday Soc. 29. 1032—49. Sept. 1933. Cambridge.) SKALIKS.

R. H. Fowler und J. D. Bernal, *Bemerkung über die pseudokrystalline Struktur von Wasser*. Eine Theorie des W. u. der Ionenlsgg. wird kurz dargestellt. Sie gründet sich auf 2 Tatsachen: 1. W. ist nicht eine ideal dicht gepackte Fl. etwa wie Hg oder fl. CH₄. 2. Das W.-Mol. ist asymm. O⁻, nicht HOH. — Ferner weiß man, daß die



W.-Moll. in tetraedr. Viererkoordination angeordnet sind (4 H₂O um 1 H₂O). Damit ist aber die Struktur noch nicht vollständig bestimmt. Einige Möglichkeiten sind durch die polymorphen Formen des SiO₂ gegeben. Da Eis isomorph mit Tridymit ist u. W. nicht als ungeordnete Eisstruktur angesehen werden kann (würde D.-Abnahme ergeben!), ist es naheliegend, die Anordnung in fl. W. von der dichteren Quarzstruktur abzuleiten. Das ergibt tatsächlich die richtige D. u. gestattet eine theoret. Vorausberechnung der Streukurve für Röntgenstrahlen. W. besitzt also eine innere Struktur, die kontinuierlich 3 Stufen durchlaufen kann: W. I (Eis, „Tridymit“-ähnlich, leicht, viscos) \rightarrow W. II („Quarz“-ähnlich, schwer, halbviscos) \rightarrow W. III (ähnlich fl. NH₃, leicht, nicht viscos). Unter gewöhnlichem Druck herrscht zwischen 0 u. 100° W. II vor; W. I kommt vor in unterkühltem W. (teilweise); W. III existiert nur zwischen etwa 150° u. dem krit. Punkt. Die Natur des W. ist durch verschiedene geometr. Anordnungen der gleichen Moll. in kleinen Fl.-Bereichen (cybotakt. Gruppen) bedingt, in einem jeden solcher Bereiche ist die Anordnung pseudokrystallin mit beträchtlichem Dipolmoment. — Diese Vorstellungen erlauben eine quantitative Berechnung der inneren Energie von Eis u. W., u. ebenso kann die Natur der Ionenlsg. genauer bestimmt werden. Für eine Reihe von hydratisierten Ionen wird die Lösungswärme berechnet u. mit Experimentalwerten verglichen. Die Hydratation bzw. Nichthydratation von Ionen hat einen tiefen Einfluß auf den Zustand der Fl. Hydratisierte Ionen wirken auf das W. ähnlich wie Temp.-Erniedrigung, während unhydratisierte große Ionen die Unordnung steigern (\sim Temp.-Erhöhung). Die Ionen ändern gewissermaßen die *strukturelle Temp.* („structural temperature“) des W. — weiter ergibt sich ein Mechanismus für die abnorm hohen Beweglichkeiten der H⁺- u. OH⁻-Ionen, die nicht durch einfache körperliche Bewegung zu deuten sind; sie sind bedingt durch die sehr kleine Potentialschwelle für die Bewegung eines Protons von einem W.-Mol. zum andern; die PAULINGSche H-Bindung spielt hier eine Rolle. Wenn man ferner annimmt, daß das Modell nur annähernd richtig ist, so läßt sich schon daraus folgern, daß die Beweglichkeit des isotonen Ions (H²)⁺ bedeutend geringer ist als die von (H¹)⁺. (Trans. Faraday Soc. 29. 1049—56. Sept. 1933.) SKALIKS.

William Bragg, *Strukturen der Fokalkegelschnitte*. Einige mathemat. u. physikal. Erläuterungen werden gegeben. (Trans. Faraday Soc. 29. 1056—60. Sept. 1933. London.) SKALIKS.

Helge Aspelund, *Über basische Salze zweiwertiger Metalle*. I. Die Angaben über die Zus., Darst. u. Eig. der bas. Salze zweiwertiger Metalle gehen sehr auseinander.

Vf. stellte deshalb diese Verb. von neuem dar, wobei er durch mikrograph. Aufnahmen die Einheitlichkeit der Präparate festzustellen versuchte. Da durch das Waschen der Ndd. mit H_2O oder A. leicht eine Zers. herbeigeführt werden kann, wurde die Mutterlauge durch Pressung unter hohem Druck entfernt. Folgende neue Oxyverb. wurden dargestellt: $3 MgO \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot 11 H_2O$ (oder $12 H_2O$); $3 MgO \cdot MgSO_4 \cdot 11 H_2O$ (oder $12 H_2O$); $SrO \cdot SrJ_2 \cdot 9 H_2O$; $BaO \cdot BaCl_2 \cdot 2 H_2O$. Letzteres erhält man durch teilweise Entwässerung von $BaO \cdot BaCl_2 \cdot 5 H_2O$ über $CaCl_2$ im Vakuum. Die Sr- u. Ba-Oxyhalogenide verlieren das H_2O im Vakuum über P_2O_5 bis auf ein Mol., daß also dem gebundenen Oxyd zugehört. Vf. schließt aus seinen Vers., daß die Strontiumoxyjodide von TASSILY ($5 SrO \cdot 2 SrJ_2 \cdot 30 H_2O$) u. von MILIKAN ($2 SrO \cdot SrJ_2 \cdot 9 H_2O$) nicht existieren u. das von KRIEGER dargestellte $14 MgO \cdot MgSO_4 \cdot 22,2$ bis $20,5 H_2O$ keine einheitliche Verb. ist. Der O-Geh. wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl oder H_2SO_4 u. im Filtrat das Halogen, bzw. die H_2SO_4 oder das Metall gewichtsanalyt. bestimmt. Der HNO_3 -Geh. wurde nach der Nitronmethode ermittelt. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 7. Nr. 5. 1—18. 1933.) HOPPE.

Helge Aspelund, *Über basische Salze zweiwertiger Metalle*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. über die Bldg. u. Zus. der bas. Salze zweiwertiger Metalle der verschiedenen Forscher weichen stark voneinander ab. Vf. kommt aus seinen Vers. zu dem Schluß, daß die Zus. davon abhängt, wie lange die Fällungen mit der Mutterlauge in Berührung stehen. Es werden die Darst. beschrieben von $ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$, $4 ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5 H_2O$, $ZnO \cdot ZnBr_2 \cdot 3 H_2O$, $4 ZnO \cdot ZnBr_2 \cdot 4 H_2O$, $4 ZnO \cdot ZnJ_2 \cdot 4$ (oder 5) H_2O , $CdO \cdot CdSO_4 \cdot H_2O$, $CdO \cdot Cd(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$, $CdO \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$, $CdO \cdot CdBr_2 \cdot 1$ (oder 3) H_2O . — Die Zus. der Mg-Oxychloride ist von der Konz. der Lsg. abhängig, u. zwar nimmt der O-Geh. mit zunehmender Konz. der Lsg. an $MgCl_2$ ab. Analoges gilt für die Mg-Oxybromide. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 7. Nr. 6. 1—25. 1933.) HOPPE.

S.-Z. Roguinsky und C.-C. Andrew, *Notiz über die thermische Zersetzung von 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazidobenzol*. (Vgl. C. 1933. I. 2642.) 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazidobenzol (grünlichgelbe Krystalle, F. 131° [Zers.]), zerfällt schon bei wenig erhöhter Temp. in Hexanitrosobenzol u. 3 Moll. N_2 (vgl. TÜREK, C. 1932. I. 1472). Eine kinet. Unters. dieses Zerfalls ergab, daß die Rk. nicht monomolekular verläuft, sondern als Oberflächenrk. anzusehen ist, für die der Ausdruck $d x/d t = K(a-x)^{1/2}$ gilt. Die Aktivierungswärme beträgt 32 300 cal., dies ist der geringste bisher bei einem Sprengstoff beobachtete Wert (β -Bleiazid 38 800 cal, Nitrosprengstoffe ca. 50 000 cal). (J. Chim. physique 30. 487—92. 25/7. 1933. Leningrad, Inst. für physikal. Chemie.) OSTERTAG.

S. Bairstow und C. N. Hinshelwood, *Die homogene Katalyse von Gasreaktionen durch Jod. Die Zersetzung von Propionaldehyd und eine allgemeine Diskussion*. Die durch J_2 katalysierte homogene Zers. von C_2H_5CHO in $C_2H_4 + CO$ verläuft so einfach, daß eine quantitative Behandlung gerechtfertigt ist. Die Rk.-Geschwindigkeit zeigt sich der Katalysatorkonz. proportional. Der Aldehyd übt selbst einen desaktivierenden Einfluß auf den an der Rk. beteiligten akt. Komplex aus. Die Kinetik u. Mol.-Statistik der Rk. werden erörtert u. mit ähnlichen Beispielen verglichen. Ferner wird eine allgemeine Theorie der Aktivierung u. Desaktivierung entwickelt, die die scheinbar abweichenden Beziehungen zwischen Rk.-Geschwindigkeiten u. Konz. für verschiedene Klassen katalyt. Rkk. erklärt. Hiernach wird bei allen durch Jod katalysierten Rkk. ein H-Atom umgesetzt u. eine Bindung gebrochen. Die Aktivierungsenergie der katalysierten Rk. ist im allgemeinen viel kleiner als die der nicht katalysierten Rk. u. scheint in dem Teil des Mol. konz. zu werden, wo sie bzgl. der Lsg. jener Bindung besonders wirksam ist. Diese selektive Energieübertragung scheint durch die Polarisierung u. Anziehung des J_2 -Mol. begünstigt zu werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 77—88. 2/10. 1933.) ZEISE.

Ren'iti Kimura, *Über die elastischen Konstanten von Kupfereinkristallen*. Vf. bestimmt nach POGGENDORFF den YOUNG'schen Elastizitätsmodul E u. den Torsionsmodul n an Cu-Einkristallen u. ermittelt folgende Werte (in C. G. S.-Einheiten): für die elast. Parameter $S_{11} \cdot 10^{12} = 1,291$, $S_{12} \cdot 10^{12} = -0,523$, $S_{44} \cdot 10^{12} = 1,636$; $\nu_{[111]}$: $E_{[100]} = 2,06$, $\nu_{[111]} : \nu_{[100]} = 1/1,81$. Die hiernach für Cu-Polykristalle berechneten Elastizitätsmoduln stimmen mit den direkt gemessenen gut überein. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 553—64. Aug. 1933.) R. K. MÜLLER.

F. W. Aston, Mass-spectra and isotopes. London: E. Arnold 1933. (260 S.) 8°. 15 s. net.
G. Dupont, La valence chimique. Paris: Delmas 1933. Br.: 25 ff.

Alexander Findlay, Introduction to physical chemistry. London: Longmans 1933. (497 S.) Demy 8°. 7 s. 6 d. net.

A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

V. V. Narliker, *Die Freiheitsgrade und die Konstante M/m* . Die in EDDINGTONS Theorie der Protonenmasse u. ihres Verhältnisses zur Elektronenmasse (M/m) unter anderem auftretenden 10 Freiheitsgrade des Neutrons deutet Vf. unter der Voraussetzung, daß Elektron u. Proton unsymm. Gebilde sind, wie folgt: je 3 Freiheitsgrade entsprechen den möglichen Orientierungen; 3 weitere Freiheitsgrade beruhen auf der Rotation beider Gebilde umeinander; der 10. Freiheitsgrad ist der gegenseitige Abstand. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 141—142. 1933. Cambridge, England, Univ.) ZEISE.

E. Wasser, *Antwort auf die Bemerkung von Felix Ehrenhaft zu meiner Arbeit: „Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrücken.“* (Vgl. C. 1933. I. 2509.) Die Einwände von EHRENHAFt werden in scharfer Form zurückgewiesen. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 545—50. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. d. Urals [Orig. dtseh.].) SKALIKS.

R. Whiddington, *Elektronenpolarisation?* Vf. untersucht die unelast. Streuung der Elektronen in He bei 50—400 V besonders daraufhin, ob Elektronen auftreten, die mehrfach unelast. Stöße mit gleichem Energieverlust erlitten haben, die also mehrfach dieselbe Linie des He-Atoms angeregt haben. Er findet, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Elektronen, die zweimal in gleicher Weise angeregt haben, merklich kleiner ist, als man erwarten sollte. Dagegen kommen Elektronen, die dreimal angeregt haben, wieder häufiger als erwartet vor. Zur Prüfung, ob es sich dabei um eine Polarisation der Elektronen handelt, werden neue Verss. in Aussicht gestellt. (Nature, London 131. 908. 24/6. 1933.) RUPP.

W. Ehrenberg, *Visuelle Beobachtung von Interferenzen langsamer Kathodenstrahlen*. Um bei der Beugung langsamer Elektronen die Interferenzen sichtbar zu machen, beschleunigt Vf. die reflektierten Elektronen nachträglich durch einige Tausend Volt u. läßt sie auf einen Leuchtschirm fallen. Ein Gegenfeld hält die Elektronen mit Geschwindigkeitsverlusten ab. An Cu (111) wurden mehrere 100 Interferenzpunkte zwischen 30 u. 700 V aufgenommen, die dem Oberflächengitter zugehören. Die Raumbitterinterferenzen lassen sich durch ein inneres Potential von 20—40 V erklären. (Naturwiss. 21. 673—74. 15/9. 1933.) RUPP.

Wayne T. Sproull, *Eine neue Apparatur zur Elektronenbeugung*. Die auf den Kristall auftreffenden Elektronen werden magnet. monochromatisiert. Ebenso werden die reflektierten Elektronen magnet. abgelenkt, ehe sie in den Auffängerkäfig gelangen. Verschiebt man den Auffänger bei gleichem Magnetfeld, so kann man die mit verschiedenen Geschwindigkeiten reflektierten Elektronen untersuchen. (Rev. sci. Instrum. 4. 193—96. April 1933.) RUPP.

R. v. Meibom und E. Rupp, *Über Beugung langsamer Elektronen an Wolframeinkristallen*. Beugungsmessungen mit langsamen Elektronen im Bereich von 25 bis 600 V werden an der Würfelfläche von Wolframeinkristallen vorgenommen. Die Versuchsröhren, Röhren mit festem Winkel u. Röhren mit drehbarer Elektronenkanone u. Präparatenhalter u. festem Auffänger, werden beschrieben. Es werden 127 Maxima vermessen, von denen sich 87 mit ganzen Ordnungszahlen deuten lassen. Man erhält aus 38 Maxima ein mittleres inneres Potential von $E_0 = 10,9 \pm 1,6$ V. Gleichzeitig u. mit gleicher Häufigkeit (49 Maxima) tritt das Potential $E_0 = -0,1 \pm 1,9$ V auf. Ein Gang des inneren Potentials mit der Spannung u. Erscheinungen im Sinne einer anomalen Dispersion konnten nicht festgestellt werden. 29 Maxima scheinen reellen halbzahligen Interferenzen zuzukommen, davon 19 mit einem mittleren $E_0 = 0,9 \pm 1,6$ V u. 10 mit einem mittleren $E_0 = 11,0 \pm 1,6$ V. 11 Maxima werden nicht gedeutet. (Ann. Physik [5] 18. 107—20. Sept. 1933. Berlin-Reinickendorf, AEG.-Forschungsinst.) RUPP.

J. A. Prins, *Elektronenbeugung an amorphem und kristallinem Antimon*. Dünne Sb-Schichten geben diffuse Interferenzringe, wenn man schnelle Elektronen von 40—50 kV durch sie hindurchschießt. Sb kann also außer im kristallinen Zustand auch amorph vorkommen. Der zwischenmolekulare Abstand der Sb-Atome wird zu $2,95 \text{ \AA}$ ermittelt. Der amorphe Zustand ist zeitlich stabil. Dickere Sb-Schichten zeigen die gewöhnliche Kristallstruktur. (Nature, London 131. 760—61. 27/5. 1933.) RUPP.

Ralph W. Dornte, *Strukturbestimmung von Methanderivaten mittels Elektronenbeugung*. Die Struktur verschiedener Brom- u. Jodderiv. des Methans wird mittels Elektronenbeugung ermittelt. Für tertiäres Butylbromid wird gefunden, daß das tertiäre C-Atom tetraedr. Winkel mit den Valenzbindungen bildet u. daß folgende Abstände auftreten: Tertiäres C-Methyl C 1,55 Å u. tertiäres C-Br 2,06 Å. In Methylbromid bzw. -jodid sind die Abstände C—X 2,06 bzw. 2,28 Å. In Methylenbromid bzw. -jodid ist der Winkel C—X 125° u. die Abstände betragen: C—Br 2,03; Br—Br 3,61; C—J 2,28 u. J—J 4,06 Å. In Bromoform bilden die C—Br-Bindungen Winkel von 115° u. die Abstände sind: C—Br 2,05 u. Br—Br 3,46 Å. (J. chem. Physics 1. 630—33. Sept. 1933.) RUPP.

P. M. Davidson, *Quantelung des Kramers- und Pauli-Modells*. Es wird gezeigt, daß die gequantelten Bewegungen, die nach der alten Quantentheorie in den einfachen zweiatomigen Mol.-Modellen von KRAMERS u. PAULI erlaubt sind, nicht auf die von jenen Autoren angegebenen Fälle beschränkt sind. Die vorhandenen gequantelten Bewegungen u. ihre Energieformeln stehen in enger Analogie zu denen, die die Wellenmechanik für das entsprechende Mol. liefert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 269—74. 2/10. 1933. Swansea, Univ.-College.) ZEISE.

Walther Gerlach, *Die Entwicklung der Röntgenröhre in ihrer Bedeutung für Wissenschaft und Technik*. Zusammenfassender Vortrag über die ersten Vers. von RÖNTGEN, die spätere Entw. u. die Anwendungen u. noch zu lösenden Probleme: Makrostruktur-, Feinbauanalyse, Konstruktion von Metallröhren, chem. Analyse, Durchschlagsgefahr, moderne Pumpen, Erzeugung des Schattenbildes, Materialprüfung, Unters. von Gemälden, Strahlungsschutz, Herst. hoch belastbarer, kleiner, absol. konstanter u. völlig rein strahlender Röntgenröhren, Konstruktion von Röntgenapp. für das chem. Laboratorium. (Chem. Fabrik 6. 419—26. 11/10. 1933. München, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

F. G. Donnan, *Bemerkung über die thermodynamischen Funktionen der Strahlung*. Vf. wendet bekannte thermodynam. Beziehungen auf die im therm. Gleichgewicht befindliche Strahlung an u. zeigt gewisse Analogien zum idealen Gase auf, die aber nur dann bestehen, wenn die thermodynam. Funktionen auf die Strahlung in einem gegebenen Vol. bezogen werden; auf die *Masseneinheit* bezogen sind die freie Energie, Gesamtenergie u. Wärmefunktion der Strahlung dagegen konstant, während die Entropie umgekehrt proportional der absol. Temp. wird. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 61—64. 1933. London, Sir W. RAMSAY Lab. of the Univ.) ZEISE.

M. N. Saha, *Spektroskopie im Dienste der Chemie*. Vf. gibt einen elementar gehaltenen Überblick über einige der wichtigsten Anwendungen der Spektroskopie auf chem. Probleme. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 293—306. 1933. Allahabad, Univ., Phys. Lab.) ZEISE.

W. N. Kondratjew, *Struktur und Spektrum von komplexen Molekülen*. Fortschrittsbericht. (Chem. J. Ser. G. Fortschr. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. G. Uspeschi Chimii] 1. 531—77. 1932.) KLEVER.

J. E. Taylor und R. Whiddington, *Die Anregungswahrscheinlichkeiten von He, Ar und Ne unter dem Streuwinkel 0°*. Die früheren Messungen der Vf. (C. 1933. I. 3871) wurden auf Ar u. Ne ausgedehnt. In Ar ergibt sich wie früher in He ein linearer Anstieg der Anregungswahrscheinlichkeit in Primärstrahlrichtung mit der Primärenergie, der aber steiler ist, da es sich hier um zwei dicht benachbarte Anregungen $3^1S - 4^1P$ (11,57 V) u. $3^1S - 4^1P_2$ (11,77 V) handelt. In Ne dagegen zeigt sich bei etwa 150 V ein der Kurve aufgesetztes Maximum, das wahrscheinlich durch den Triplettübergang hervorgerufen ist. Der Vergleich der experimentell gefundenen Anregungswahrscheinlichkeit mit der von MASSEY-MOHR für He berechneten ergibt gute Übereinstimmung in der Kurvenform, ein Vergleich der Absoluthöhen läßt sich noch nicht ohne weiteres durchführen. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. 2. 417—19. Juli 1933.) KOLLATH.

O. W. Richardson und P. M. Davidson, *Das Spektrum von H₂. Die auf 2 p³I⁻ Stufen endenden Banden*. Teil III. (Mit einem Anhang von J. Marsden und W. M. Evans.) (II. vgl. C. 1933. II. 1843.) Es werden die Bandensysteme beschrieben, die durch Übergänge von $4d^3\Sigma_g$, $4d^3\Pi_g$, $4d^3\Pi_a$ u. $4d^3\Delta_g$ nach $2p^3\Pi_{ab}$ entstehen. Ferner werden die Eigg. u. Konstanten der verschiedenen Energiestufen betrachtet u. die meisten der Konstanten, sowie die Intensitäten in einem Anhang ausgerechnet,

in guter Übereinstimmung mit der Wellenmechanik. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 40—62. 2/10. 1933. London, King's Coll. u. Swansea, Univ. Coll.) ZEISE.

O. W. Richardson und **P. M. Davidson**, *Das Spektrum von H₂. Die 3 d¹Δ- und 4 d¹-Stufen.* Beschreibung der Banden, die durch Übergänge von 3 d¹Δ_{ab} nach 2 p¹Σ_u u. 2 p¹Π_{ab} entstehen u. den 3 d¹ΣΠΔ-Komplex vervollständigend. In Analogie hiermit werden die durch Übergänge aus 4 d-Zuständen in die 2 p¹Σ- u. 2 p¹Π-Zustände entstehenden Banden erweitert u. befriedigend interpretiert. Die gefundenen Termabstände u. Linienintensitäten sind im Einklang mit der wellenmechan. Berechnung. Die auf 2 p¹Σ endenden Banden sind die einzigen im H₂-Spektrum, die die Auswahlregel ΔΛ = 0 oder ±1 durchbrechen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 63—76. 2/10. 1933. London, King's Coll. u. Swansea, Univ. Coll.) ZEISE.

G. O. Langstroth, *Störungen im Ba I-Spektrum.* Vf. zeigt, daß die abnormen Intensitäten der ersten 3 Multipletts der diffusen u. der Hauptserie im Ba I-Spektrum auf Wechselwirkung zwischen Elektronenkonfigurationen beruhen, die einander überlappen; die gestörten Terme werden identifiziert. Die beobachtete Intensitätssumme jeder erweiterten j-Gruppe im Übergangsschema jeder Störungsgruppe stimmt mit dem theoret. Werte gut überein, bis auf 3 Ausnahmen, die aber anderweitig erklärt werden können. Die Störungen in der diffusen Serie sind wahrscheinlich magnet., die in der Hauptsrie sicher elektrostat. Ursprungs. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 286—308. 2/10. 1933. Utrecht, Rijks Univ.) ZEISE.

J. H. Gisolf und **P. Zeeman**, *Kernmoment von Tantal.* Durch die Aufnahme u. Unters. des Bogenspektrums von Ta mit einem 21-Fußgitter u. einer Quarz-Lumnerplatte finden Vf. mit Hilfe der Intervallregel aus den kleineren J-Werten als Kernmoment $I = (7/2) \hbar/2\pi$. (Nature, London 132. 566. 7/10. 1933. Amsterdam, Univ., Lab. „Physica“.) ZEISE.

B. V. Raghavendra Rao, *Das erste Funkenspektrum von Gold. Au II.* Die Analyse des Au II-Spektrums wird bzgl. der Konfigurationen 5 d⁹ 6 s², 5 d⁹ 6 d u. 5 d⁸ 6 s 7 s vervollständig. Entsprechend den Theorien von HUND, sowie GOUDSMIT u. PAULING werden etwa 30 Terme neu festgelegt u. mehr als 100 Linien klassifiziert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 118—128. 2/10. 1933. Bangalore, Central College, Physics Labor.) ZEISE.

Miloslav Pavlik, *Die Absorptionsspektren des 2,4,6-Trinitrotoluols.* Das 2,4,6-Trinitrotoluol verfärbt sich unter Einw. des Lichtes, der Temp. u. gewisser chem. Einflüsse. Um solche Veränderungen genauer zu studieren, werden die Absorptionsspektren des Trotyls unter verschiedenartigen Bedingungen — (geschmolzen, gel. in Aceton, Bzl., beleuchtet mit Sonnen- oder ultraviolettem Licht in Ggw. geringer Mengen Alkali, nach längerem Erwärmen usw.) — aufgenommen. Apparatur u. Methodik sowie Herst. der Proben werden eingehend beschrieben u. die mit der Farbänderung verbundene Änderung von F. u. Entflammungspunkt u. Schlagempfindlichkeit registriert. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 245—59. Juni 1933.) DADIEU.

R. Mendes da Costa, *Ultraviolettabsorption einiger β-Arylacrylsäuren und ihrer Derivate.* Das ultraviolette Absorptionsspektrum folgender so gut als möglich gereinigter Säuren wird aufgenommen: β-Anisylacrylsäure, α-Methyl-β-anisylacryl-, β-Methyl-β-anisylacryl-, α,β-Dimethyl-β-anisylacryl-, β-Piperonylacryl-, α-Methyl-β-piperonylacryl-, β-Methyl-β-piperonylacryl- u. α,β-Dimethyl-β-piperonylacrylsäure. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß beim Übergang von einer gegebenen Säure zu α-methylierten, weiter zu β-methylierten u. schließlich zur doppelt methylierten Säure, die Absorption sich gegen das Ultraviolett verschiebt u. die Intensität der Banden abnimmt. Weiter hat das systemat. Studium von Säuren, Amiden, Äthyläthern gezeigt, daß die Natur der eingeführten Gruppen die Absorption nur unwesentlich beeinflusst bei linearer Kette u. bei β-Substitution, während bei α-substituierten Ketten besonders die Amide viel durchlässiger sind als die Säuren. Die Herst. der Stoffe wird beschrieben u. für die in der Literatur noch unbekannt werden die Konstanten angegeben. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 196. 1815—17. 12/6. 1933.) DADIEU.

Pierre Lambert und **Jean Lecomte**, *Die ultraroten Absorptionsspektren organischer Verbindungen mit 2 Chromophoren.* Die Veränderungen, die im ultraroten Absorptionsspektrum zwischen 6 u. 16 μ auftreten, wenn in einer organ. Verb. mit 2 Chromophoren der Abstand der Chromophore durch dazwischen geschaltete CH₂-Gruppen vergrößert wird, werden verfolgt. Es ergibt sich, daß in einem System A-(CH₂)_n-B (A u. B Chromophore) die Veränderung beim Übergang von den direkt aneinander gebundenen Chromophoren (n = 0) zu den durch eine CH₂-Gruppe getrennten

Chromophoren, so wie auch im Ultraviolettpektrum eine sehr tiefgehende ist. Während aber im Ultraviolett eine weitere Erhöhung von n kaum einen Einfluß ausübt, beobachtet man im analogen Fall im Ultrarot merkliche Unterschiede in der Zahl u. Lage der Banden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 234—35. 17/7. 1933.) DADIEU.

A. Egerton und L. M. Pidgeon, *Absorptionsspektren verbrennender Kohlenwasserstoffe*. Vff. untersuchen zunächst die Absorptionsspektren der organ. Substanzen (Aldehyde, Alkohole, Säuren u. Peroxyde), die bei der Verbrennung von KW-stoffen entstehen können u. vergleichen sie dann mit den Absorptionsspektren langsam verbrennender KW-stoffe im ultravioletten Licht. Es zeigt sich eine Absorption im fernen Ultraviolett, ferner Aldehydbanden u. bei den höheren KW-stoffen eine Bande mit einem Maximum bei etwa 2600 Å. Die ersterwähnte Absorption beruht hauptsächlich auf der Bldg. von Säuren. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 142. 26—39. 2/10. 1933. Oxford, Clarendon Labor.) ZEISE.

A. Andant, *Über die Anwendung der Ramanspektren zur Identifizierung von Kohlenwasserstoffen in Gemischen*. Nach Beschreibung der Erscheinung des Raman-effektes u. seiner Eigg. sowie der Aufnahmetechnik werden die Ramanspektren folgender KW-stoffe aufgenommen: *Hexan-n*, *Nonan-n*, *Decan*, *Undecan*, *Duodecan*, *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *m*- u. *p*-*Dimethylcyclohexan*, *Cyclohexen*, *Bzl.*, *Toluol*, *o*- u. *p*-*Xylol*, *Mesitylen*, *Äthylbenzol*, *Butyl*-, *Amyl*-, *Diäthyl*-, *Triäthyl*- u. *Tetraäthylbenzol*. Die Spektren werden in Tabellenform u. teilweise auch durch Photometerkurven wiedergegeben. Schließlich wird eine Reihe von Gemischen verschiedener KW-stoffe aufgenommen u. die Empfindlichkeit des Nachweises der einzelnen Komponenten darin kontrolliert. Die Anwendung des Raman-effektes zur Analyse von Gemischen ist besonders in Fällen von Vorteil, bei denen die Trennung durch fraktionierte Dest. (Bzl.-Cyclohexan) oder die Prüfung an Hand der ultravioletten Absorptionsspektren (Heptan-Methylcyclohexan) versagt. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 480—91. Juni 1933.) DADIEU.

Gr. Landsberg, *Die Streuung des Lichtes; Erscheinung der Modulation*. Allgemeine theoret. Betrachtungen über das Phänomen der Kombinationsstreuung. (Scientia 54. 159—70. 1/9. 1933. Moskau, Univ.) DADIEU.

Marcel Schwob, *Über die elektrische Doppelbrechung des Camphers*. (Vgl. C. 1932. II. 2429.) Rac. Campher zeigt sowohl in fl. Zustand (183°) als auch gel. in CCl₄ oder Leuchtöl n. Dispersion der elektr. Doppelbrechung (verglichen mit CS₂ bei $\lambda = 5460$ Å u. 20°). Die Temp.-Änderung der elektr. Doppelbrechung von Campherlg. in Leuchtöl gehorcht zwischen 20 u. 180° dem Gesetz von LANGEVIN. Die Natur des Lösungsm. beeinflusst den spezif. Wert der Doppelbrechung ebenso wie das Drehungsvermögen, die Ultraviolettabsorption u. die magnet. Doppelbrechung. In Leuchtöl zeigt sich eine Abnahme der elektr. Doppelbrechung des Camphers mit zunehmender Verd. Diese Ergebnisse stehen mit der Annahme von LUCAS (C. 1928. II. 1186) über die molekulare Polymorphie des gel. Camphers in Einklang. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 615—17. 18/9. 1933.) R. K. MÜLLER.

J. C. Ghosh und R. M. Purkayastha, *Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Frequenz der wirksamen monochromatischen Strahlung bei photochemischen Reaktionen*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1930. II. 2108), bei denen eine Zunahme der Quantenausbeute mit steigender Frequenz beobachtet, aber keine streng monochromat. Strahlung verwendet wurde, untersuchen die Vff. jetzt die Photobromierung von Zimtsäure in CCl₄ sowie die photochem. Rk. zwischen Brom u. organ. Hydroxysäuren in Anwesenheit des Br⁻-Ions in wss. Lsgg. mit verbesserter Apparatur (Quarzmonochromator statt Filter; Rk.-Gefäß ein Quarzrohr von 1 cm Länge, das durch angepreßte Quarzplatten verschlossen wird). Die früheren Ergebnisse u. Annahmen über die Rk.-Mechanismen werden bestätigt u. ergänzt. (J. Indian chem. Soc. P. C. Ray Commemor. Vol. 235—242. 1933. Dacca Univ., Chem. Lab.) ZEISE.

H. Senftleben und O. Riechmeier, *Über die Energieverhältnisse bei der Dissoziation des H₂O-Moleküls in seine Atome*. Einem H₂O + Hg-Dampfgemisch wird durch Einstrahlung die Resonanzenergie des Hg von 4,9 V sowie ein gewisser zusätzlicher Betrag an therm. Energie zugeführt u. die Ausbeute an Dissoziationsprod. durch Best. des Partialdruckes des entstehenden H₂ gemessen; dieser wird auf gleiche Stoßzahl reduziert. Aus dem Anstieg des Dissoziationsgrades mit der Temp. ergibt sich als therm. Zusatzenergie $0,15 \pm 0,04$ V u. somit als Dissoziationsenergie des H₂O (in H + OH) $5,05 \pm 0,04$ Volt. (Physik. Z. 34. 228—30. 15/3. 1933. Breslau, Phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Hans Kautsky, *Energieumwandlung an Grenzflächen*. VII. Mitt.: H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth und W. Baumeister, *Photosensibilisierte Oxydation als Wirkung eines aktiven, metastabilen Zustandes des Sauerstoffmoleküls*. (VI. vgl. C. 1932. II. 3902.) Vff. berichten (vgl. C. 1932. I. 2138) über den experimentellen Nachweis eines metastabilen akt. O₂-Mol., das bei der Einw. von O₂ auf opt. angeregte Moll. fluoreszierender Stoffe (Trypaflavin) entsteht u. oxydierbare Stoffe (Leukoverbb. der Triphenylmethanfarbstoffe), die im Dunkeln wie im Licht durch den n. O₂ nicht oder nur wenig verändert werden, stark oxydiert, wobei der aktivierende Stoff (Sensibilisator) vom oxydierten Stoff (Acceptor) räumlich getrennt ist u. beide in molekularer Verteilung vorliegen. Hierzu lassen Vff. in kleinen dünnwandigen Glasgefäßen jeden Stoff für sich oder beide Stoffe zusammen an Silicagel polar adsorbieren; die beiden Gefäße werden nach der Entgasung durch Schütteln zertrümmert, ihr Inhalt vermischt u. an einer scharf abgegrenzten Stelle belichtet. Die Entfernung zwischen Sensibilisator u. Acceptor u. der O₂-Gleichgewichtsdruck werden stark geändert u. die Wrkg. auf die Photosensibilisierung untersucht. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1588 bis 1600. 11/10. 1933. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

A. Berthoud und Daniel Porret, *Zerfall des Thiokohlensäureäthylesterchlorids im Dunkeln und unter der Einwirkung des Lichts*. Die Geschwindigkeit der bei der therm. Zers. von Thiokohlensäureäthylesterchlorid auftretenden Gasentw. wurde gemessen. Dabei ergab sich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit bei gegebener Temp. nahezu konstant ist, beim Erhitzen aber ansteigt. Der Temperaturkoeff. der Rk. beträgt zwischen 77 u. 90° 3,2, zwischen 90 u. 98° 2,2. Die Messung der Rk.-Geschwindigkeit in Brombenzol lieferte derart voneinander verschiedene Werte, daß Schlüsse auf die Rk.-Ordnung nicht gezogen werden konnten. Der Zerfall wird durch *Dimethylanilin* stark beschleunigt, W. ist ohne Einfluß. Verss. bei gewöhnlicher Temp. ergaben, daß die frisch dargestellte Verb. nur sehr langsam zerfällt. In Präparaten, die nach DELÉPINE (Bull. Soc. chim. France [4] 9 [1911]. 901) dargestellt worden waren, schien sich allmählich ein Katalysator zu bilden, der den Zerfall beschleunigt. Licht hat auf frisch dargestellte oder teilweise zers. Präparate keinen Einfluß. (Helv. chim. Acta 16. 939 bis 942. 2/10. 1933. Neuchâtel, Univ.) CORTE.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. L. Oncley und John Warren Williams, *Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verdünnter nicht-wäßriger Lösungen*. (Vgl. C. 1932. II. 674.) Mit dem Ziele die DEBYESche Dispersionstheorie der DE. zu prüfen, werden Messungen der DE. bei mehreren Wellenlängen zwischen 3·10⁵ u. 17 m an Dipolsubstanzen in dipolfreien zähen Lösungsmm. ausgeführt. Es werden untersucht: *Nitrobenzol*, *Nitronaphthalin*, *Ölsäure*, *Campher*, *Stearinsäure* in *Paraffinöl*; *Nitrobenzol*, *Nitronaphthalin* in Gemischen von *Vaselin* u. *Paraffinöl*; *Nitronaphthalin* in *Vaselin* u. *Vaselin-Petroleum-Gemisch*; *Nitrobenzol* in *Vaselin*; *Nitrobenzol* in *Paraffinöl-Cablecompound-Gemisch*; *Nitrobenzol* u. *Nitronaphthalin* in *Cable Compound*; *Harz* in *Petroleum*, „*Finoil*“, *Paraffin*; „*Floricin*“ (ein durch Dest. von Ricinusöl erhaltenes techn. Öl) in *Petroleum*, „*Finoil*“, *Vaselin*, *Paraffinöl*, sowie deren Gemischen, *Cable compound-Paraffinöl-Gemisch*; *Celluloid* in *Dioxan*; masticiertes *Kreppgummi* in *CCl₄*; *Hartgummi* in *CCl₄*. In mehreren Fällen wurden auch die Viscositäten gemessen. — Nur in wenigen Lsgg. wurde Dispersion der DE. gefunden. Vff. können die bei den Lsgg. von Harzen gefundene Dispersionskurve dadurch interpretieren, daß sie Anwesenheit von Teilchen verschiedener Größe voraussetzen. (Physic. Rev. [2] 43. 341—54. 1/3. 1933. Univ. of Wisconsin, Lab. of Phys. Chem.) EISENSCHITZ.

Eric G. Cowley und James R. Partington, *Untersuchungen über dielektrische Polarisation*. 8., 9., 10. u. 11. Mitt. (6. u. 7. Mitt. vgl. C. 1933. II. 340.) 8. Mitt. *Die Dipolmomente der Alkylnitrate und -nitrite*. Es werden die Dipolmomente folgender Verb. in Bzl. bei 20° gemessen (Ultrarotglied nicht berücksichtigt!): *Methylnitrat* (2,85·10⁻¹⁸ e. s. E.), *Äthylnitrat* (2,91), *n-Propylnitrat* (2,98), *n-Butylnitrat* (2,96), *Äthylnitrit* (2,20, *t* = 10°!), *n-Propylnitrit* (2,28). Das Moment des *Amylnitrits* haben WEISSBERGER u. SÄNGEWALD (C. 1932. I. 3401) zu 2,27 bestimmt. Die Momente der *Nitrate* zeigen ein leichtes Ansteigen von der Methyl- zur Propylverb., von da ab ist das Moment konstant. Nimmt man den O-Valenzwinkel zu 90° u. das Moment der CH₃O-Gruppe zu 0,81 (ber. aus Dimethyläther, $\mu = 1,32$) an, so erhält man als Gruppenmoment der Nitratgruppe 2,73. Während also das Moment der Nitratgruppe in der gleichen Größenordnung ist wie das der Cyan- u. Nitrogruppe, ist der Anstieg

des Moments in den homologen Reihen der aliph. Nitrile u. Nitroverb. viel größer (vgl. WERNER, C. 1930. I. 2364; EIDE u. HASSEL, C. 1930. II. 2234; HUNTER u. PARTINGTON, C. 1933. II. 340). Es ist wahrscheinlich, daß die Nitrogruppe der KW-stoffkette entlang eine Induktionswrkg. ausübt, während das Moment der Nitratgruppe ungefähr einen rechten Winkel mit der Kette bilden wird, da die Momente der Nitrate nahezu konstant sind. Bei den *Nitriten* zeigen die übereinstimmenden Werte für Propyl- u. Amylnitrit, daß ebenfalls von der Propylverb. ab das Moment konstant ist. Gruppenmoment der Nitritgruppe 2,05. Die isomeren Nitroverb. besitzen ein merklich höheres Moment, wie auch auf Grund ihrer anderen Eigg. erwartet werden kann. Der große Unterschied in den Kpp. der Nitroverb. ($R-N \leq \overset{O}{\parallel}$) u.

der Nitrite ($R-O-N=O$) wird gewöhnlich auf die Anwesenheit einer semipolaren Doppelbindung bei ersteren zurückgeführt, auch die Nitrate dürften diese Struktur besitzen. Nach unveröffentlichten Beobachtungen von H. I. MOSS besteht zwischen der Löslichkeit in nichtpolaren Lösungsm. die Beziehung: Nitroverb. < Nitrate < Nitrite; in derselben Reihenfolge nimmt das Dipolmoment ab. — 9. Mitt. *Die Dipolmomente einiger Nitrosamine, von p-Nitrosophenol, Äthylanilin, Hydrazobenzol und Benzaldehydphenylhydrazon*. In Bzl. wurden gemessen: Nitrosodimethylamin (3,98), Nitrosodiphenylamin (3,39), N-Nitrosomethylamin (3,62), N-Nitrosoäthylanilin (3,61), Äthylanilin (1,68), Hydrazobenzol (1,66), Benzaldehydphenylhydrazon (1,89); in Dioxan p-Nitrosophenol (4,72). Die Nitrosogruppe besitzt in den Nitrosaminen ein hohes Dipolmoment; N-Nitrosomethyl- u. N-Nitrosoäthylanilin haben dasselbe Moment, beim Ersatz von Methyl durch Äthyl tritt also keine Winkelveränderung u. keine Induktionswrkg. auf. Den Unterschied zwischen Nitrosodimethylamin u. -diphenylamin suchen Vf. dadurch zu erklären, daß der Winkel, den das Moment der Nitrosogruppe mit der N—N-Achse des Moleküls bildet, durch die benachbarten Substituenten verändert wird; die Unterschiede zwischen den N-R-Momenten in aliph. u. arom. Verb. müssen ohne Zweifel auch berücksichtigt werden. p-Nitrosophenol hat ein höheres Moment als die Summe der Gruppenmomente ergibt. Da jedoch beide Substituenten gewinkelt sind u. die Verb. zudem noch tautomer ist mit Chinonoxim, sind bis jetzt noch keine bestimmten Schlüsse daraus gezogen worden. Die Momente von Hydrazobenzol u. Benzaldehydphenylhydrazon stimmen annähernd mit denen von AUDRIETH, NESPITAL u. Ulich (C. 1933. I. 2939) gefundenen überein. — 10. Mitt. *Die Dipolmomente der Nitroanisole*. Für die 3 Isomeren wurden folgende Momente in Bzl. gemessen: o-Nitroanisol 4,83, m-Nitroanisol 3,86, p-Nitroanisol 4,74. Die Werte für o- u. p-Nitroanisol sind innerhalb der Meßgenauigkeit ident. mit denen von DONLE u. GEHRCKENS (C. 1932. II. 2635), während der Wert von HÖJENDAHL für die p-Verb. (4,36) zu niedrig ist. Die Momente des p-Nitroanisols, des p-Nitrophenols u. des p-Chlorphenols werden unter der Annahme, daß das Gruppenmoment der O—R-Gruppen den O-Valenzwinkel (90°) halbiert, zu 4,75, 5,10 u. 2,72 berechnet, in Übereinstimmung mit den von Vf. u. WILLIAMS u. FOGELBERG (C. 1932. I. 2554) gemessenen Werten (4,74, 5,05 u. 2,68). Bei den entsprechenden p-Tolylderiv. führt die Berechnung auf obiger Grundlage zu schlechter Übereinstimmung. — 11. Mitt. *Notiz über das Dipolmoment des Pyrrols*. Das Dipolmoment des Pyrrols wurde in Bzl. zu 1,83 bestimmt. (J. chem. Soc. London 1933. 1252—59. Sept. Univ. of London, East London Coll.)

THEILACKER.

Sadakichi Shimizu, *Einige elektrische Eigenschaften des Kalkspats*. Island. Kalkspat zeigt im Gegensatz zu canad. Kalkspat „kondensierte Polarisation“. Vf. untersucht die elektr. Eigg. von japan. Kalkspat, der senkrecht bzw. parallel zur c-Achse geschnitten ist, nämlich die Restladung, die Nachwrkg. einer vorher angelegten Spannung auf die elektr. Leitfähigkeit u. die Leitfähigkeitsänderung mit der Temp. im Gebiet von 500—900°. Es zeigt sich, daß der japan. Kalkspat keine kondensierte Polarisation aufweist. Die Erholungszeit der Leitfähigkeit ist im Vergleich mit senkrecht zur c-Achse geschnittenem Quarz ziemlich klein. Die Leitfähigkeit ändert sich bei der parallel zur c-Achse geschnittenen Probe zwischen 680 u. 850°, bei der senkrecht geschnittenen zwischen 815 u. 840° stark, es kommt also die Dissoziationstemp. in der Leitfähigkeit deutlich zum Ausdruck. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 570—98. Aug. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Kiyosi Nakamura, *Hochfrequenzeigenschaften von Dielektriken. I. Anomale Kapazitäts- und Widerstandsänderung von Quarz mit Temperatur und Frequenz*. I. Vf. wiederholt die Messungen von GAGNEBIN (C. 1924. II. 1567) über die Änderung

der DE. des Quarzes mit der Temp. Die Kapazität einer parallel zur opt. Achse geschnittenen Quarzplatte nimmt linear mit der Temp. (gemessen bis 690°) zu, der Hochfrequenzwiderstand nimmt bis 300° nur wenig zu, dann stärker mit einer Diskontinuität beim α - β -Umwandlungspunkt 573°. Bei senkrecht zur opt. Achse geschnittenem Quarz ist die Kapazität bis ca. 300° ziemlich konstant u. steigt dann rasch, von 573° an etwas langsamer an; sie ist bei 573° größer als das 7-fache ihres Wertes bei 100°. Der Hochfrequenzwiderstand ist bis ca. 200° fast konstant, nimmt dann bis zu einem Maximum bei 490° rasch zu u. von da an (mit einem schwachen Knick beim Umwandlungspunkt) etwa ebenso rasch ab. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Verss. u. denjenigen von GAGNEBIN kann einsteilen nicht erklärt werden. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 614—31. Aug. 1933.) R. K. MÜLLER.

Overton Luhr, *Die Natur der Gasionen*. (Vgl. C. 1933. II. 1153.) Gasionen aus einer Glimmentladung diffundieren unter vielen Zusammenstößen (Größenordnung 10^6) seitlich heraus u. werden nach Passieren einer Blende in einen evakuierten Massenspektrographen auf ihr e/m untersucht. In Wasserstoff verwandelt sich das primäre H_2^+ -Ion nach einigen tausend Stößen in H_3^+ , in geringer Menge auch in H^+ . In Stickstoff lagern sich die primären N^+ - u. N_2^+ -Ionen nach etwa 10^6 Stößen an neutrale Moleküle unter Bldg. von N_3^+ u. N_4^+ an. In reinem Sauerstoff gibt es nur O_2^+ - u. in geringer Menge O^+ -Ionen. In Luft bestehen alle Stickstoff- u. Sauerstoffionen, ferner NO^+ , NO_2^+ , N_2O^+ . In nicht ausgeheizter Apparatur treten große Mengen H_2O^+ -Ionen auf. Es wurden keine schwereren Stickstoffionen als N_4^+ -Ionen u. keine negativen Ionen beobachtet. (Physic. Rev. [2] 44. 459—62. 15/9. 1933.) KOLLATH.

G. A. Kugler, F. Ollendorf u. A. Roggendorf, *Über die Beweglichkeit elektrischer Ladungsträger unter dem gleichzeitigen Einfluß starker elektrischer und magnetischer Felder*. Vff. berichten über einen besonders wichtigen Fall der Beeinflussung von Gasentladungen durch gleichzeitige Einw. von elektr. u. magnet. Feldern. Die Verhältnisse bei magnet. beeinflussten Gasentladungen lassen sich in einigen Fällen auf die Wrkg. eines starken Magnetfeldes u. eines dazu senkrechten starken elektr. Feldes zurückführen. Die therm. Bewegung der Gasmoll. wird gegen die Bewegung der Ladungsträger unter dem Feldeinfluß vernachlässigt. (Z. Physik 81. 733—44. 18/4. 1933. Berlin, Elektrotechn. Lab. d. Techn. Hochsch.) ETZRODT.

A. Güntherschulze u. Hans Betz, *Positive Säule im Hittorfschen Dunkelraum*. Wird die Anode einer Glimmentladung unmittelbar über einer großen ebenen Kathode angebracht, so müssen die Elektronen aus dem Glimmlicht durch den Fallraum hindurch zurückströmen, um zur Anode zu gelangen. Dabei bildet sich bei genügend dickem Fallraum in ihm eine eigentümlich geformte, leuchtende positive Säule aus; diese wird näher untersucht. (Z. Physik 84. 740—45. 21/8. 1933. Dresden, T. H., Inst. f. allg. Elektrotechn.) KOLLATH.

W. Böttger u. B.-M. Schall, *Beitrag zur potentiometrischen Silber-Halogen-titration mit indifferenten Elektroden*. (Vgl. E. MÜLLER, C. 1924. II. 2682.) Es wird die Frage untersucht, warum bei der potentiometr. Titration von Chlorid mit $AgNO_3$ auch indifferenten Elektroden wie Pt, Pd, Au, Hg, C auf stattfindende Konz.-Änderungen ansprechen. Es werden Entladungsmessungen mit Au u. Pt beschrieben unter genauer Schilderung der Behandlungsweise der Elektroden, besonders auch des Einflusses kathod. u. anod. Polarisation. Titrations werden ausgeführt von KCl mit $AgNO_3$ unter Anwendung einer Pt- u. einer Au-Elektrode, von $AgNO_3$ mit KCl u. denselben Elektroden. Es werden Einzelpotentialmessungen bei Zusatz geringer Mengen $AgNO_3$ unternommen, um eine Vorstellung über das Ansprechen der benutzten Elektroden auf das Auftreten einer kleinen $AgNO_3$ -Konz. zu gewinnen. Aus den Ergebnissen der Messungen wird geschlossen, daß das Ansprechen der indifferenten Elektroden bei der Ag-Halogen-titration wahrscheinlich auf die Ausldg. einer Ag-Schicht zurückzuführen ist. Der Nachweis einer tatsächlich vorhandenen Ag-Schicht ist noch nicht erbracht. (Z. physik. Chem. Abt. A. 165. 398—410. Juli 1933.) GAEDE.

Shanti Swarupa Bhatnagar, *Temperatur und Diamagnetismus*. Unters. über den Temp.-Einfluß auf diamagnet. Verbb. ergaben, daß die diamagnet. Suszeptibilität von W. u. einigen aliphat. Alkoholen zwischen 30 u. 75° um etwa 0,5—0,8% ansteigt. Häufiger wurde bei organ. Verbb. eine Abnahme mit steigender Temp. gefunden; in einigen Fällen war kein Temp.-Einfluß zu erkennen. Der Diamagnetismus arom. Verbb. ändert sich stärker mit der Temp. als derjenige aliphat. Verbb. Das Verh. des W. u. der aliphat. Alkohole möchte Vf. größtenteils auf Änderungen des Assoziationsgrades zurückführen, während in den arom. Verbb. Orientierungseffekte vorherrschen

sollen. Auch der Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration wird an Beispielen erörtert. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 171—176. 1933. Lahore, Univ. of the Punjab, Chem. Lab.) ZEISE.

Fred R. Whaley, *Der Energieaustausch zwischen vielatomigen Molekülen und einer metallischen Oberfläche*. Ein in einem Glasrohr ausgespannter Pt-Draht wird elektr. im Vakuum bzw. in dem zu untersuchenden Gase (CCl_4 , CH_3OH u. ähnliche) auf eine bestimmte Temp. erhitzt. Die Energiedifferenz stellt die auf die Gasmoll. übertragene Energie dar u. zeigt, daß beim Stoß auf die metall. Oberfläche keine Energie von den Schwingungsfreiheitsgraden der Gasmoll. absorbiert wird, so daß sich die Moll. hierbei wie ein hypothet. Gas von 6 Freiheitsgraden (je 3 der Translation u. Rotation) verhalten. (J. chem. Physics 1. 186—89. März 1933. Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

K. T. Compton und E. S. Lamar, *Prüfung der klassischen „Momentübertragungstheorie“ des Akkommodationskoeffizienten von Ionen an Kathoden*. (Vgl. C. 1933. II. 2108.) Nach COMPTONS Theorie der Momentenübertragung wäre zu erwarten, daß der Akkommodationskoeff. für positive Gasionen, die auf eine Metallkathode auftreffen, nur dann kleiner als 1 wird, wenn die M. des Metallatoms größer wird als die des Gasions. Zwecks Prüfung wurden Experimente der schon für He-Ionen beschriebenen Art (C. 1933. I. 738) jetzt auch für Ar-Ionen an Mo u. Al durchgeführt. Der Akkommodationskoeff. ergab sich für Mo zu 0,8 in guter Übereinstimmung mit den durch therm. Messungen gefundenen Werten von COMPTON-VAN VOORHIS, für Al zu 1, in Übereinstimmung mit der obigen theoret. Aussage. Man sollte erwarten, daß die klass. Theorie in solchen Fällen gilt, wo die Energie des stoßenden Teilchens wesentlich größer ist als die therm. Energie der Kathode. Zwecks Prüfung wurden 3 Fälle untersucht, bei denen das stoßende Teilchen a) überhaupt nicht, b) nur wenige Schichtdicken, c) viele Schichtdicken tief eindringt. Es wird gezeigt, daß die gefundenen Werte des Akkommodationskoeff. die Forderungen der Theorie befriedigend erfüllen. (Physic. Rev. [2] 44. 338—44. 1/9. 1933.) KOLLATH.

D. B. Keyes, *Der Wert der Bestimmungen von Änderungen der freien Energie für organische Reaktionen*. Elementar gehaltener Überblick über die Bedeutung der Änderung der freien Energie für organ. Rkk. u. über die wichtigsten Best.-Methoden. Angabe von nicht sehr genauen ΔF -Werten für die Zers. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, für die Rk. zwischen Propylen u. H_2S sowie zwischen Äthylen u. NH_3 . (Science, New York [N. S.] 77. 202—04. 24/2. 1933. Illinois, Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

J. S. Tapp, E. W. R. Steacie und O. Maass, *Eine Untersuchung über die Lichte eines Dampfes, der in der Nähe der kritischen Temperatur mit einer Flüssigkeit im Gleichgewicht ist*. SUTHERLAND u. MAASS hatten (C. 1931. II. 3076) auffallende Diskontinuitäten bei der krit. Temp. beobachtet. Eine Diskussion aller vorliegenden Messungen ergibt die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer Diskontinuität, die der klass. Theorie der krit. Zustände widerspricht. Nach VAN DER WAALS dürfte man die krit. Erscheinungen nur bei einer einzigen Füllung des Rohrs beobachten; da das nicht der Fall ist, bestehen wahrscheinlich noch oberhalb der krit. Temp. Unterschiede in der D. von Dampf u. Fl. (vgl. J. TRAUBE u. TEICHNER [1904]). Vff. führen diese Unterss. weiter, indem sie den Schwimmer innerhalb des Rohres an einer empfindlichen Quarzspirale aufhängen u. ihn an verschiedene Stellen des Rohres bringen. Rohr u. Schwimmer bestehen aus Pyrexglas. Gearbeitet wird mit *Methyläther*, dessen Darst. genau beschrieben wird. In dem gesamten Bad tritt keine Temp.-Differenz auf, die $0,01^\circ$ überschreitet. Die D.D. werden bei der gleichen Temp. über einen großen Teil des Rohres gemessen, ferner die D.D. ober- u. unterhalb des Punktes, wo der Meniskus verschwindet, innerhalb eines gewissen Temp.-Bereiches; ferner wird der Einfluß eines vertikalen Temp.-Gradienten untersucht. Bis 55°C zeigt der Schwimmer keine merkbare Kontraktion. Die D. kann bis auf $0,0005$ genau gemessen werden. Der Meniskus verschwindet bei $126,9^\circ$. Die D. oberhalb u. unterhalb des Punktes im Rohr, wo der Meniskus verschwindet, ist in einem Bereich von mehreren Graden oberhalb der krit. Temp. nicht die gleiche, ausgenommen wenn die Füllung des Rohres so gewählt ist, daß der Meniskus bei langsamer Annäherung an die krit. Temp. weder steigt, noch fällt. Ein noch so kleiner Temp.-Gradient längs des Rohres beeinflußt die Resultate stark. Ist das Rohr oben ein wenig wärmer, so gleichen sich die D.-Unterschiede innerhalb ca. $\frac{2}{3}$ Stdn. aus; bei gleicher Temp. im ganzen Rohr u. starkem Rühren selbst in 4—5 Stdn. nicht. Ist das Rohr unten ein wenig wärmer, so kehren sich die D.-Unterschiede um (oben größere D. als unten) u. bleiben auch bei starkem Rühren lange bestehen. Haben sich

die D.D. einmal durch einen kleinen Temp.-Unterschied ausgeglichen, so bleiben sie gleich, auch wenn die Temp. überall gleich gemacht wird. Kühlt man nach Ausgleich aller D.-Unterschiede langsam ab, so tritt starke Nebelbildg. u. Verzögerung des Wiederauftretens des Meniskus um ca. $0,5^\circ$ auf. Starkes Rühren beeinflusst die schließliche D. nicht, die Einstellungsgeschwindigkeit wenig; je höher man über die krit. Temp. geht, desto schneller stellt sich die Gleichgewichtsdichte ein. (Canad. J. Res. 9. 217 bis 239. Sept. 1933. Montreal, McGill Univ., Phys.-chem. Lab.) W. A. ROTH.

Eric Preston, *Eine Bemerkung über die Dampfdrucke von BaO, SrO und CaO und ihrer Gemische, abgeleitet aus Messungen von Verdampfungsgeschwindigkeiten.* Es ist nach neueren Verss. zweifelhaft, ob bei den Messungen von GLASSEN u. VEENEMANS (C. 1933. I. 2226) die idealen Verdampfungsverhältnisse vorlagen. Vf. berechnet für die Dampfdrucke kleinere Werte (BaO $6,6 \cdot 10^{-4}$ mm bei 1475° K, SrO $8,0 \cdot 10^{-6}$ mm bei 1635° K, CaO $3,6 \cdot 10^{-6}$ mm bei 1728° K). Daraus folgt die enorme Stabilität der Oxide u. daß in Glasschmelzen kein merkbares Verdampfen eintritt. (J. Soc. Glass Technol. 17. Trans. 118—21. Juni 1933. Sheffield, Univ., Dpt. of Glass-Technol.) W. A. ROTH.

D. Vorländer und Gerhard Dalichau, *Schmelzpunkt und Siedepunkt des Kalium-perrhenats.* Die verschiedene Thermostabilität der Perchlorate, Perjodate, Permanganate u. Perrhenate ist zunächst nicht zu erklären. Der wahre F. von $KReO_4$ liegt bei ca. 550° ; eine Umwandlung tritt nicht auf. Es sublimiert unzers. bei 1360 bis 1370° (Kp. von NaCl $1440-1445^\circ$). *Thallium-1-perrhenat* hat bei $120-123^\circ$ eine Umwandlung mit auffallend kleinem therm. Effekt. Beide Modifikationen sind anisotrop; F. $527 \pm 3^\circ$. *Silberperrhenat* zeigt keine Umwandlung, aber geringere Stabilität; F. 430° . (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1534—36. 11/10. 1933. Halle, Univ., Chem. Inst.) W. A. ROTH.

W. F. Giauque und Muriel F. Ashley, *Molekularrotation in Eis bei 10° K., freie Bildungsenergie und Entropie von Wasser.* Auf Grund der Berechnungen von MECKE u. BAUMANN (C. 1933. I. 383) wird die freie Bildungsenergie u. Entropie des W.-Dampfes nach SACKUR-TETRODE berechnet. Bei $+25^\circ$ u. 1 at ergeben sich für die absol. Entropie $47,92$ cal pro Grad u. Mol., nach Berücksichtigung des Spins $45,17$ Einheiten. $\Delta S = -10,58$ Einheiten, $\Delta F = -54,669$ kcal, während EASTMAN aus EKK. $-54,676$ kcal abgeleitet hatte; aus dem DEACON-Gleichgewicht usw. ergeben sich $-54,660$ kcal. Aus dem Wärmehalt von Eis (bis 10° K) folgen nach dem 3. Hauptsatz für die Entropie des W.-Dampfes bei 25° nur $44,23$ Einheiten. Die große Differenz gegen $47,92$ wird durch das Fortdauern von Rotation der W.-Moll. im Eis bei 10° K u. darunter erklärt. Berücksichtigt man diese, so folgte für die Entropie $45,26$ Einheiten, für $\Delta F = -54,696$ kcal. Der wahrscheinlichste Wert ist $-54,670$ für Dampf, $-56,720$ für fl. W., S für Dampf $45,17$, für fl. W. $16,9$ Einheiten (alles für 25°). (Physic. Rev. [2] 43. 81—82. 1/1. 1933. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Dpt. of Chem.) W. A. RO.

J. H. Abery und Ezer Griffiths, *Die Verbrennungswärme von Kohlenmonoxyd in Sauerstoff und von Stickoxydul im Kohlenmonoxyd bei konstantem Druck.* Benutzt wird ein adiab. Calorimeter; Eichung elektr., Messung der Temp. mit Pt-Widerstandsthermometer; die Temp. der ein- u. austretenden Gase werden bestimmt, die umgesetzte Menge aus der absorbierten CO_2 -Menge berechnet. Durch den Calorimeterdeckel wird ebenfalls W. gepumpt. Reaktionsgefäß u. Brenner aus Pyrexglas. Der Gasdurchgang ändert den Wasserwert (ca. 12000 Joule pro Grad) nicht merklich. Das CO enthielt ca. $0,03\%$ H_2 u. $0,7\%$ N_2 , letzteres Gas reagiert nicht mit. Die Wärmetönungen wurden auf 20° umgerechnet. Für CO in überschüssigem O_2 finden Vf. die Verbrennungswärme 282750 int. Joule, für Rkk. in überschüssigem CO 282630 . Das wahrscheinlichste Mittel ist $282,730$ kjoule oder $67,5$ kcal₁₅ (Unsicherheit kleiner als 3%). — Das für die genauesten Verss. verwendete N_2O war $99,98\%$ /g. Es wird nur mit CO-Überschuß gearbeitet. Der wahrscheinlichste Wert ist $364,34$ kjoule (2 bis 3% Unsicherheit). Durch Kombination der beiden Werte folgt für die *Bildungswärme* von N_2O $-81,61$ kjoule oder $-19,50$ kcal₁₅. Die Zahlen werden mit früheren Daten verglichen. (Vgl. auch nachst. Ref.). (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 141. 1—16. 3/7. 1933. Teddington, Nat. Phys. Lab., Phys. Dptmt.) W. A. ROTH.

R. W. Fenning und F. T. Cotton, *Eine Bestimmung der Bildungswärmen von Kohlendioxyd und von Stickoxydul im Bombcalorimeter.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Daten für die Bildungswärme von N_2O streuen. Vf. arbeiten adiab. bei ca. 20° bei konstantem Vol. Zus. der zu verknallenden Gemische etwa $3(CO) + 2(N_2O)$ u. $3(H_2) + 2(N_2O)$. Eichung durch Explosion von Knallgas. Um den Wasserwert des

Calorimeters niedrig zu halten, wird mit der Bombe selbst gerührt. In den Mantel, dessen W. sich rasch erneuert, wird aus zwei Reservoiren W. gepreßt; das eine enthält W. von der Ausgangs-, das andere von der Endtemp. des Calorimeters. Während des raschen Temp.-Anstieges kann die Temp.-Gleichheit nach der EK. von 3 Thermo-
elementen bis auf $\pm 0,15^\circ$ aufrechterhalten werden. Eigentliche Temp.-Messung mit Hg-Thermometer ($2,73^\circ$). Die Menge des im Unterschluß angewendeten Gases wird mittels *p-v-t*-Messung genau bestimmt, wobei für N_2O die Abweichungen vom Gasgesetz berücksichtigt werden. Reinheit der Gase: O_2 99,75%₀, N_2O 99,98%₀, CO 99,55%₀, H_2 99,9%₀. Bldg. von (NO) wird nicht beobachtet. Der Wasserwert ist auf 0,3%₀₀ sicher [$(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) \sim$ bei konst. Vol. u. $20^\circ + 67,486$ kcal] Bildungswärme von $(CO_2) + 67,364 \pm 0,035$ kcal₁₅ ($CO + (N_2O) = (CO_2) + (N_2) + 87,401 \pm 0,058$ kcal, also Bildungswärme von (N_2O) bei konstantem Vol. u. $20^\circ - 20,037 \pm 0,07$ kcal₁₅, $(H_2) + (N_2O) = H_2O + (N_2) + 87,520 \pm 0,026$ kcal₁₅, also Bildungswärme von $(N_2O) - 20,034 \pm 0,070$ kcal. Mittel $20,03 \pm 0,07$ kcal₁₅; bei 20° u. konstantem Druck $-19,74 \pm 0,07$ kcal ($-82,60 \pm 0,29$ internat. kjoule). Für $(CO_2) + 67,65_6 \pm 0,03_6$ kcal (283,09 $\pm 0,15$ internat. kjoule). (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 141. 17—28. 3/7. 1933. Teddington, Nat. Phys. Lab., Engin. Dptmt.) W. A. ROTH.

A. Stern und Gerhard Klebs, Calorimetrische Bestimmungen bei einfachen und mehrkernigen Pyrrolderivaten. III. (II. vgl. C. 1933. I. 1129.) Isomere einkernige Pyrrolderiv. haben fast gleiche Verbrennungswärmen, das gleiche gilt für die mehrkernigen. Die Verbrennungswärmen lassen sich aus den Charakteristiken der aufbauenden Gruppen additiv ziemlich genau berechnen. Die thermochem. Charakteristiken weiterer Gruppen werden berechnet. (C—H-Bindung 110,1 kcal, C=N—O—H-Gruppe in α -Stellung 69,2 kcal statt ca. 80 in einfacheren Aldoximen oder Ketoximen.) Die Charakteristik der sekundären Alkoholgruppe vergrößert sich durch Verlängerung der Seitenkette; die der Oxygruppe in β -Stellung (5—8 kcal) ist von der in α -Stellung (0,5 kcal) merklich verschieden; die der sekundären Aminogruppe im Pyrrolkern kann zu 94 kcal angenommen werden, die der Nitrilgruppe zu 89,9 (C—N-Bindung etwa 30), die einer =N—NH-Gruppe zu 159,3 kcal. Auch bei einem Bis-Pyrrolderiv. u. einem Pyrrolmethan ergibt sich ziemlich gute Additivität, ebenso bei einem Tetrapyranderiv. u. einem Tetraalkylpyrrol. Für die Imidogruppe C—NH—C ergeben sich 77,0 kcal, fast genau wie SWIETOSLAWSKI 1928 abgeleitet hatte; für die Säureanhydridgruppe ergeben sich 11,2 kcal. — Folgende Verb. werden mit 50 at O_2 bei 15° verbrannt u. ihre Bildungswärmen berechnet: 5,5'-Dicarbäthoxy-2,2',4,4'-tetramethyl-3,3'-pyrromethan (2474,0 kcal/Mol. bei konstantem Druck); 4,4'-Dicarbäthoxy-2,2',5,5'-tetramethyl-3,3'-pyrromethan (2470,6); 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol (1032,2); Pyrrolaldehyd (2) (616,7); Pyrrolaldoxim (2) (679,4); 3,5-Dicarbäthoxy-2-(α -oxypropyl)-4-methylpyrrol (1778,5); 3-Oxy-4-carbäthoxy-2-methylpyrrol (984,2); 2-Anilinomethyl-3-methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol (2263,3); 5-Carbäthoxy-3-cyanmethyl-2,4-dimethylpyrrol (1423,0); 1-Amino-2,5-dimethyl-3,4-dicarbäthoxy-pyrrol (1565,0); 5-Carbäthoxy-2,4-dimethylpyrrol-3-methylmalonsäurediäthylester (2121,6); 3-Oxy-4,4'-dicarbäthoxy-5,5'-dimethyl-2,3'-bispyrrol (1951,0); 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrromethan (2415,2); 2,9-Diacetyl-1,3,5,6,8,10-hexamethyl-4,7-diäthyltetrapyrro-14-en (4473,7); 2,4,5-Trimethyl-3-äthylpyrrol = Phyllopyrrol (1339,5); Methyläthylmaleinimid (854,9); Dimethylmaleinsäureanhydrid (632,8) kcal. — (Liebigs Ann. Chem. 504. 287—97. 26/7. 1933. München, Techn. Hochsch., Organ.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

A. Stern und Gerhard Klebs, Calorimetrische Bestimmungen bei mehrkernigen Pyrrolderivaten. IV. 1. Experimentelle Daten für einige Porphyrine, Chlorine, Phäosphorbid und Purpurine. (III. vgl. vorst. Ref.; II. C. 1933. I. 1129.) Die Best. der Verbrennungswärmen ist genauer als die Elementaranalyse. Die Substanzen werden unter Paraffinölzusatz in der Mikrobombe verbrannt, nachdem sie mehrmals aus Pyridin umkrystallisiert, auf Halogenfreiheit u. Methoxylgeh. geprüft sind. — 47. *Ätioporphyrin I*, $C_{32}H_{38}N_4$; F. 380° ; 4308,4 kcal pro Mol. bei 15° u. konstantem Druck. — 48. *Ätioporphyrin II*, $C_{32}H_{38}N_4$; F. 330° ; 4314,5 kcal. — 49. *Oktäthylporphyrin*, $C_{36}H_{46}N_4$; F. 318° ; 4920,5 kcal. — 50. γ -Phylloporphyrinmonomethylester, $C_{32}H_{38}O_2N_4$; F. 235° ; 4317,2 kcal. — 51. *Pyrroporphyrin-(XV)-monomethylester*, $C_{32}H_{38}O_2N_4$; F. 232° ; 4153,5 kcal. — 52. *Rhodoporphyrin-(XV)-dimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$; F. 266° ; 4376,4. — 53. *Rhodoporphyrin-(XXI)-dimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$; F. 210° ; 4374,7 kcal. — 54. *Verdoporphyrindimethylester*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$ oder $C_{34}H_{36}O_4N_4$; F. 272° ; 4286,4 oder 4301,6 kcal. — 55. *Protoporphyrin*, $C_{34}H_{34}O_4N_4$; 4241,3 kcal. — 56. *Protoporphyrindimethylester*, $C_{36}H_{38}O_4N_4$; F. 235° ; 4564,1 kcal. — 57. *Mesoporphyrin-(IX)-dimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$;

17. 216°; 4627,4 kcal. — 58. *Koproporphyrin-(I)-tetramethylester*, $C_{40}H_{46}O_8N_4$; F. 254°; 4990,7 kcal. — 59. *Isouroporphyrin-(II)-oktamethylester*, $C_{48}H_{54}O_{16}N_4$; F. 271°; 5743,6 kcal. — 60. *Chlorin-e₆-trimethylester*, $C_{37}H_{42}O_6N_4$; F. 213°; 4696,5 kcal. — 61. *Chloroporphyrin-e₆-trimethylester*, $C_{37}H_{42}O_6N_4$; F. 253°; 4687,5 kcal. — 62. *Chloroporphyrin-e₆-dimethylester*, $C_{35}H_{38}O_5N_4$; F. 275°; 4414,6 kcal. — 63. *Chloroporphyrin-e₆-dimethylester*, $C_{35}H_{38}O_5N_4$; F. 290°; 4489,5 kcal. — 64. *Chlorin-e₄-dimethylester*, $C_{35}H_{40}O_4N_4$; F. 175°; 4516,5 kcal. — 65. *Chloroporphyrin-e₄-dimethylester*, $C_{35}H_{40}O_4N_4$; F. 273°; 4509,8 kcal. — 66. *Chlorin-p₆-trimethylester*, $C_{36}H_{40}O_6N_4$; F. 234°; 4464,2 kcal. — 67. *Methylphäoaphorbid a*, $C_{36}H_{38}O_5N_4$; F. 227°; 4527,4 u. 4533,9 kcal. — 68. *Phäo-porphyrin-a₅-dimethylester*, $C_{36}H_{38}O_5N_4$; F. 277°; 4522,5 kcal. — 69. *Pyrophäoaphorbid-a-monomethylester*, $C_{34}H_{36}O_3N_4$; F. 241°; 4345,2 kcal. — 70. *Phylloerythrinmonomethylester*, $C_{34}H_{36}O_3N_4$; F. 264°; 4346,9 kcal. — 71. *Desoxophyllerythrinmonomethylester*, $C_{34}H_{38}O_3N_4$; F. 264°; 4459,5 kcal. — 72. *Methylphäoaphorbid b*, $C_{36}H_{36}O_6N_4$; 4417,7 kcal. — 73. *Dimethylphäo-purpurin-7*, $C_{37}H_{40}O_7N_4$; F. 230°; 4604,5 kcal. — 74. *Phäo-purpurin-18-monomethylester*, $C_3H_3O_3N_4$; F. 273°; 4200,1 kcal. Die Isomeren besitzen annähernd gleiche Verbrennungswärmen. Die Chlorine der e-Reihe u. die Chloroporphyrine haben gleichen H-Geh., sind also isomer, ferner Methylphäoaphorbid-a mit Phäo-porphyrin-a₅-dimethylester. (Liebigs Ann. Chem. 505. 295—306. 8/9. 1933. München, Techn. Hochsch., Org.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

Marcel Prettre, *Über die Änderung der Entzündungstemperatur von Wasserstoff-Luftmischungen in Abhängigkeit von der Schnelligkeit des Erhitzens.* (Vgl. C. 1929. II. 271. 1933. II. 681.) Die Entzündungstemp. von H_2 - O_2 -Mischungen erfährt schon durch die Ggw. geringer Mengen Prodd. der langsamen Oxydation eine beträchtliche Erhöhung. Wenn für eine sehr schnelle Erhitzung der Gasgemische gesorgt wird, tritt die Entzündung, unabhängig von Druckunterschieden von 1—12 at, bei 450 bis 500° ein. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen HINSELWOODS (C. 1933. I. 4), der aus seinen Unters. über die Oxydation von H_2 bei Drucken von einigen cm Hg den Schluß zieht, daß die Entzündungstemp. von H_2 - O_2 -Gemischen mit wachsendem Druck schnell ansteigt. Die von HINSELWOOD gefundenen Änderungen des Entzündungspunkts werden auf die Wrkg. der Prodd. der langsamen Oxydation zurückgeführt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1891—93. 19/6. 1933.) F. BECKER.

A₃ Kolloidchemie. Capillarchemie.

Victor Gofman, *Undefinierte Begriffe in der Kolloidwissenschaft.* Diskussion der Begriffe Molekül u. Micell, Phase u. Zwischenphase, Homogenität u. Heterogenität, Osmose u. osmot. Druck, Osmose u. Quellungsdruck, gebundenes W., Oberflächenspannung u. Oberflächendruck, elektrochem. Potentiale, Viscosität u. Krystallinität in ihrer Beziehung zur Kolloidchemie. (Protoplasma 18. 141—152. 1933. London, Kings College.) v. GIZYCKI.

C. D. Ryder, *Kolloidchemie. Ein wichtiger Zweig der technischen Forschung.* Überblick über einige techn. Anwendungsgebiete der Kolloidchemie. (Ind. Austral. Min. Standard 88. 255—57. 1/9. 1933.) R. K. MÜLLER.

Pichot, *Einwirkung von Elektrolyten auf Kaolinlösungen.* Beim Behandeln von Kaolin mit dest. W. erhält man ein System mit ultramikroskop. Teilchen. Für jeden Elektrolytzusatz gibt es bei gegebener Temp. u. gegebenem Kaolingeh. einen Schwellenwert, oberhalb dessen der Elektrolyt koaguliert, unterhalb dessen er peptisierend wirkt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 451—53. 7/8. 1933.) P. L. GÜNTHER.

James W. Me Bain, *Über die physikalische Unwirklichkeit der in der Kataphorese verwendeten Ausdrücke und das fiktive ζ -Potential.* Vf. bemerkt, daß alle wirklich beobachteten Größen in der Elektrokinetik in der direkt gemessenen linearen Geschwindigkeit u. zusammengefaßt seien u. daß das ζ -Potential niemals gemessen worden u. seine Berechnung willkürlich sei; in vielen oder vielleicht allen Fällen sei es rein fiktiv. Die zur Berechnung von ζ gewöhnlich verwendete DEBYE-HÜCKELSCHE Gleichung stelle lediglich das STOKESSCHE Gesetz mit einer unangemessenen Korrektur dar, wobei eine andere Korrektur von gleicher Bedeutung ausgelassen sei. Die Korrekturen müßten so groß sein, daß durch sie das Ergebnis um eine Größenordnung geändert u. jene Formel ungültig werden würde. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor. Vol. 67—72. 1933. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

Y. Rocard, *Hydrodynamik und kinetische Theorie der Gase: Theorie der Oberflächenspannung.* (Vgl. C. 1932. I. 1503.) Auf kinet. Grundlage wird eine Formel

entwickelt, die die Oberflächenspannung aus thermodynam. Zustandsgrößen u. dem Mol.-Radius zu berechnen gestattet. Vf. gibt an, daß diese Formel bei Hg, O₂, N₂, Cl₂, C₆H₆, CCl₄, NH₃ u. anderen Moll. gilt, während z. B. bei W., Alkoholen, Aceton die Theorie nicht zu den richtigen Werten führt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 122—24. 10/7. 1933.)

EISENSCHITZ.

Per Ekwall, *Über die Oberflächenaktivität von Ionen*. I. Mitt. Es wurde die Oberflächenspannung der wss. Lsgg. von Mono-, Di-, Tri-, Tetramethyl-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraäthyl-, Mono-, Di-, Tri-, Tetrapropylammoniumpikrat untersucht. Die Messungen wurden mit einem NOÛY-Tensiometer durchgeführt. Bei reiner Pikrinsäure (hohe Verdünnung) war eine deutliche Abnahme der Oberflächenspannung wahrzunehmen. Einen ähnlichen Verlauf zeigen die CH₃-substituierten Pikrate. In beiden Fällen wird die Erniedrigung auf die Pikrationen zurückgeführt. In der Äthylreihe sind die oberflächenakt. Eigg. erheblich größer, noch beträchtlicher sind sie bei den C₃H₇-substituierten Pikraten; sie nehmen also mit dem Molekulargewicht zu. Eine Ausnahme hiervon bildet das Tripropylsalz, dessen Wrkg. mit steigender Konz. größer werden zu können scheint als die des Tetrapropylammoniumpikrats. Auch den unvollständig alkylierten NH₄-Ionen werden oberflächenakt. Eigg. zugeschrieben. Vf. nimmt an, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung in den betreffenden Pikratlsgg. hauptsächlich von den NH₄-Ionen herrührt. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 7. Nr. 12. 1—10. 1933. Åbo.)

HOPPE.

D. L. Warrick und Edward Mack jr., *Eine Kupfermembran als Gasmolekülsieb*. *Callendars Theorie der Osmose*. Vff. beschreiben die Herst. von porösen Cu-Membranen aus Messingfolien (mit 32,3% Zn) von ca. 0,0028 cm Dicke durch Abdestillieren des Zn im Vakuum von etwa 10⁻⁴ mm. Solche Membranen wurden als Trennungsfläche zwischen zwei mit dem gleichen Gas gefüllte Räume von konstantem Vol. aber verschiedenem Anfangsdruck geschaltet u. die zeitliche Druckabnahme auf der einen, bzw. Druckzunahme auf der anderen Seite beobachtet. Dabei zeigte sich die Gültigkeit der Gleichung $-dP/dt = kP$ (P = Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran, k = Durchtrittskonstante) für die ganze Dauer eines solchen Vers. Es handelt sich also um molekularen u. nicht um viskösen Durchtritt. Die Porosität einer Membran hängt ab von Dauer u. Temp. der Entzinkung. Eine bei 475° entzinkte Membran lieferte folgende Werte für $k \cdot 10^4$ (Druck in cm Hg u. Zeit in Min. gemessen): H₂ 21,4, Methan 8,80, Äthan 7,69, N₂ 6,78, CO₂ 6,67, n-Pentan 2,86, Bzl. u. Ä. 0. Bei 600 bis 900° entzinkte Membranen hatten größere k -Werte u. ließen Bzl. u. Ä. hindurchtreten. Die beobachtete Abhängigkeit von k vom Mol.-Gew. stimmt recht gut überein mit der nach der Theorie von KNUDSEN zu erwartenden. Verss. zur Trennung von H₂ u. Bzl. aus Gemischen hatten keinen Erfolg, da die Bzl.-Moll., die selbst die Membran nicht passieren können, auch die H₂-Moll. am Durchtritt verhindern. — Die Porenstruktur der Membranen ist mikroskop. nicht nachweisbar. Aus den Durchtrittsverss. machen Verff. wahrscheinlich, daß eine bei 475° entzinkte Membran Poren > 6 Å u. < 20 Å hat, von denen ca. 10¹² auf den qcm kommen. — Vff. vergleichen miteinander 1. die in der Zeiteinheit durch eine Cu-Membran durchtretende W.-Menge, wenn die Membran eine 2 m-Rohrzuckerlsg. u. reines W. voneinander trennt, u. 2. die durch eine Membran in der Zeiteinheit hindurchtretende Menge W.-Dampf, wenn die Membran zwei Dampf Räume voneinander trennt, deren Druckdifferenz gleich dem osmot. Druck der Rohrzuckerlsg. ist. Beide Zahlen stimmen recht gut überein u. bilden deshalb eine Bestätigung der Theorie der Osmose von CALENDAR, nach der das Lösungsm. durch die Poren einer semipermeablen Membran in Dampfform hindurchtritt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1324—32. April 1933. Columbus, Ohio, The Ohio State Univ., Chemical Labor.)

ERBE.

R. Wagner, *Über das Verhalten der Traubeschen Zelle unter dem Einfluß des elektrischen Stromes*. Es wird gezeigt, daß eine Ferrocyanokupfermembranzone nicht nur zum negativen, sondern auch zum positiven Pol wachsen kann. Besteht der Inhalt der TRAUBE-Zelle aus Fe(CN)₆K₄, die Umgebung aus CuSO₄-Lsg., dann wächst die Zelle zur Kathode. Besteht der Inhalt der Zelle aus CuSO₄ u. die Umgebung aus Fe(CN)₆K₃-Lsg., dann wächst die Zelle zur Anode. Eine durch elektroosmot. W.-Verschiebung hervorgerufene Membranlockerung, wie sie SCHEMINZKY (vgl. C. 1933. II. 2687) annimmt, ist zur Erklärung des polaren Wachstumseffektes nicht nötig. Ein wesentlicher Teil der Erscheinungen läßt sich durch Ionenkonz.-Änderungen erklären. (Z. Biol. 94.[N. F. 76]. 86—89. 15/8. 1933. Graz, Erlangen, Physiol. Inst.) SKAL.

Fe. Scheminzky und Fr. Scheminzky, *Über das Verhalten der Traubeschen Zelle unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. Ergänzende Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von R. Wagner.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden kurz die Befunde aufgezählt, welche zeigen, daß die von WAGNER beobachtete Ionenkonzentrierung nur dann zu gerichtetem Wachstum führen kann, wenn die Zellwand die Eig. hat, durch Strukturänderungen porös zu werden. (Z. Biol. 94 [N. F. 76], 90—91. 15/8. 1933.) SKALIKS.

F. M. Schemjakin, *Über die Bedeutung der Autoformkatalyse und Formkatalyse in kolloiden Medien zur Erklärung einiger morphologischer Erscheinungen.* Mitt. IV aus der Serie: *Über die Morphologie chemischer Reaktionen in kolloiden Medien.* (III. vgl. C. 1932. I. 3042.) Es werden die Veränderungen untersucht, die die in üblicher Weise hergestellten LIESEGANGSchen Ringe erleiden, wenn vorher in die Gelatine Kryställchen von CaCO₃ oder SiO₂, Pulver von Kolophonium, Mg, Zn oder Cd oder Tropfen von Toluol oder Xylol gebracht werden. Die auftretenden Erscheinungen werden als Formkatalyse oder Autoformkatalyse gedeutet, u. es wird auf die Bedeutung dieser letzteren Begriffe für die Biologie hingewiesen. Außerdem macht Vf. auf den Zusammenhang zwischen solchen period. Erscheinungen u. den organismenähnlichen Gebilden nach LEDUC oder verwandten biolog. Erscheinungen aufmerksam. (Kolloid-Z. 64. 324—27. Sept. 1933. Moskau, Staatl. Univ., Chem. Forschungsinst., analyt. Laborat.) ERBE.

Hans Tollert, *Die Gültigkeit des Einsteinschen Viscositätsgesetzes für starke Elektrolyte.* Vf. faßt die Lsgg. starker Elektrolyte als Suspensionen von Teilchen auf, die aus den Ionen (bzw. Moll.) mit ihren Solvathüllen bestehen. Die Solvathüllen der Ionen u. der Moll. werden zur Vereinfachung als gleich vorausgesetzt. Von diesem Standpunkte werden in der Literatur vorliegende Viscositätswerte von Elektrolytlsgg. diskutiert. Bei einigen Elektrolyten wächst die innere Reibung linear mit der Konz.; hier kann nach Ansicht des Vf. die EINSTEINSche Formel angewendet werden. Bei den übrigen Moll. glaubt Vf. die Konz.-Abhängigkeit der inneren Reibung durch Berücksichtigung einer Deformation der Hydrathüllen deuten zu können. (Naturwiss. 21. 693. 22/9. 1933. Berlin, Kaliforschungsanst.) EISENSCHITZ.

F. H. Garner und C. I. Kelly, *Kinematische Viscosität und konventionelle Viscositätswerte.* Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 3973 referierten Arbeit. (Petroleum 29. Nr. 28. 1—12. 15/7. 1933.) EISENSCHITZ.

D. A. Mc Lean, *Zähigkeitswiderstand in Capillaren von nicht-einheitlichem Radius.* Vf. berechnet die Strömungsgesetze in Capillaren, deren Radius an verschiedenen Stellen der Capillare verschieden groß ist. Der Rechnung werden mehrere Anordnungen zugrunde gelegt, die bei viscosimetr. Messungen von Bedeutung sind (OSTWALD-Viscosimeter, Plastometer nach BINGHAM u. MURRAY u. ein App. zur Messung der „dynam.“ Benetzung). (Physics 4. 279—84. Aug. 1933. Bell Telephone Labor.) EISENSCHITZ.

Balbhadra Prasad, *Die innere Reibung geschmolzener Salze und die Andrade-Sheppardformel für die innere Reibung von Flüssigkeiten.* (Vgl. C. 1933. II. 1655.) An Hand der in der Literatur vorliegenden Viscositätswerte für K₂Cr₂O₇, PbCl₂, PbBr₂, NaNO₃, KNO₃ bei verschiedenen Tempp. wird die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität formelmäßig erfaßt. In einzelnen Fällen gilt die ANDRADE-SHEPPARD-Formel, bei den anderen Salzen müssen kompliziertere Ansätze angewendet werden. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 263—68. Aug. 1933. Cuttack, Chem. Labor., Ravenshaw-College.) EITZ.

R. O. Herzog, H. Kudar und E. Paersch, *Elektrostatistischer Viscositätseffekt bei Flüssigkeiten.* Es werden die Durchflußzeiten von Fll. durch eine Capillare gemessen, die zwischen 2 Elektroden liegt. Messungen an Hexan, Undekan, Cyclohexan, Äthyljodid, Heptylbromid, Methylenchlorid, Methylenjodid, Chlf., Pentachloräthan, Toluol, o-Xylol, Chlorbenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, o-, m-Dichlorbenzol ergeben, daß im elektr. Felde (ca. 43000 V/2,5 cm) die Durchflußzeit verschieden von der Durchlaufzeit ohne Feld ist, u. zwar bei einigen Fll. kleiner, bei der Mehrheit der Fll. größer. Bei diesem Effekt überlagern sich die Elektrostriktion der Capillare u. eine elektrostat. Viscositätsänderung. Die kinet. Theorie ergibt bei einigen Fll., daß der Drehwiderstand der Moll. größer ist als der hydrodynam.; bei diesen Fll. beobachtete Viscositätserniedrigung im Felde findet dadurch ihre Deutung, daß wegen der elektr. Gleichrichtung der Dipole der Drehwiderstand abnimmt. (Naturwiss. 21. 662. 8/9. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Faserstoffchemie.) EISENSCHITZ.

Ichiro Sakurada, *Einfluß der Teilchenform und des spezifischen Volumens auf die Viscosität lyophiler Kolloide.* (Vgl. C. 1933. II. 352.) Die Theorie der Viscosität verd. Suspensionen führt auf eine lineare Abhängigkeit der Viscosität von der Konz.;

n der Formel tritt das Prod. aus dem Volumen der suspendierten Materie u. einen Faktor auf, der unter anderem von der Teilchenform abhängig ist. Um dieses Volumen bzw. den Faktor zu bestimmen, macht Vf. eine Annahme über die Konz.-Abhängigkeit der Viscosität bei höheren Konz.: er setzt voraus, daß die für verd. Lsgg. gültige auch bei höherer Konz. gilt, sofern man (in Analogie zur VAN DER WAALSschen Volumkorrektur) die Konz. der suspendierten Substanz in bezug auf das Suspensionsmittel einsetzt. Die so berechnete Konz.-Abhängigkeit wird für Lsgg. von *Squalen*-, *Polystyrol*-, *Nitrocellulose*- u. *Acetylcellulose*lsgg. verifiziert. Dies ermöglicht eine Diskussion der empir. Viscositäten in bezug auf Größe u. Solvatation der suspendierten Teilchen. (Kolloid-Z. 64. 195—200. Aug. 1933. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res., Abt. G. KITA.)

EISENSCHITZ.

S. Ghosh und S. P. Banerji, *Die Viscosität von Ferriphosphatsolen bei verschiedenen Drucken*. Es wurden Sole von *Ferriphosphat* aus $\text{FeCl}_3 + \text{KHPO}_4$ dargestellt u. durch Dialyse gereinigt. Die Viscosität des Sols wird bei 22° gemessen. Es zeigt sich, daß das Sol mit zunehmender Reinigung instabil wird u. daß zugleich seine Viscosität ansteigt. Die Viscosität erweist sich als abhängig vom Überdruck. Impfen eines Sols mit gelatiniertem *Ferriphosphat* bewirkt eine Erhöhung der Viscosität, ohne daß eine Änderung der Konz., der Leitfähigkeit oder der Stabilität des Sols eintritt. Vff. sind der Ansicht, daß die hohe Viscosität der *Ferriphosphat*-Sole sowie anderer lyopiler Kolloide nicht durch Hydratation, sondern durch Orientierung der Kolloidteilchen (unter dem Einfluß einer „schwachen kristallograph. Kraft“) verursacht ist. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad 2. 135—40. Febr. 1933. Allahabad, Christian Coll. u. Univ., Chem. Lab.)

EISENSCHITZ.

H. A. Ambrose und A. G. Loomis, *Fluiditäten thixotroper Gele: Bentonit-suspensionen*. Strömungsmessungen an thixotropen Koll. haben besondere Bedeutung für die Petroleumindustrie, da dort solche Stoffe als Bohrfll. verwendet werden. Vff. führen Messungen an *Bentonit*-Suspensionen aus u. zwar nach der Capillarmethode u. im COUETTE-App. Bei diesen Messungen erweist sich die Strömung bei Beginn der Verss. als instationär, da zunächst die Gelstruktur zerstört wird; nach ca. 30 Min. stellt sich ein stationärer Zustand ein. Weitere Messungen werden an turbulenten Strömungen in Messingröhren vorgenommen. Die Strömungsvolumen-Überdruckkurve hat nahezu den gleichen Verlauf wie bei W. Der Eintritt der Turbulenz erfolgt bei um so höheren Geschwindigkeiten, je höher die Konz. ist. (Physics 4. 265—73. Aug. 1933. Pittsburgh, Mellon-Inst. of Industrial Res. and Gulf Res. Labor.)

EISENSCHITZ.

Robert Kenworthy Schofield und George William Scott Blair, *Die Beziehungen zwischen Viscosität, Elastizität und plastischer Festigkeit weicher Materialien, aufgezeigt an Hand einiger mechanischer Eigenschaften von Mehlteig*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 2246.) Vff. untersuchen das Fließen vertikal aufgehängter Zylinder aus ungetrorenem Mehlteig unter dem Einfluß der Schwerkraft. In die Zylinder wird eine Skala eingeprägt; nach gemessener Zeit wird diese deformierte Skala auf Papier abgedruckt. Aus der gemessenen Abhängigkeit der Dehnung von der Zeit berechnen Vff. eine von der Dehnung abhängige Viscosität des Teiges u. finden, daß diese direkt gemessene Viscosität mit der im I. Teil indirekt bestimmten befriedigend übereinstimmt; daraus geht hervor, daß die Viscosität auch hier gleich dem Prod. aus Elastizitätsmodul u. Relaxationszeit ist. Die in diesen Verss. bestimmten mechan. Materialeigg. des Teiges werden möglicherweise zur Aufklärung der mechan. Deformationen des Teiges bei der Gärung Anwendung finden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 139. 557—66.) EISENSCH.

Robert Kenworthy Schofield und George William Scott Blair, *Die Beziehungen zwischen Viscosität, Elastizität und plastischer Festigkeit weicher Materialien, aufgezeigt an Hand einiger mechanischer Eigenschaften von Mehlteig*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die weitere Unters. der mechan. Eigg. von Mehlteig wird mit etwa denselben Vers.-Anordnungen durchgeführt, die früher beschrieben wurden; dabei werden elast. Nachwrgk. u. elast. Hysteresis gefunden. Im Gegensatz zu den ersten Messungen ergibt sich, daß der Elastizitätsmodul nicht als Konstante angesehen werden darf. Als Ergebnis wird eine Differentialgleichung zwischen der Spannung u. der Dehnung aufgestellt. Anschaulich wird das mechan. Verh. durch eine elektr. Schaltung aus Widerständen u. Kapazitäten beschrieben, die Viscosität u. Elastizität repräsentieren. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 141. 72—85. 3/7. 1933.)

EISENSCHITZ.

W. H. Wadleigh, *Die Viscosität optischen Glases*. An 6 Glassorten, die für opt. Zwecke dienen, werden Viscositätsmessungen ausgeführt. Die Messungen werden bei

Temp. zwischen 900 u. 1400° in einem Rotationsviscosimeter ausgeführt. Es wird ausführlich über die Eichung des App. u. die an der Messung anzubringenden Korrekturen berichtet. Als Ergebnis der Messungen stellt Vf. Formeln für die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität auf. Bei den Verss. ergeben sich Schwierigkeiten infolge der Flüchtigkeit der Schmelzen (B-Verbb.) u. infolge der Angreifbarkeit des Gefäßmaterials. Vf. erörtert den Einfluß dieser Fehlerquellen u. die Möglichkeiten, sie zu vermeiden. (Bur. Standards J. Res. 11. 65—78. Juli 1933. Washington.) **EISENSCHITZ.**

Vaughan H. Stott, *Die Messung der Viscosität eines geschmolzenen Metalles mittels schwingender Scheibe*. Vf. macht Viscositätsmessungen nach der Methode der schwingenden Scheiben an geschmolzenem Sn bei Temp. zwischen 250 u. 800°. Aus theoret. Überlegungen ergibt sich, daß die Eichung des App. mit Fl. durchgeführt werden soll, deren innere Reibung u. D. nicht all zu verschieden von den Konstanten des zu untersuchenden Materials sind. Bei Sn liegen bereits Viscositätsmessungen nach der Capillarmethode vor, die zur Eichung dienen können. Durch die Messungen des Vf. wird der Temp.-Bereich erweitert, in welchem die innere Reibung von Sn als bekannt angesehen werden darf. Die Temp.-Viscositätskurve hat mindestens bis 6° oberhalb (vermutlich auch bis zum F.) des F. einen stetigen Verlauf. Die Methode des Vf. ist prakt. gut anwendbar; zur Kontrolle ihrer Zuverlässigkeit sollten weitere Messungen an Metallen bekannter Viscosität ausgeführt werden. (Proc. phys. Soc. 45. 530—44. 1/7. 1933. The National Phys. Lab.) **EISENSCHITZ.**

Rudolf Köhler, *Über Strukturviscosität bei verdünnten Amalgamen*. Mittels Capillarverss. werden an Cu-Amalgam (0,3%) u. Ag-Amalgam (0,5 u. 1%) Viscositätsmessungen ausgeführt. Man findet Strukturviscosität u. eine Abnahme der Viscosität mit der Zeit, beides Eigg., die für kolloiddisperse Systeme charakterist. sind. (Kolloid-Z. 64. 200—05. Aug. 1933. Leipzig, Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) **EITZ.**

Jnanendranath Mukherjee, Satyaprasad Roychoudhury und Monomohan Majumdar, *Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Holzkohle*. Anfänglich negativ geladene aktivierte Zuckerkohle wird durch Waschen mit Leitfähigkeitswasser entladen, bevor sie eine positive Ladung annimmt. Die Vff. vergleichen die Adsorption von Säuren u. Alkalien durch negative u. neutrale Zuckerkohle nach der Methode der Indicatortitration, ferner durch die Verminderung der spezif. Leitfähigkeit u. durch konduktometr. Titration. Es zeigt sich, daß nach der Adsorption keine schwachen Anionen u. Kationen mehr in der Fl. vorhanden sind, daß Alkali an neutraler Kohle schwächer als an negativer Kohle, dagegen HCl in beiden Fällen gleich stark adsorbiert wird u. daß die Adsorption von H₂SO₄ an negativer u. neutraler Kohle viel schwächer ist. HCl u. H₂SO₄ haben aber fast die gleiche elektroosmot. Wrkg. auf die negative Kohle; auch NaOH besitzt eine solche Wrkg. (J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemor Vol. 209—223. 1933. Calcutta, Univ., Phys.-chem. Lab.) **ZEISE.**

[russ.] **A. A. Morosow und I. N. Putilowa**, Kolloidchemisches Praktikum. Moskau: Gislegprom 1933. (263 S.) 5 Rbl.

B. Anorganische Chemie.

Roger Dolique und André Grangiens, *Über die zwei Formen der phosphorigen Säure*. Nach der Methode von DUBRISAY (Ann. Chim. [9] 9 [1918]. 25) untersuchen Vff. die Oberflächenspannung von PCl₃-Lsgg. verschiedener Konz. bei 20° durch Best der Tropfenzahl N in einer Lsg. von Stearinsäure in Vaselinöl. Die Oberflächenspannung der Lsgg. nimmt bei Konz. über 2% mit der Zeit zu, bei Konz. von 1,33 u. 1% ab u. erreicht in allen Fällen einen Grenzwert (entsprechend N_∞). Die relative Änderung der Oberflächenspannung ausgedrückt durch N₀/N_∞ ist umso größer, je mehr man sich von einer bestimmten Konz., die zwischen 1,33 u. 2% liegt, entfernt, ebenso verhält sich die Geschwindigkeit der Änderung $d(N/N_0)/dt$ für $t = 0$. Je mehr man sich dieser Konz. nähert, umso langsamer wird das Gleichgewicht erreicht. Diese Ergebnisse lassen sich durch die Existenz zweier Formen der H₃PO₃ erklären, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Aus der pH-Änderung mit der Zeit kann man schließen, daß in den stärker verd. Lsgg. die Form P(OH)₃ vorherrscht, in den weniger verd. Lsgg. die Form OPH(OH)₂. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 618—20. 18/9. 1933.) **R. K. MÜLLER.**

Thomas Gibson Pearson, Percy Lucoek Robinson und Eric Maurice Stoddart, *Das Verhalten von Metallen, insbesondere von Blei und Wismut, in atomarem Wasser-*

stoff und Versuche zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff aus Hydriden. Vff. wiederholen die Verss. von PANETH (C. 1930. II. 2867) über die Dissoziation von Bleitetraäthyl u. bestätigen die damaligen Ergebnisse. In den Dissoziationsprodd. von Metallhydriden in einem H_2 -Strom, der bei niedrigem Druck mit hoher Geschwindigkeit durch ein Entladungsrohr u. ein erhitztes Quarzrohr geschickt wird, ist kein atomarer Wasserstoff nachweisbar. Ferner wird die Bldg. von Wismuthydrid u. die Notwendigkeit der Anwesenheit von Kohlenstoff zur Bldg. von Bleihydrid bestätigt; jedoch müßte letzteres noch sicherer nachgewiesen werden. Atomarer Wasserstoff reagiert aber weder mit Pb, noch mit Bi, dagegen mit Ge, Sn, As, Sb u. Te. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 142. 275—85. 2/10. 1933. Newcastle-on-Tyne, Armstrong College.) ZEISE.

Motoo Watanabe, *Über das Gleichgewicht bei der Reduktion von Kupfer-(I)-chlorid mit Wasserstoff.* (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 423—35. Aug. 1933. — C. 1930. II. 365.) R. K. MÜLLER.

Fusao Ishikawa und Motoo Watanabe, *Über das Gleichgewicht bei der Reduktion von Silberchlorid mit Wasserstoff.* (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 393—406. Aug. 1933. — C. 1930. II. 223.) R. K. MÜLLER.

Motoo Watanabe, *Über das Gleichgewicht bei der Reduktion von Antimontrioxyd mit Kohlenoxyd.* (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 407—13. Aug. 1933. — C. 1930. I. 1449.) R. K. MÜLLER.

Motoo Watanabe, *Über das Gleichgewicht bei der Reduktion von Nickel-(2)-oxyd mit Kohlenoxyd.* (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 436—47. Aug. 1933. — C. 1930. II. 2503.) R. K. MÜLLER.

N. L. Bowen, J. F. Schairer und E. Posnjak, *Das System $CaO-FeO-SiO_2$.* Die Verb. $CaFeSi_2O_6$, Hedenbergit, ist ein wichtiges Mineral der Pyroxongruppe u. bildet selbständig feste Lsgg. mit anderen Gliedern dieser großen Gruppe. Da die hierbei auftretenden Gleichgewichtsbeziehungen sehr verwickelter Natur sind, zugleich aber für den Petrologen äußerst interessant sind, haben Vff. in vorliegender Arbeit die Gleichgewichtsbeziehungen des einfacheren Systems $CaO-Fe-SiO_2$ untersucht. Die Vers.-Mischungen wurden, wie schon in den Unters. über die Systeme $FeO-SiO_2$ (vgl. C. 1932. II. 3046) u. $Ca_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ (vgl. C. 1933. I. 3405) durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von SiO_2 , Fe-II-oxalat bzw. Fe_2O_3 u. $CaCO_3$ im Pt-Tiegel gewonnen u. die Erhitzung dann in einem Eisenschmelztiegel im N_2 -Strom vorgenommen. Es existieren keine Schmelzen, in denen das gesamte Eisen in Ferroform vorliegt; der geringe Fe_2O_3 -Geh., der im Gleichgewicht mit metall. Eisen vorhanden ist, wurde analyt. ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß die geringen Mengen Fe_2O_3 als FeO errechnet werden u. zu dem vorhandenen FeO addiert werden, können die Resultate der therm. Unters. in ternären Diagrammen wiedergegeben werden. Es existieren 3 ternäre Verb.: $CaFeSi_2O_6$ (Hedenbergit), $2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ (Eisenackermanit) u. $CaFeSiO_4$. Nur die letzte Verb., $CaFeSiO_4$, ist bei Temp., bei denen Schmelzen im Gemisch auftreten, stabil. Hedenbergit, $CaFeSi_2O_6$, ist nur unterhalb 965° u. Eisenackermanit, $2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$, unterhalb 775° stabil. Zahlreiche Punkte bei verschiedenen Temp. sind vorhanden, bei denen Gleichgewicht zwischen ternären u. binären Verb. existiert (vgl. Original Tabelle II, S. 210), doch liegt keinem derselben ein Eutektikum zugrunde. Unterhalb 1033° tritt keinerlei Schmelze in dem System $CaO-FeO-SiO_2$ auf. Bei dieser Temp. sind 2 feste Phasen (feste Lsgg.) im Gleichgewicht mit einer Schmelze der Zus. 17% CaO, 46% FeO u. 37% SiO_2 . Ein besonderes Charakteristikum dieses Systems bildet das Auftreten mehrerer Reihen fester Lsgg. Am meisten Bedeutung haben 2 Metasilicat- u. 1 Orthosilicatreihe. Die eine Metasilicatreihe („Wollastonitreihe“) erstreckt sich vom reinen Wollastonit bis zu einer Verb. mit 76% $FeSiO_3$. Die zweite („Hedenbergitreihe“) geht vom $CaFeSi_2O_6$ aus u. erreicht ihr Ende in einer Verb. mit 80% $FeSiO_3$ in fester Lsg. Metasilicate mit einem höheren $FeSiO_3$ -Geh. als 80% werden nicht gebildet. Immer tritt bei höherem $FeSiO_3$ -Geh. dieser Überschuß mit Tridymit unter Fayalitbldg. zusammen, das als neue Phase auftritt. Feste Lsgg. der Hedenbergitreihe sind nur bei niederen Temp. stabil. Zwischen $940-980^\circ$ werden sie in feste Lsgg. der Wollastonitreihe umgewandelt. Die hauptsächlichste Orthosilicatreihe bilden feste Lsgg. von Ca—Fe-Olivinen. Sie geht aus vom Fayalit (Fe_2SiO_4) u. erstreckt sich über die Verb. $CaFeSiO_4$ bis zu einer Verb. mit 59% Ca_2SiO_4 . Feste Lsgg. von Wollastonit u. Ca—Fe-Olivinen treten im Gleichgewicht mit einigen Schmelzen dieses Systems auf. An Hand zahlreicher Diagramme wird der Krystallisationsverlauf bei 1285, 1280, 1272, 1250, 1227, 1220, 1200, 1196, 1160, 1130, 1105, 1097, 1093, 980 u. 700° aufgezeigt. Oberhalb 1285° ist kein Krystall

irgendeiner festen Lösungsreihe existenzfähig. Minimaltemp. für die Existenz in Verb. mit Fl. sind 1272° für Pseudowollastonit (Fl. enthält mehr SiO_2 als dem Metasilicatverhältnis entspricht), 1227° für $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ enthaltende feste Lsgg., 1220° für $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 1193° für Pseudowollastonit, 1160° für feste Lsgg. der Wollastonitreihe (Fl. mit mehr SiO_2 als dem Metasilicatverhältnis entspricht), 1105° für Tridymit. Unterhalb 1093° tritt keinerlei Schmelze mehr auf. 980° ist ein nonvarianter Punkt, bei dem 4 feste Phasen, feste Lsgg. der Wollastonitreihe u. der Hedenbergitreihe, Olivin u. Tridymit im Gleichgewicht sind. Bei 700° ist im Gleichgewicht die Verb. $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ in Gemischen entsprechender Zus. vorhanden. Ein weiterer Beweis für die Existenz der festen Lsgg. bilden die Bestst. der opt. Eigg. der krystallinen Phasen. Es ergibt sich, daß mit anwachsendem Fe-Geh. ein Anwachsen der Brechungsindices eintritt. Röntgenaufnahmen an Pulverpräparaten zeigen eine kontinuierliche Ausweitung der Röntgenlinien mit fortschreitendem Ersatz der Ca^{++} durch Fe^{++} . Auffallend ist, daß im Gegensatz zum weitgehenden Ersatz von Ca^{++} durch Fe^{++} im β -Wollastonit, dies im α -Wollastonit nur in sehr geringem Maße eintritt. Vff. übertragen ihre Befunde auf die Erscheinungen u. Zus. der natürlichen Minerale, wie Wollastonit, Hedenbergit, Larnit, Fayalit, Melilit, Bustamit u. Johannsenit u. diskutieren die Bedeutung der therm. Unters. im Zusammenhang mit dem Problem der Schlacken. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 26. 193—284. Sept. 1933. Carnegie Inst. of Washington, Geophysik. Lab.) E. HOFF.

W. J. Müller und G. Löffler, *Zur Kenntnis der Färbung von gefälltem Cadmiumsulfid.* (Vgl. ULRICH u. ZACHARIASEN, C. 1926. I. 862.) Bei verschiedener Säurekonz. (0—201,34 g H_2SO_4 im l) aus CdSO_4 -Lsg. gefällte CdS-Ndd. weisen die bekannte Farbvertiefung von Gelb bis Orange mit zunehmender Acidität auf, zeigen jedoch in der Röntgenaufnahme alle dasselbe Krystallgitter (kub. mit $a = 5,81$). Die Farbunterschiede scheinen demnach nur durch die Größe der ausgeschiedenen Krystalle bedingt zu sein. (Angew. Chem. 46. 538—39. 19/8. 1933. Wien, T. H., Inst. f. chem. Techn. anorg. Stoffe.) R. K. MÜLLER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Charles Palache, *Krystallographische Bemerkungen über Anapaït, Anigmatit und Eudidymit.* Neue goniometr. Messungen u. Berechnungen an den 3 Mineralien. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 86. 280—91. Sept. 1933. Harvard Univ.) SKALIKS.

Haymo Heritsch, *Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal an der Drau.* (Vgl. C. 1933. II. 1658.) Es werden neue Angaben über folgende Mineralien gemacht: Grüne Hornblende, Epidot-Zoisitgruppe (neuer Beitrag zur GOLDSCHLAG-Tabelle), Magnetkies, Axinit (neue Flächen, neue Analyse), Kalkspat, Granat, Analcim, eine blaue Hornblende, Graphit, Kupferkies, Eisenglanz u. 2 nicht vollständig identifizierte Mineralien. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 86. 253—69. Sept. 1933. Graz.) SKALIKS.

O. H. Erdmannsdörffer, *Über den Buchonit von Poppenhausen in der Rhön.* Die Mineralien des Buchonits, Plagioklas, Alkalifeldspäte, Nephelin, Pyroxen, Hornblende u. Analcim werden beschrieben. Letzterer tritt teils im Innern der Feldspateinsprenglinge, teils in xenomorphen Zwickeln zwischen Feldspat- u. Nephelinkrystallen auf. Er ist ein spätmagmat. Krystallisationsprod. u. verdrängt teilweise ältere Alumosilicate. Nach der chem. Analyse gehört der Buchonit zu den therallit. bis therallitgabbroiden Magmen. Der Mineralbestand ist etwa: Feldspäte 29,4%, Feldspatoide (Nephelin + Analcim) 14,3%, Pyroxen 25,3%, Hornblende 19,5%, Biotit 3,2%, Magnetit 6,4% u. Apatit 2,0%. (S.-B. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. 1933. Nr. 3. 12 Seiten.) ENSZLIN.

F. J. Turner, *Bemerkung über das Vorkommen von Piedmontit in Quarzmoskovitschiefern von Shotover Valley, West-Otago, Neu-Seeland.* Piedmontit wurde hier zum erstenmal in Neu-Seeland. Gesteinen festgestellt. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 416—18. Sept. 1933.) ENSZLIN.

Karl Chudoba und Werner Wisfeld, *Synthetischer Rutil.* Beim Durchleiten eines Gemisches von TiCl_3 u. O_2 im molaren Verhältnis 1:1 durch eine auf 650—750° erhitzte Porzellanröhre erhält man einen Teil des TiCl_3 zu TiO_2 umgesetzt, welches sich in dem Porzellanrohr in farblosen bis schwach gelblichen, diamantglänzenden Rutilkryställchen absetzt. D. 4,24. Trachtbeherrschend sind die Flächen (110) u. (111),

während die Flächen (100) u. (101) stark zurücktreteten. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 323—26. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

C. W. Carstens, *Tridymit als Schlackenmineral*. In einer Kupfererzschlacke mit 35% SiO₂ u. 47% FeO wurden neben deutlich idiomorph entwickelten Fayalitkristallen sternförmige Gebilde von Tridymit, welche fast immer dachziegelartig verzwilligt sind, beobachtet. Die dachziegelartige Zwillingsbildung ist nicht, wie in dem Buch „Mikroskopische Physiographie“ von ROSENBUSCH u. WÜLFING angegeben, charakteristisch für Cristobalit, sondern für Tridymit. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 321—22.)

ENSZLIN.

Walter A. Ru Keyser, *Chrysotilasbest im Bajenovadistrikt, U. S. S. R.* Für den Asbest von Bajenova (nordöstlich von Sverdowsk [Jekaterinenburg]) wird eine Lagerstättenbeschreibung u. Produktionsstatistik gegeben. Die chem. Analyse ergab SiO₂ 39,28, TiO₂ nicht vorhanden, Al₂O₃ 1,75, Fe₂O₃ 0,40, FeO 5,37, MgO 40,05, CaO 1,74 u. H₂O 11,52%. Der Fe-Geh. in ähnlicher Höhe wie beim kanad. Asbest liegt hier im Gegensatz zu diesem hauptsächlich nur in der Oxydulform vor. (Engng. Min. J. 134. 335—39. Aug. 1933.)

SCHUSTERIUS.

H. I. Smith, *Kalientwicklung im südöstlichen Neumexico*. Vf. schildert die histor. Entw. der Entdeckung der amerikan. Kalisalzlager in Neumexico, die geolog. Bedingungen, die bisherigen Abbauergebnisse u. die Verwendung u. gibt einen Vergleich mit den Vork. in Europa. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 52. (Cl. H. Nonmetallic Minerals). 15 Seiten. Juni 1933. Washington.)

R. K. MÜLLER.

A. Pereira Forjaz, *Spektrographische Untersuchungen über die portugiesischen Mineralwässer. Der Germaniumindicator bei Tiefenwässern*. Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger portugiesischer Mineralwässer (Perdras, Salgadas, Caldas de Rainha) werden nach der Methode der letzten Linien aufgenommen u. die verwendete Apparatur u. Aufnahmetechnik beschrieben. Zwischen der Zus. der Wässer, besonders ihrem Ge-Geh. u. ihrer geolog. Geschichte besteht ein Zusammenhang, so daß man aus dem Auftreten der Ge-Linien gewisse Rückschlüsse ziehen kann. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 260—61. Juni 1933.)

DADIEU.

D. Organische Chemie.

Richard Wegler, *Konfigurationspezifische Veresterung sekundärer Alkohole in Gegenwart von Brucin oder Strychnin*. Da rac. Alkohole der homologen Reihe des α -Phenyläthylalkohols bei Ggw. von opt. akt. Alkaloiden durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid stark auswählend verestert werden (vgl. C. 1932. II. 3858), wurde versucht, ob allgemein rac. sekundäre Alkohole bei Ggw. von Brucin durch ein Säurechlorid konfiguratив ausgewählend verestert werden. Begonnen wurde mit der Veresterung der Alkohole mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Brucin; hierbei war die Veresterung nicht allgemein konfigurationspezif., nur in der Reihe des α -Phenyläthylalkohols waren bei allen untersuchten Gliedern die konfiguratив zusammengehörenden (—drehenden) Antipoden rascher verestert worden, so daß in dieser Reihe Konfigurationspezifität herrscht; vgl. die tabellar. Zusammenstellung der Drehwerte im Original. — Wird dagegen in der Reihe des Methyläthylcarbinols der Äthylrest der Reihe nach durch Benzyl-, Cyclohexyl- usw. ersetzt, so wird zwar stets derselbe, aber in bezug auf die vorher beschriebene Reihe entgegengesetzte Antipode rascher verestert. Eine Ausnahme macht hier nur Methyl-*n*-butylcarbinol, das wieder konfiguratив mit der Reihe des α -Phenyläthylalkohols übereinstimmt. — Die Rk. der sekundären Alkohole mit Benzoesäureanhydrid an Stelle von Essigsäureanhydrid bereitet infolge ihrer relativ geringen Rk.-Geschwindigkeiten experimentelle Schwierigkeiten, so daß man zum Benzoylchlorid überging. Die hier bei der Rk. freiwerdende HCl oder das C₆H₅COCl selbst scheinen aber eine racemisierende Wrkg. auf die Alkohole u. ihre Ester auszuüben. Immerhin zeigte sich aber bei allen untersuchten sekundären Alkoholen eine auswählende Veresterung nach derselben Konfiguration; doch war die Drehung des nicht veresterten Alkohols mitunter zu klein, um mit Sicherheit polarisiert werden zu können. Es wurde deshalb versucht, durch Strychnin anstatt Brucin als Katalysator eine höhere Drehung zu erzielen, doch erwies sich die Schwerlöslichkeit des Strychnins in CCl₄ oder CHCl₃ gegenüber dem Brucin für eine einfache Ausführung der Veresterung als hinderlich. — Über die Diskussion der Verss. vgl. die Ausführungen im Original. (Liebigs Ann. Chem. 506. 77—83. 18/9. 1933. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Emil A. Werner, *Die Darstellung von Isopropylbromid aus Isopropylalkohol*. Bei der Umsetzung von wasserfreiem oder $< 10\%$ W. enthaltendem Isopropylalkohol mit KBr u. H_2SO_4 ist die Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ infolge reichlicher Bldg. von Propylen ziemlich gering; bei größerer Verdünnung (z. B. bei Anwendung eines unter dem Namen Avantin käuflichen 88% ig. Isopropylalkohols) erhöht sich die Ausbeute auf Kosten der Propylenbildg. bis auf 71% , obwohl die Verdünnung mit W. der Veresterung nicht günstig ist. Auf ähnliche Weise läßt sich die Ausbeute an *Isobutylbromid* aus Isobutylalkohol von 50% (TABOURY, Bull. Soc. chim. France [4] 9 [1911]. 124) durch Zusatz von 10% W. auf $76,6\%$ erhöhen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 285—86. 8/9. 1933. Dublin, Univ., Trinity Coll.) OSTERTAG.

Peter P. T. Sah, *Reaktion einiger Iminoätherhydrochloride mit Alkoholen*. (Vgl. C. 1928. I. 1846.) Aus Isobutyl- bzw. Isoamylalkohol u. den salzsauren Acetiminomethyl- bzw. -äthyläthern ($+\text{K}_2\text{CO}_3$) wurden vier neue *Orthoessigsäuretriäthylester* erhalten. — Die Kondensation von β -Phenyläthylecyanid mit absol. A. in äth. Lsg., die beim Durchleiten trockenen HCl -Gases eintrat, führte in guter Ausbeute zum *Hydrochlorid des β -Phenylpropioniminoäthyläthers*, das bei Rk. mit überschüssigem absol. A. ($+\text{K}_2\text{CO}_3$) den *Orthohydrozimtsäuretriäthylester* ergab. — Die analog durch Kondensation von Benzonitril mit Alkoholen in guter Ausbeute erhältlichen Phenylformiminoätherhydrochloride dagegen reagieren mit den verschiedensten Alkoholen nicht unter Bldg. der erwarteten Orthobenzoessäuretriäthylester, sondern eines Gemisches von Alkylbenzoat, NH_4Cl u. Benzamid.

Versuche. *Orthoessigsäuremethyldiisobutylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Kp. 205—206°, $d_4^{25} = 0,8592$, $n_D^{25} = 1,4124$. — *Orthoessigsäureäthyldiisobutylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Kp. 208 bis 210°, $d_4^{25} = 0,8572$, $n_D^{25} = 1,4112$. — *Orthoessigsäuremethyldiisomylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_3$. Kp. 219—223°, $d_4^{25} = 0,8646$, $n_D^{25} = 1,4200$. — *Orthoessigsäureäthyldiisomylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Kp. 236—238°, $d_4^{25} = 0,8563$, $n_D^{25} = 1,4188$. Alle vier sind farblose Fl. — *β -Phenylpropioniminoäthylätherhydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONCl}$. Ausbeute 85 bis 90%. Wurde sofort weiterverarbeitet. — *Orthohydrozimtsäuretriäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Farblose Fl. vom Kp. 242°, $d_4^{25} = 1,0375$, $n_D^{25} = 1,4961$. — Die Vers. mit den Phenylformiminoätherhydrochloriden unter Anwendung von Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- u. Isoamylalkohol führten in keinem Falle zu Triäthyl-orthobenzoaten. (J. Chin. Chem. Soc. I. 100—05. Aug. 1933. National Tsing Hua Univ.) PANGRITZ.

Charles R. Fordyce und **John R. Johnson**, *Aliphatische Säuren mit verzweigter Kette*. *Isomyristin-, Isopalmitin- und Isostearinsäure*. Es gibt zwei neuere Methoden, um aliph. Säuren mit langer Kette in einfacher Operation darzustellen: die von ROBINSON (C. 1925. I. 2302. 1926. II. 2553. 1930. II. 33), die *Carbäthoxychloride* mit Na-Derivv. substituierter β -Ketonester zu *Ketosäuren* reagieren läßt u. die von ADAMS (C. 1926. I. 3461 u. folgende Arbeiten), die mit der GRIGNARD-Rk. *Aldehydestere* in *Oxy-säuren* überführt; beiden Verf. schließt sich die Red. der Keto- oder Oxygruppen an. Zur Synthese von Säuren vom Typ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ u. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ haben Vff. die von JOHNSON u. Mitarbeitern (unveröffentlicht) festgestellte Tatsache benutzt, daß Ketone durch Einw. von GRIGNARD-Reagens auf einfache *Säurechloride* entstehen können u. haben z. B. aus *n-Hexyl- u. n-Octylmagnesiumbromid* mit *Sebacinsäurechlorid* die *10-Ketopalmitin-* u. die *10-Ketostearinsäure* erhalten; CLEMMENSEN-Red. lieferte daraus die einfachen Fettsäuren. Entsprechend wurden *Isopalmitin- u. Isostearinsäure* aus *Isohexyl- u. Isooctylmagnesiumbromid* (Darst. vgl. Veress.) mit *Sebacylchlorid* u. durch anschließende Red. erhalten; *Isomyristinsäure* aus *Isobutylmagnesiumbromid* u. *Sebacinsäuremonoäthylesterchlorid* (Ausbeuten besser als mit *Sebacinchlorid*) u. Red. Ihre Synthese nach ADAMS (l. c.) aus *Isoamylmagnesiumbromid* u. *8-Aldehydoctan-carbonsäuremethylester* usw. verlief mit wesentlich geringerer Ausbeute. Die neue Methode erscheint daher ergiebiger; zudem hat sie durch die leichte Zugänglichkeit der zweibas. Säuren mit C_5-C_{10} u. C_{13} einen größeren Umfang.

Versuche. *Sebacylchlorid* aus Sebacinsäure u. SOCl_2 bei 50°, dann Rückfluß. 84% ; Kp. 155—156°. — *Sebacinsäurechloridmonoäthylester*, daraus durch langsame A.-Zugabe unter Rühren, Kp. 158—160°. F. des *Anilids* 60—61°. — *10-Ketopalmitinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, aus *Sebacylchlorid* in Ä. u. *n-Hexylmagnesiumbromid* bei 25 bis 26° unter Rühren, Zersetzen mit Säure bei 0°, Verdampfen des Ä. u. Zugabe von 5% ig. KOH-Lsg., Abfiltrieren vom Ungelösten. Durch fraktioniertes Ansäuern wurde von der Sebacinsäure abgetrennt. Umkrystallisieren aus Essigester: 28% Ausbeute,

F. 75—75,8°; F. des *Semicarbazon*s aus A. 154—155°. Katalyt. Red. in Eg. gab *10-Oxypalmitinsäure*, F. 65—66°, CLEMMENSEN-Red. gab. Palmitinsäure in 63% Ausbeute; F. 61,6—62,2°. — Das in Alkali unl. Nebenprod. wurde aus Ä. umkrystallisiert: F. 85,8 bis 87°; die RAST-Methode führte zum Mol.-Gew. 348, so daß es aus 2 Moll. *Hexylmagnesiumbromid* u. 1 Mol. *Sebacylchlorid* entstanden zu sein scheint; es gab kein *Semicarbazon*. — *10-Ketostearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, entstand entsprechend aus *Sebacylchlorid* u. *n-Octylmagnesiumbromid*: 12% Ausbeute, Umkrystallisieren aus Essigester, F. 82—82,8°, F. des *Semicarbazon*s 121—122°. — *10-Ketoisopalmitinsäure* (*14-Methyl-10-ketopentadecansäure*), $C_{16}H_{30}O_3$: *Isohexylbromid* (aus *Isobutylmagnesiumbromid* u. *Äthylenoxyd*, dann Verestern mit HBr; Kp.₇₃₅ 142—145°) wurde in *Isohexylmagnesiumbromid* übergeführt u. dieses wie oben beschrieben mit *Sebacylchlorid* in Rk. gebracht: 24% Ausbeute. F. (aus Essigester) 68—69°; kein *Semicarbazon*. — CLEMMENSEN-Red. führte zur *Isopalmitinsäure*, die über das Mg-Salz gereinigt wurde; 79% Ausbeute, F. (aus Essigester) 61,8—62,4°. — *10-Ketostearinsäure* (*16-Methyl-10-ketohexadecansäure*), $C_{18}H_{34}O_3$; *Isooctylalkohol*, Kp.₁₅ 90—95° wurde aus *Isohexylmagnesiumbromid* u. *Äthylenoxyd* erhalten u. über das *Bromid* (Kp.₁₀ 65—68°) in *Isooctylmagnesiumbromid* übergeführt u. mit *Sebacylchlorid* in Rk. gebracht; 11% Ausbeute an *10-Ketostearinsäure*, F. (aus Essigsäure) 71,2—72°. — Red. nach CLEMMENSEN gab *Isostearinsäure* (*16-Methylheptadecansäure*): 76%; F. 67,6—68,2°. — *10-Ketoisomyristinsäure* (*12-Methyl-10-ketotridecansäure*), aus *Sebacinäurechloridmonoäthylester* u. *Isobutylmagnesiumbromid* in Ä., Zersetzen mit Säure bei 0°, Hydrolysieren mit alkoh. KOH (Rückfluß) u. Trennen von *Sebacinäure* durch fraktioniertes Ansäuern; 43 bis 47% Ausbeute; F. aus PAE. 54—55°. Nach der Verseifung des rohen Esters wurde etwas alkalischl. Stoff abgetrennt; F. aus A. 43—44°; Mol.-Gew. (RAST) 277; F. des *Semicarbazon*s 193—194°. Es handelt sich wohl um *2,15-Dimethylhexadecan-4,13-dion*, entstanden durch etwas beigemengtes *Sebacylchlorid*. — Aus der Ketosäure wurden nach CLEMMENSEN 60—65% *Isomyristinsäure* (*12-Methyltridecansäure*) gewonnen; F. aus Äthylendichlorid, dann PAE. 50,5—51°. — *9-Oxyisomyristinsäuremethylester*: *Isoamylalkohol*, aus *Isopropylmagnesiumbromid* u. *Äthylenoxyd*, wurde ins *Bromid* verwandelt (Kp.₇₄₅ 119,5—120°). Das *Isoamylmagnesiumbromid*, daraus wurde bei —10° mit *8-Aldehydoctan-carbonsäuremethylester* umgesetzt, dann das Prod. wiederholt fraktioniert; Kp.₁ 146—153°, $n_D^{20} = 1,4470$. CrO_3 -Oxydation in Eg. gab den *Ketonester*, der zur *9-Ketoisomyristinsäure*, F. 58,2—59,5°, hydrolysiert wurde. — Der vorerwähnte *9-Oxyester* wurde nach NOLLER u. ADAMS (C. 1926. I. 3461) zur *Isomyristinsäure* reduziert, die mit A. verestert wurde: 45—50% Ausbeute an *Ester*, Kp.₅ 140—142°, $n_D^{20} = 1,4342$; Hydrolyse gab *Isomyristinsäure*, F. 50—50,5°. Misch-F. mit der Säure aus *10-Ketoisomyristinsäure* ebenso. — *Isomyristylalkohol*, aus dem *Ester* mit Na u. A. 75—80% Ausbeute, Kp.₈ 145—150°, F. 10—11°; $D_{20}^{20} 0,8429$, $n_D^{20} = 1,4598$. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3368—72. Aug. 1933. Ithaka, Cornell-Univ.)

KRÖHNKE.

Milford A. Cowley und H. A. Schuette, *Lävulinsäure*. V. Die *2,4-Linitrophenylhydrazone* gewisser *Alkylester*. (IV. vgl. C. 1933. I. 1763.) Vff. haben die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* von 10 n. Alkyl- u. 3 Isoalkylestern der Lävulinsäure dargestellt, analysiert u. deren FF. bestimmt. — Die sich widersprechenden Literaturangaben über den F. des *2,4-Dinitrophenylhydrazons* der Lävulinsäure selbst — nach ALLEN (C. 1930. II. 2679): 92°; nach PUMMERER, EBERMAYER u. GERLACH (C. 1931. I. 3181): 203° — wurden nachgeprüft; dabei ergab sich die Richtigkeit des letzteren Wertes. — Die Darst. der Hydrazone aus *Ester* u. *Hydrazin* erfolgte in A. mit geringem HCl-Zusatz. Die *Isoamyl*-, *n-Octyl*-, *n-Nonyl*- u. *n-Decyl*deriv. krystallisierten schwer. FF. der *2,4-Dinitrophenylhydrazone* folgender *Ester*: C_2H_5 (F. 141,2°); C_3H_7 (F. 101,0°); $n-C_4H_9$ (F. 63,0°); $n-C_5H_9$ (F. 65,8°); $n-C_6H_{11}$ (F. 84,2°); $n-C_8H_{15}$ (F. 56,6°); $n-C_9H_{17}$ (F. 79,0°); $n-C_9H_{17}$ (F. 44,0°); $n-C_9H_{19}$ (F. 41,4°); $n-C_{10}H_{21}$ (F. 49,6°); *iso-C_3H_7* (F. 90,9°); *iso-C_4H_9* (F. 55,6°); *iso-C_5H_{11}* (F. 50,5°) (Kurvenbild). — Als Lösungsm. für die Darst. des *Lävulinsäure-2,4-dinitrophenylhydrazons* wurde W. gewählt. Dabei ergab sich ein Prod. (Krystalle aus Chlf.) vom F. 206,5°. Bei der Verwendung von A. als Lösungsm. war die Zus. des Endprod. von der Erhitzungszeit des Rk.-Gemisches abhängig; Bei 1 Minute Erhitzungsdauer konnte durch fraktionierte Fällung obiges krystallin. *Hydrazon* (vom F. 202°) abgetrennt werden, es verblieb ein Rest, der bei 175—185° schm. u. nicht näher zu identifizieren war; bei zweimaligem kurzem Erhitzen (während des Rk.-Verlaufes u. nach der Fällung) wurde auf die gleiche Weise ein krystallin. Prod. vom F. 100° (*2,4-Dinitrophenylhydrazon* des *Lävulinsäureäthylesters*) u. wieder obiges

undefinierbare Krystallgemisch erhalten; bei einer Erhitzungsdauer von 20 Minuten bestand die Hauptmenge aus dem erwähnten Äthylesterhydrazon, das krystalline Gemisch schm. bei 98°. — Der F. des obigen Hydrazons (206,5°) stimmt bei Anwendung von 1%ig. HCl als Lösungsm. gut mit dem von PUMMERER u. Mitarbeiter (l. c.) gefundenen überein, die verd. Essigsäure (1:1) benutzten. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3463—66. Aug. 1933. Univ. of Wisconsin.) PANGRITZ.

M. Srinivasan und M. Sreenivasaya, *Dilatometrische Studien der Hydrolyse von Glykokollanhydrid*. Bei der in dem neuen Dilatometer (C. 1932. II. 1311) untersuchten Einw. von 0,1-n. NaOH auf Glykokollanhydrid ergab sich eine Volumenzunahme, die der Zunahme an Dipeptidcarboxyl genau proportional war. (Current Sci. 1. 380—81. Juni 1933. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

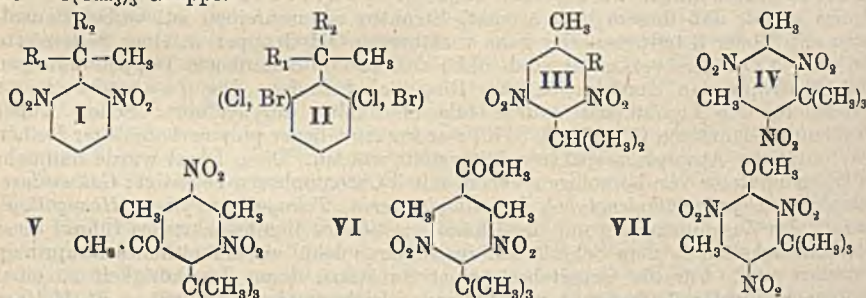
N. Brookens, *Eine neue Bestimmung der Verbrennungswärme des Glykogens*. Untersucht wird Glykogen aus Mytilusmuscheln, das nur 0,36% Asche enthält. Die bisher bestimmten Verbrennungswärmen schwanken zwischen 3769 u. 3843 cal/g. VI. arbeitet mit der Mikrobombe u. erhält für Glykogenhydrat ($C_6H_{10}O_6 \cdot H_2O$) 3768,5 cal/g. Ferner wird die Lösungswärme (in 0,5% NaCl-Lsg.) für das Anhydrid u. das Hydrat bestimmt: pro g Hydrat + 7,3, pro g Anhydrid + 26,5 cal. Verbrennungswärme für 0,9 g Anhydrid 3787,7, für 1 g gel. Hydrat 3761,3 cal. Aus der Hydrolysewärme zu Glucose (10—13 cal/g), der Verbrennungswärme der Glucose folgen 3765 cal. Die Spaltungswärme gel. Glykogen \rightarrow gel. Milchsäure ist 170 cal/g. (Biochem. Z. 260. 446—50. 5/5. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Physiologie.) W. A. ROTH.

Armin Hillmer, *Zur Kenntnis des Lignins*. VI. (V. vgl. C. 1932. I. 3170.) Die Zusammenstellung einer größeren Anzahl aromatischer Substanzen, deren Absorptionsspektren im Ultraviolett in z. T. noch unveröffentlichten Unters. bestimmt worden waren, in sogenannten Ultraviolett-Farbfamilien, innerhalb deren die Extinktionswerte größenordnungsmäßig gleich u. die Verschiebungen der Maxima höchstens wenige $m\mu$ betragen — also z. B. Benzol, Toluol, Äthylbenzol, n-Propylbenzol — gestattet auf Grund des Absorptionsspektrums des Lignins dessen Zuordnung zu bestimmten, vom Brenzcatechin oder beim Buchenäthyllignin vom Pyrogallol abgeleiteten Farbfamilien, woraus sich zunächst qualitativ für die Konst. des Lignins ergibt, daß diesem eine aromatische Struktur zuzuschreiben ist, wobei Benzolkern mit 2 oder 3 teilweise oder ganz verätherten OH-Gruppen u. einer Seitenkette von etwa 3 C-Länge verknüpft sind, ohne daß in der Seitenkette Doppelbindungen oder CO-Gruppen in Konjunktion zum Ring sich befinden. Die quantitative Feststellung der Ligninkonst. wurde folgendermaßen durchgeführt: Schon früher (HERZOG u. HILLMER, C. 1932. I. 3170) war für die Glieder polymerhomologer Reihen Additivität der Absorptionsspektren festgestellt worden. Diese Regel wurde nunmehr an folgender Reihe von homologen Verbb. mit 3 Chromophoren bestätigt: Gallussäuremethylester, Digalloyläthylenglykol, Trigalloylglycerin, Tetragalloylerythrit, Hexagalloylmannit. Im Zusammenhang mit der Charakteristik des Ligninspektrums führen diese Gesetzmäßigkeiten zu dem Schluß, daß im Ligninmolekül ein einheitliches Bauprinzip herrschen muß. Für die Gehaltsbest. einer Substanz, deren Zugehörigkeit zu einer bestimmten Farbfamilie feststeht, wird folgende Gleichung abgeleitet: $x\%_0 = E' \cdot M / 10 \cdot \epsilon$, wo E' der prozentuale Extinktionskoeff., M das Mol.-Gew. (Brutto-Zus. des Grundkörpers des Roggenstroh-Alkalilignins $C_{10}H_{12}O_4$) u. ϵ der Extinktionskoeff. einer beliebigen bekannten, der gleichen Farbfamilie angehörigen Substanz (in diesem Fall Eugenol) ist. Die Auswertung obiger Gleichung gab für X 93%, was unter Anbetracht der Fehlergrenzen der Methode bedeutet, daß das Lignin prakt. als vollständig aus seinen aromatischen Bausteinen aufgebaut betrachtet werden kann. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1600—1607. 11/10. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.) HELLRIEGEL.

H. S. Jais und B. L. Manjunnath, *Über einige Molekülverbindungen*. (Half Yearly-J. Mysore Univ. 6. 13—15. 1932. — C. 1932. I. 1519.) LINDENBAUM.

R. J. W. Le Fèvre, *Volumeneffekte von Alkylgruppen in aromatischen Verbindungen*. I. Einfluß von 2,6-Dinitrierung auf eine Gruppe CR_1R_2Alk . Aus dem Ramanspektrum von I u. II (vgl. DADIEU u. KOHLRAUSCH, C. 1931. II. 3575) ergibt sich für I eine Interferenz zwischen dem Zentral-C-Atom, seinen peripheren H-Atomen u. den O-Atomen der Nitrogruppen, für II zwischen den Methyl-H-Atomen u. den Halogenatomen. Obwohl kein Übereinandergreifen des Methyl-C u. der Nitro-N-Atome (I), oder der Cl- bzw. Br-Atome (II) angedeutet wird, so zeigt dennoch die Spaltung von

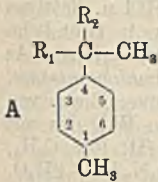
2,2'-Difluor-6,6'-diamino-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyl, daß Verhinderung der freien Drehbarkeit von $CR_1R_2CH_3$ in I u. II möglich ist. Doch konnten für die 3,5-Dinitro-2-substituierten-p-cymole (III; R = OH, O·CO·CH₃, O·CO·C₆H₅, Cl, Br) keine Isomeren beobachtet werden. Nitrierung der Cl- u. Br-Verbb. führte nur zu je einem festen Dinitroprod. (vgl. dagegen FILETI u. CROSA, Gazz. chim. ital. 18 [1888]. 289), in dem das Halogen sehr labil ist (geben die gleiche Piperidinverb.). Die abweichenden Resultate von FILETI u. CROSA sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß das als Ausgangsmaterial dienende 2-Halogenprod. mit der 3-Verb. verunreinigt war. Das gleiche Chlordinitrocymol entstand auch aus Dinitrocarvacrol u. PCl₅. — Wird die freie Drehbarkeit von $-CR_1R_2Alk.$ durch 2 vic. NO₂-Gruppen verhindert, so sollte 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triäthylbenzol in mehreren geometr. isomeren Formen existieren, was jedoch nicht beobachtet wurde. — Künstlicher Handelsmoschus sollte auf die Behinderung der freien Drehbarkeit der tertiären Butylgruppe untersucht werden, doch ließ sich keine der Kern-CH₃-Gruppen im Xylolmoschus (IV) zum Carboxyl oxydieren. Aromat. Aldehyde (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Piperonal, Vanillin) kondensieren sich nicht mit IV, während 2,4,6-Trinitrotoluol in Trinitrostilben übergeht. V wurde von sd. NaOCl-Lsg. nicht angegriffen, gab mit o-Nitrobenzaldehyd kein Indigotin u. wurde von KMnO₄ oder CrO₃ nur wenig verändert. Nach TSCHITSCHIBABIN (C. 1933. I. 1771) hat diese Verb. die Struktur VI, so daß also die resultierende Säure, selbst wenn die freie Drehbarkeit von $-C(CH_3)_3$ aufgehoben wäre, eine Symmetrieebene haben würde. Ambrettemoschus (VII) ließ sich nicht entmethylieren. Sd. Piperidin gibt nur langsam die Piperidinverb., während 2,4,6-Trinitroanisol heftig reagiert. Die Rk-Trägheit von IV, VI u. VII ist überraschend, reagiert doch 2,4,6-Trinitro-m-xylol unter den für IV angegebenen Bedingungen. Die mit IV u. VII versuchten Rkk. hängen von der Verb. der aktivierenden NO₂-Gruppen mit dem Reagens ab (vgl. KENNER, J. chem. Soc. London 105 [1914]. 271 usw.); sind aber alle 6 Stellungen des Benzolrings besetzt, so wird diese Addition verhindert. Das Nichtreagieren von Trinitromesitylen oder 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triäthylbenzol unter den für IV angegebenen Bedingungen steht mit dieser Auffassung in Einklang. Die Desaktivierung ist besonders ausgeprägt, wenn eine der Gruppen sehr groß ist, wie z. B. im künstlichen Moschus die $-C(CH_3)_3$ -Gruppe.



Versuche. Carvacrylmethyläther, durch Behandeln von Carvacrol mit Methylsulfat u. NaOH, Kp.₇₅₇ 215—216°. — Carvacryl-p-nitrobenzoat, C₁₇H₁₇O₃N, Platten aus verd. A., F. 50°. Acetat, Kp.₇₅₈ 242°. — Dinitrocarvacrol, C₁₀H₁₂O₂N₂, aus Leichtpetroleum, F. 121—122°. — 2,4-Dinitrocarvacrylacetat, C₁₂H₁₄O₄N₂; aus Lg., F. 74—75°. — 3,5-Dinitro-2-chlorcymol, F. 109—110°. — 3,5-Dinitro-2-bromcymol, F. 96—97°. — 3,5-Dinitro-2-piperidino-p-cymol, C₁₅H₂₁O₃N₃, durch Erhitzen der Halogennitrocymole mit Piperidin; hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 123—124°. — 2,4,6-Trinitro-1,3-distyrylbenzol, C₂₂H₁₅O₆N₃, aus Benzaldehyd u. 2,4,6-Trinitro-m-xylol in Ggw. von wenig Piperidin. Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 145—146°. — Piperidinverb. des Ambrettemoschus, C₁₈H₂₂O₆N₃, durch 1½-std. Erhitzen von Moschus u. Piperidin auf dem W.-Bad. Gelbe Nadeln aus A. F. 184°. (J. chem. Soc. London 1933. 977—80. Aug. London, Univ.) CORTE.

R. J. W. Le Fèvre, Volumeneffekte von Alkylgruppen in aromatischen Verbindungen. II. Einfluß einer Gruppe $CR_1R_2Alk.$ auf vicinale Substitution. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Ramanspektren von I, II (vgl. vorst. Ref.) u. ähnlichen Verb. sprechen sehr für die Ansicht von KEHRMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 23 [1890]. 130) über den Zusammenhang zwischen Größe eines Substituenten u. seiner dirigierenden Wrkg. So

kann während der Substitution von (A) der Angriff der Reagensmoleküle durch das frei rotierende Radikal $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{CH}_3$ behindert werden; die absol. Zahl der Molekeln, die mit diesen Stellen zusammentreffen, wird kleiner als die derjenigen, die mit den 2- u. 6-Stellungen zusammenstoßen, oder aber, es kann einigen Molekülen gelingen, nach vorheriger Kollision mit den 3- u. 5-C-Atomen zusammenzukommen. Im letzten Fall wird ihre kinet. Energie verkleinert u. reicht nicht immer zur Substitution aus. Die Folge ist Abnahme der o-Substitution (bzgl. $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{CH}_3$). Die o-substituierende Wrkg. nimmt demnach in der Reihe ab: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_4\text{H}_9$ usw. im Widerspruch mit der modernen Elektronentheorie (für diese gilt $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$, usw.). — 1-Methyl-4-äthylbenzol gibt bei Bromierung die 2-Bromverb., 1-Methyl-4-isopropyl-(1-Methyl-3-isopropyl)-benzol bei Sulfurierung, Chlorierung, Bromierung u. Nitrierung nur die 2-Verbb. (6-Verbb.), Isopropylbenzol mehr p-Nitroverb. als n-Propylbenzol, tertiäres Butylbenzol bildet nur die 4-Nitroverb., Isopropylbenzol 14% o-, 86% p-Verb., Äthylbenzol 54% o-, 45% p-Verb., Toluol 58% o-, 37% p-Verb. — Im p-Cymol konkurrieren bei der Substitution Methyl- u. Isopropylgruppe. Nach den Elektronentheorien sollte letztere das alleinstehende Methyl bzgl. der o-Substitution übertreffen. Aus dem Dipolmoment von p-Cymol muß sich ergeben, welche der Alkylgruppen den größeren +J-Effekt besitzt, also seine o-Stellungen mehr aktiviert. Aus verschiedenen Daten ergibt sich $\mu_{\text{p-Cymol}} = 0,1 \cdot 10^{-18}$ el. stat. E., d. h. $\mu = 0$, so daß $\mu_{\text{CH}_3} = \mu_{\text{Isopropyl}}$. p-Cymol sollte also bei Monosubstitution gleiche Mengen 2- u. 3-Verb. geben; es entsteht jedoch ausschließlich die 2-Verb. Wegen der schwierigen Trennung der 2- u. 3-Halogenverbb. wurden die Vers. wiederholt, wobei die Einheitlichkeit der Prodd. folgendermaßen sichergestellt wurde: Nitrierung ergab in jedem Fall ein festes Dinitroprod. Die aus der Bromverb. erhaltene Carbonsäure war von der aus 3-Bromcymol erhaltenen verschieden. Red. von Mononitro-p-cymol gab ein Aminocymol, das in das Chlorid durch die SANDMEYER-Rk. übergeführt wurde. Das Dinitrierungsprod. dieses Chlorids war mit dem durch direkte Chlorierung erhaltenen ident. (Piperidinverb., vgl. auch I. Mitt.). Bei der Nitrierung entstand 2-substituiertes p-Cymol zu 87%, bei der Chlorierung zu 63% u. bei der Bromierung zu 57%. Hieraus folgt, daß Methyl einen größeren o-dirigierenden Einfluß hat, als Isopropyl. Nach der Elektronentheorie allein sollte das entgegen-gesetzte der Fall sein. Unter der Annahme, daß die Nitrierungsgeschwindigkeiten von Toluol, Äthylbenzol u. Isopropylbenzol ungefähr gleich groß sind (die Dipolmomente machen dies wahrscheinlich), können aus den früher angeführten Zahlen die Nitrierungsergebnisse von 1-Methyl-4-isopropylbenzol berechnet werden. Es würde sich demnach die 2-Verb. zu 91%, u. die 3-Nitroverb. zu 9% bilden (für p-Äthyltoluol ergibt sich 57% o-ständig zur CH_3 -Gruppe u. 43% o-ständig zur C_2H_5 -Gruppe).

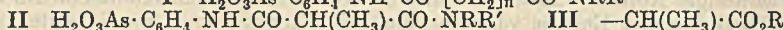
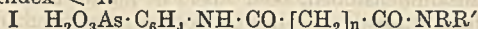


Versuche. Chlorierung von p-Cymol gab ein Prod., Kp.₇₆₁ 213—214°. — 3-Bromcymol, aus mit PBr_3 behandeltem Br_2 u. Thymol, Kp.₇₆₁ 234—235°. — p-Cymol-2-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus 2-Bromcymol über die Mg-Verb.; aus verd. A., F. 70°. — p-Cymol-3-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, analog vorigem; Nadeln aus viel W., F. 82—83°. — Mononitrierung von p-Cymol: Eine Mischung von HNO_3 u. H_2SO_4 wurde im Verlauf von 3 Stdn. zu p-Cymol in H_2SO_4 u. Essigsäure bei -3° gegeben. Nebenbei entstand eine Verb., deren 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 252—253° schmolz (Misch-F. mit p-Methylacetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon, 259—260°). Nach Entfernung dieser Verb. hinterblieb die Mononitroverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$, als gelbes Öl, Kp.₂₁ 149—150°. Mit HNO_3 (D. 1,5) bei -15° entsteht ein Dinitro-p-cymol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 53—54°. — 2-Aminocymol, aus 2-Nitrocymol mit aktiviertem Fe-Pulver in W. auf dem Dampfbad, Kp.₇₆₁ 233—234°. — 2-Chlor-p-cymol, aus vorigem Amin über die Diazoverb. — 2-Aminocymolhydrochlorid, weiße Platten aus verd. HCl , F. 210—212°; 2-Acetamidocymol, aus verd. A., F. 70—71°; Azo- β -naphtholverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, scharlachrote Platten aus verd. Essigsäure, F. 131—132°. — Diazotierung u. Verkochen von 2-Aminocymolsulfat in wss. Lsg. lieferte Carvacrol; p-Nitrobenzozal, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus verd. A., F. 50° (J. chem. Soc. London 1933. 980—84. Aug. London, Univ.)

CORTE.

Gilbert T. Morgan and Eric Walton, Neue Derivate der p-Arsanilsäure. V. p-Arsonemethylmalonansäure und verwandte Verbindungen. (IV. vgl. C. 1933. I. 1934.) Bei Verb. vom Typ I hat sich bisher bei zunehmender Länge der Kette noch keine Abnahme der trypanociden Wrkg. gezeigt. Vff. untersuchen nunmehr die von der Methylmalonansäure abgeleiteten Verb. vom Typ II. Diese Amide wurden aus den

durch Kondensation von Atoxyl mit α -Carbäthoxy- u. α -Carbomethoxypropionylchlorid erhaltenen Estern III dargestellt. Das Anilid II ist unwirksam, Amid, Methylamid u. Äthylamid wirken trypanocid, die therapeut. Indices betragen $> 2,8$ — 10 u. $3,3$; beim Propylamid ist der Index < 1 .



Versuche. *Methylmalonsäurediäthylester*, durch Kondensation von α -Brompropionsäure mit NaCN, Auflösen der entstandenen α -Cyanpropionsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (Kp.₁₅ 142—145°), in A. u. konz. H_2SO_4 u. Sättigen mit HCl-Gas bei 0°. Kp. 192—198°. *Methylmalonsäuredimethylester*, Kp. 172—176°. Aus den Estern durch Halbverseifung *Methylmalonsäuremonoäthylester* (Kp.₁₆ 139°) u. -*monomethylester*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (Kp.₁₆ 131°); aus diesen mit SOCl_2 α -Carbäthoxypropionylchlorid (Kp.₁₆ 82°) u. α -Carbomethoxypropionylchlorid, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ (Kp.₁₆ 73°). — *p*-Arsonomethylmalonanilsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NAs}$ (III), aus Atoxyl u. α -Carbäthoxypropionylchlorid in 1-n. NaOH. Blättchen aus W. $\text{NaC}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NAs}$, Blättchen aus W. $\text{pH} = 6,0$. — *p*-Arsonomethylmalonanilsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NAs}$, analog aus dem Carbomethoxychlorid. Nadeln aus W. $\text{NaC}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NAs} + \text{H}_2\text{O}$, körniger Nd. aus verd. A.; $\text{pH} = 8$. — *Methylmalonanilsäureamid-p*-arsonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ (II, R u. R' = H), aus dem Äthylester III u. konz. wss. NH_3 bei 70°. Prismen aus W. $\text{NaC}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + \text{H}_2\text{O}$, undeutliche Krystalle aus verd. A. $\text{pH} = 7,0$ — $7,5$. — *Methylmalonanilsäuremethylester-p*-arsonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ (II, R = CH_3 , R' = H), aus dem Äthylester u. wss. Methylamin bei Zimmer-temp. Prismen aus W. $\text{NaC}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, $\text{pH} = 6,0$. — *Methylmalonanilsäureäthylamid-p*-arsonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, analog mit Äthylamin bei 0°. Tafeln aus W. $\text{NaC}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 7,0$ — $7,5$. — *Methylmalonanilsäurepropylamid-p*-arsonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, Nadeln aus W. $\text{NaC}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + \text{H}_2\text{O}$, Blättchen aus verd. A., $\text{pH} = 9,5$. — *p*-Dichlorarsinomethylmalonanilsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}_2\text{As}$, aus dem Äthylester III durch kurzes Kochen mit 6-n. NaOH, Ansäuern mit konz. HCl u. Sättigen mit SO_2 bei Ggw. von J bei 0°. Prismen aus Bzl., F. 158—160° (Zers.). Gibt beim Auflösen in NaHCO_3 -Lsg. u. Ansäuern *Methylmalonanilsäure-p*-arsenoxyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAs}$ (fast unl. in W. u. A.), das mit sehr verd. H_2O_2 *p*-Arsonomethylmalonanilsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NAs}$ (II. in W. u. A.) liefert. Das Dichlorid gibt bei sukzessiver Einw. von SOCl_2 u. Anilin *Methylmalonanilid-p*-arsenoxyd, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ (unl. in W.), das mit H_2O_2 in NaHCO_3 -Lsg. *Methylmalonanilid-p*-arsonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ (II, R = C_6H_5 , R' = H) liefert. Mikrokristalline Blättchen aus W. $\text{NaC}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 9,0$. — *Methylmalonanilid-p,p'*-diarsonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{As}_2$, aus Atoxyl u. Methylmalonsäuredichlorid in alk. Lsg. Mikrokristallin. (J. chem. Soc. London 1933. 1064—67. Aug. Teddington [Middlesex], Chem. Res. Lab.)

OSTERTAG.

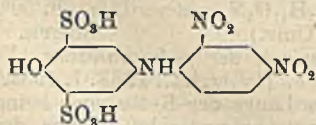
Malcolm F. Dull und J. H. Simons, *Die thermische Zersetzung von Bleitetraphenyl*. Vff. fanden, daß $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ auch ohne Ni als Katalysator u. in Abwesenheit von H, (vgl. ZARTMAN u. ADKINS, C 1932. II. 2817) bei 252° quant. *Diphenyl* liefert. Bei höheren Temp. bilden sich daneben *Benzol* u. *p*-*Diphenylbenzol*. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4328—29. Okt. 1933. Chicago, Illinois, De Paul Univ.)

BERSIN.

A. Contardi und B. Ciocca, *Über die Einwirkung von Kupfer auf einige aromatische Acetoxymercuridivate*. Vff. geben eine gute Methode an zur Herst. von *Diphenylquecksilberverbb.*, ausgehend von den entsprechenden *Acetoxymercurid*verbb. in Toluol oder Bzl. in Ggw. von Kupfer. *Acetoxymercuridbenzol* wird zusammen mit feinstem Cu-Pulver in Toluol oder trockenem Bzl. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In Bzl. ist die Rk. in 24 Stdn., in Toluol in 6 Stdn. beendet. Das entstandene *Diphenylquecksilber* schm. bei 125°. — Analog entsteht *Bis*-[*p*-diäthylaminophenyl]-quecksilber, wenn *p*-Acetoxymercuridäthylanilin mit feinem Cu-Pulver 5 Stdn. in reinem Toluol erhitzt wird. F. 160°. (Ann. Chim. applicata 23. 362—66. Juli 1933. Mailand, Landwirtschaft. Hochsch.)

FIEDLER.

I. M. Kogan, A. S. Woronow und A. S. Ljubiteleva, *Kondensation des Dinitrochlorbenzols mit 4-Aminophenol-2,6-disulfosäure*. Das bei der Darst. von Vulkanisationsbeschleunigern als Abfallprod. erhaltliche *Mono-Na-Salz* der *4-Aminophenol-2,6-disulfosäure* (vgl. D. R. PP. 65 236, 210 702) konnte sowohl in alkoh. als auch in wss. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat mit *Dinitrochlorbenzol* zu einem gelben unechten Nitrofarbstoff nebenstehender Konstitution kondensiert werden. *Di-Na-Salz*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Na}_2$. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-



krassotschnaja Promyschlennost] 3. 153—54. Mai 1933. Mendelejew-Inst. f. chem. Technologie.) BERSIN.

Karl Lauer, *Das Quecksilber als Sulfurierungskatalysator*. Unters. über die Sulfurierung des Anthrachinons sprechen dafür, daß Hg u. dessen Salze, vor allem das wirksame HgSO_4 , sich nur langsam u. in beschränktem Maße in H_2SO_4 u. Oleum lösen, daß HgSO_4 sich verhältnismäßig langsam mit der organ. Komponente zur Zwischenstufe der Sulfurierung umsetzt, daß in Ggw. wasserhaltiger H_2SO_4 die Hg-haltige Zwischenverb. sich scheinbar nicht bildet bzw. nicht beständig ist, daß die unter dem Einfluß des Hg stehende abnormale Sulfurierung immer in Konkurrenz mit der n. steht. Hiernach muß Hg zunächst in der H_2SO_4 , die wasserfrei, also wenigstens Monohydrat sein muß, gel. werden, u. dann genügend lange mit der organ. Komponente unter Bedingungen, bei denen n. Sulfurierung nicht erfolgt, behandelt werden. Bei richtiger Vers.-Anordnung ist in allen Fällen eine deutliche Wrkg. des Hg festzustellen, u. die o-p-dirigierende Wrkg. macht sich bei substituierten Bzll. bemerkbar. So stieg bei der Sulfurierung von *Nitrobenzol* die Ausbeute an p-Verb. von 3 auf 25%; bei der *Benzoessäure* von 14 auf 26% (neben 5% o-Verb.) u. bei der *Benzoelsulfosäure* von 5 auf 31%. Für eine Hg-organ. Zwischenverb. bei der Sulfurierung in Ggw. von Hg spricht ferner, daß die Hg-Chloridverb. des *Toluols* oder *Phenols* beim Eintragen in Monohydrat die entsprechenden Sulfosäuren geben, während mit wasserhaltiger H_2SO_4 die isomeren Verb. entstehen, die sich auch bei n. Sulfurierung bilden, was nur möglich ist, wenn sich die Hg-Verb. ohne gleichzeitige Umwandlung in die Sulfosäure zers. hat, u. hierauf das substituierte Bzl. n. sulfuriert wird. Hierdurch ist nach Vf. die Bldg. einer Hg-Verb. bei der α -Sulfurierung des Anthrachinons ebenfalls bewiesen. Auch Hg-Chloridverb. des *Nitrobenzols* u. der *Benzoessäure* zeigten Unterschiede im Verb. gegen Oleum bzw. wasserhaltige H_2SO_4 . Um die dirigierende Wrkg. des Hg auch bei positiv substituierten Bzll. sichtbar zu machen, wurden *o-Xylol*, *o-Dichlorbenzol* u. *o-Dibrombenzol*, die mit Oleum als einziges Rk.-Prod. die 4-Sulfosäure geben, in Ggw. von Hg sulfuriert; es entstand in allen Fällen ein Gemisch von 4- u. 3-Sulfosäure. Es folgt also, daß die dirigierende Wrkg. des Hg eine allgemeine ist, die auf der Bldg. Hg-organ. Zwischenverb. beruht, die von wasserhaltiger H_2SO_4 unter Rückbldg. des Ausgangsmaterials, von wasserfreier unter Bldg. der Sulfosäuren zers. werden. Zur Klärung der Unstimmigkeiten bei der Sulfurierung von Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Hg, bei der Vf. größere Mengen 3,5-Disulfosäure nachweisen konnte entgegen D. R. P. 500914, wurde die Weitersulfurierung von 3- u. 4-Sulfosäure untersucht. Die 3-*Sulfophthalsäure* wird mit u. ohne Hg leicht zur 3,5-Disulfosäure weiter sulfuriert, während sich das 4-*Sulfophthalsäureanhydrid* nicht weitersulfurieren läßt. Es muß also aus Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Hg zunächst die 3-Sulfosäure entstehen, in der die 5-Stellung durch die beiden m-ständigen, positiven Substituenten so stark aktiviert ist, daß sofort Weitersulfurierung durch überschüssiges SO_3 erfolgt. Daß nach dem D. R. P. 500914 beträchtliche Mengen 4-Sulfophthalsäure entstehen, liegt daran, daß bei der dort angegebenen Arbeitsweise nicht genügend HgSO_4 gel. ist, bzw. nicht genügend Zeit zur Umsetzung hat.

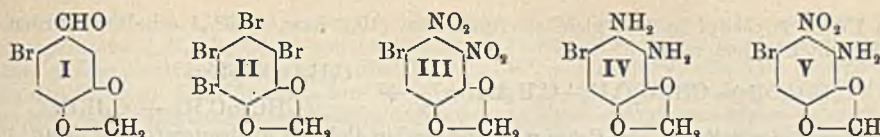
Versuche. Die Hg-Cl-Verb. des *o-Phenols* lieferte beim Behandeln mit H_2SO_4 (von 92%/o 38%/o o-Sulfosäure u. 62%/o p-Sulfosäure (mit H_2SO_4 + 3%/o SO_3 , 93%/o o- u. 7%/o p-Verb.); des *p-Phenol*, 41%/o o-Verb. u. 59%/o p-Verb. (mit 3%/o SO_3 , 6%/o o- u. 94%/o p-Verb.); des *p-Toluol*, 29%/o o- u. 71%/o p-Verb. (mit 3%/o SO_3 , 5%/o o- u. 95%/o p-Verb.); des *o-Nitrobenzol*, 5%/o p- u. 95%/o m-Verb. (mit 20%/o SO_3 , 94%/o o- u. 6%/o m-Verb.); der *o-Benzoessäure*, 8%/o p- u. 92%/o m-Verb. (mit 10%/o SO_3 , 97%/o o- u. 3%/o m-Verb.). — *o-Xylol-3-sulfosäure*, aus *o-Xylol* u. SO_3 -haltiger H_2SO_4 in Ggw. von Hg, Trennung von der 4-Sulfosäure über die Ba-Salze; *Amid*, F. 165°, *Chlorid*, F. 46°, *Na-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{SNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$. — *1,2-Dimethylbenzol-4-sulfosäurechlorid*, F. 50—51°, *Amid*, F. 144°. Ohne Hg entstand 100%/o 4-Sulfosäure, in Ggw. von 2%/o Hg 92%/o 4- u. 8%/o 3-Verb.; in Ggw. von 10%/o Hg 78%/o 4- u. 22%/o 3-Verb. — *1,2-Dichlorbenzol-3-sulfosäure*, analog vorigem, *Na-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{SNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist in W. leichter l. als das der 4-Sulfosäure, gibt beim Schmelzen mit NaOH neben Pyrogallol *Brenzcatechin-3-sulfosäure* (F. 43°). Ohne Hg entsteht zu 100%/o 4-Sulfosäure; in Ggw. von 2%/o Hg 84%/o 4- u. 16%/o 3-Verb.; mit 10%/o Hg, 74%/o 4- u. 26%/o 3-Verb. — *1,2-Dibrombenzol-3-sulfosäure*, Darst. analog voriger Verb.; *Chlorid*, F. 31—32°, *Amid*, F. 165°, *Na-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_2\text{SNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ist in W. leichter l. als das der 4-Sulfosäure, Alkalischmelze gibt *Brenzcatechin-3-sulfosäure*. — *1,2-Dibrombenzol-4-sulfosäurechlorid*, F. 33—34°, *Amid*, F. 174°, Einw. von Cl_2 auf die Säure gibt *1,2-Dibrom-3-chlorbenzol*. Sulfurierung von

o-Dibrombenzol ohne Hg lieferte 100% 4-Sulfosäure, in Ggw. von 10% Hg, 76% 4- u. 24% 3-Verb. — 3,5-Disulphophthalsäure, aus Phthalsäureanhydrid in Ggw. von HgSO₄ mit SO₃-haltiger H₂SO₄, Trennung von der 4-Sulphophthalsäure über die Ba-Salze, Ausbeute ca. 46% 4-Verb. u. 50% 3,5-Verb. -Sulfurierung von Phthalsäure ohne Hg-Zusatz gab 100% 4-Verb., in Ggw. von 5% Hg 50% 4- u. 50% 3-Verb. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 81—91. 19/8. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) CORTE.

Gunther Lock, Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden. I. Mitt. Polychlorbenzaldehyde. Die Chloralspaltung durch Alkalien unter Bldg. von Ameisensäure zeigen nicht nur Stoffe vom Typ des Chlorals, der Bromacetaldehyddisulfonsäure, des Triphenylacetaldehyds u. des Propionaldehyds, also solche mit tertiärem C-Atom neben der Aldehydgruppe, sondern auch manche mit sekundärem C-Atom, wie die Acetaldehyddisulfonsäure (SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 2189; Liebigs Ann. Chem. 303 [1898]. 114) u. der *ms*-Fluorenaldehyd (WISLICENUS u. RUSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 2719). — Es gibt, wie Vf. fand, nun auch in der arom. Reihe Fälle eines glatten Ersatzes der CHO-Gruppe durch H unter Abspaltung von Ameisensäure. Die Rk. ist abhängig von der Stellung u. wahrscheinlich auch von der Art der neben der Formylgruppe anwesenden Gruppen; unsubstituierter Benzaldehyd u. seine Monosubstitutionsprodd. zeigen sie nicht, von den untersuchten Dichlorderiv. aber der 2,6-Dichlorbenzaldehyd, ferner 2,3,6-Trichlor- u. 2,4,6-Trichlor- sowie Pentachlorbenzaldehyd, die also mit Alkalien (KOH oder NaOH) neben Ameisensäure die entsprechenden Chlorbenzole gaben: von den 3 untersuchten 3-Oxydichlorbenzaldehyden zeigte nur das 2,6-Chlorderiv. die „Chloral“-spaltung. Ihr Zustandekommen erscheint demnach bedingt durch die beiderseitige o-Substitution zur Formylgruppe, dadurch erinnert die Rk. an die „ster. Hinderung“. — Nebenprodd. wurden nicht isoliert, so daß es sich nicht um die Beeinflussung eines Gleichgewichtes durch die Substituenten handelt.

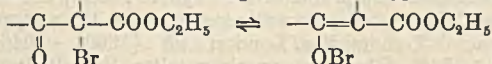
Versuche. 2,6-Dichlorbenzaldehyd (F. 70°) wurde mit 50%_{ig}. KOH im N₂-Strom unter gelegentlichem Schütteln 5 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt, danach mit W. verd., ausgeäthert u. dest.: 84% der Theorie an *m*-Dichlorbenzol, Kp.₇₄₄ 170° (korr.); F. — 24°. Die alkal. Lsg., mit H₃PO₄ angesäuert, gab durch W.-Dampfdest. 99% an Ameisensäure, die nach der Sublimatmethode (J. prakt. Chem. [2] 80 [1909]. 368; 83 [1911]. 323) bestimmt wurde. Vers., die gleiche Spaltung mit konz. Sodalsg. oder alkoh. NH₃-Lsg. oder Anilin zu bewirken, verliefen negativ. 2,5-Dichlorbenzaldehyd wurde durch 50%_{ig}. KOH in 2 Stdn. bei 100° zu 90% 2,5-Dichlorbenzylalkohol u. zu 84% 2,5-Dichlorbenzoesäure disproportioniert. — Die Spaltung des 2,3,6-Trichlorbenzaldehyds mit KOH gab bei obiger Arbeitsweise 88% der Theorie an 1,2,4-Trichlorbenzol vom Kp.₁₁₃ 211° (korr.) u. dem F. 16—17° neben ca. 92% Ameisensäure. — 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd wurde aus *symm.* Trichlortoluol über das entsprechende Benzalchlorid erhalten, das Trichlortoluol (F. 34°) aus 2,4,6-Trichlor-3-toluidin durch Diazotieren usw. Chlorierung u. Vakuumdest. führte zum unbekanntem 2,4,6-Trichlorbenzalchlorid, C₇H₃Cl₅, Kp.₁₅ 158°, F. (aus Methylalkohol) = 27°. Verseifung mit SO₃-haltiger Schwefelsäure gab den 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd (F. 58—59°), dessen KOH- oder NaOH-Spaltung (wie sonst, zum Schluß Sublimieren bei 100—140°, 15 mm) zum *symm.* Trichlorbenzol (F. 63,5°) führte, neben 85% der Theorie an Ameisensäure. Pentachlorbenzaldehyd: Pentachlortoluol wurde in 2 bis 3 Stdn. bei 210—230° glatt chloriert, das Pentachlorbenzalchlorid (Kp.₁₃ 199°, korr.; Umkrystallisieren aus Bzl.-Lg.) bei 100° in 6—8 Stdn. mit konz. H₂SO₄ verseift zum Pentachlorbenzaldehyd, F. (aus Bzl.-Lg.) 202,5° (korr.). — Spaltung mit 50%_{ig}. KOH wie sonst gab 88% der Theorie an Pentachlorbenzol, F. aus A. 86° (unscharf); nach Vakuumsublimation (150°, 15 mm) F. 87°. Ausbeute an Ameisensäure 91% der Theorie. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1527—33. 11/10. 1933. Wien, Techn. Hochsch.) KRÖHNKE.

L. Chas. Raiford und Fred W. Oberst, Das Verhalten von Piperonalderivaten bei der Bromierung und Nitrierung. Weder die Bromierung, noch die Nitrierung von 6-Brompiperonal (I) ließ sich ohne Abspaltung der CHO-Gruppe durchführen. Mit Br₂ + AlBr₃ bei 100° gab I in Ggw. von Na-Acetat II; in Abwesenheit von Na-Acetat tritt Spaltung durch HBr zu Tetrabromenzatechin ein. Die Bisulfitverb. von I liefert ebenso wie das Diacetal bei der Bromierung II. — Die Red. der von JONES u. ROBINSON (C. 1918. I. 1019) in ihrer Konst. aufgeklärten Verb. III mit Fe(OH)₂ gab das Diamin IV, während die Einw. von Ammonsulfid auf III zu V führte. — Die Nitrierung des Diacetats oder Ozims von I mit rauchender HNO₃ bei 0° gab III; dagegen bildete sich bei der Nitrierung des Diacetats von I nach dem Verf. von PARIJS (C. 1930. I. 1779) 3,4-Dioxy-6-bromnitrobenzol.

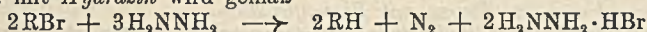


Versuche. *Tetrabrombrenzcatechinmethylenäther*, $C_7H_2O_2Br_4$ (II), F. 208—209°. — *Tetrabrombrenzcatechin*, $C_6H_2O_2Br_4$, F. 190—191°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{20}H_{10}O_4Br_2$, F. 197—198°. — *3-Amino-4-nitro-5-brombrenzcatechinmethylenäther*, $C_7H_5O_4N_2Br$ (V), F. 109—110°. Explodiert beim Erhitzen über den F. *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_9O_6N_2Br$, F. 146—147°. Lichtempfindlich. *Monoacetylderiv.*, $C_9H_7O_5N_2Br$, F. 192—193°. — *3,4-Diamino-5-brombrenzcatechinmethylenäther*, $C_7H_5O_2N_2Br$ (IV), F. 89—90° (Zers.). *Dibenzoylderiv.*, $C_{21}H_{15}O_4N_2Br$, F. 255—256°. *Tetraacetylderiv.*, $C_{15}H_{15}O_8N_2Br$, F. 133 bis 134°. — *3,4-Diaminobrenzcatechinmethylenäther*, $C_7H_5O_2N_2$. Aus III mit konz. HCl in A., F. 100—101°. — *3,4-Dioxy-6-bromnitrobenzol*, $C_6H_3O_4NBr$, F. 162—163°. *Diacetylderiv.*, $C_{10}H_8O_6NBr$, F. 117—118°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4288—92. Okt. 1933. State Univ. of Iowa.)

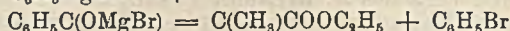
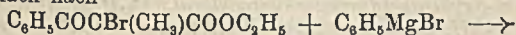
B. W. Howk und S. M. Mc Elvain, *Die Struktur der α -Benzoyl- α -bromester*. In einer früheren Arbeit (C. 1932. I. 2180) kamen Vff. zu dem Schluß, daß bei *Benzoyl-bromessigester*, *α -Benzoyl- α -brompropionester* u. *Phenylbenzoylbromessigester* ein Gleichgewicht der gewöhnlichen C—Br-Bindung mit einer *Hypobromitstruktur* gemäß



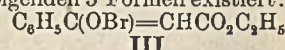
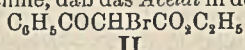
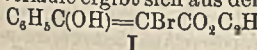
vorliegt. Vff. bringen nun neue Bestätigungen für diese Ansicht. Mit *KJ* setzen sich die beiden ersterwähnten Bromester zu *Jodestern* um; die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich durch Best. des unumgesetzten *KJ* in bestimmten Zeitabständen feststellen. — Bei der Rk. mit *Hydrazin* wird gemäß



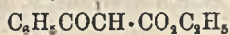
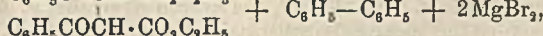
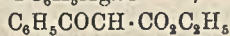
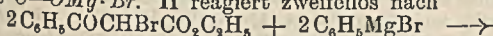
(MAC BETH u. GRAHAM, J. chem. Soc. London 121 [1922]. 1115) *Stickstoff* entwickelt, dessen volumetr. Best. die Rk.-Geschwindigkeit zu verfolgen erlaubt. Die erhaltenen Resultate werden durch Kurven graph. veranschaulicht. Mit *KJ* ist die Sofort-Rk. im Falle des *Acetats* (65%) u. des *Propionats* (20%) in A. bei 1° beträchtlich groß. Aber erst nach 24 Stdn. ist der Umsatz beendet. Er besteht unter den angewandten Bedingungen nur im Ersatz des Br durch J. Doch folgt aus der Umsatzkurve des Propionats (1/Konz. [= reziproke KJ-Konz.]: Zeit), daß die Rk. nicht einfach bimolekular ist, woraus geschlossen wird, daß nicht nur eine C—Br-Bindung reagiert. Die Größe der Sofort-Rk. beim Umsatz mit *Hydrazin* ist der bei der KJ-Rk. annähernd in beiden Fällen (*Acetat* u. *Propionat*) gleich. Beim *Acetat* kommt die Rk. über 65% Umsatz nicht hinaus, da das übrige N_2H_4 an anderen Stellen des Moleküls verbraucht wird, dasselbe gilt vom *Propionat*, bei dem der Umsatz aber langsamer geht u. bei 85% stehen bleibt. Wegen dieser Nebenkk. ist das *Hydrazin* kein sehr geeignetes Reagens zur Unters. derartiger Bromverb. — Weiter wurde dann der Umsatz mit *Phenylmagnesiumbromid* untersucht. Beim *Benzoylbrompropionsäureäthylester* verlief die Rk. einfach nach



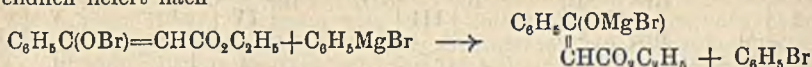
85% *Mg-Enolat* des *α -Benzoylpropionesters* u. 81% *Brombenzol* wurden isoliert. Als im angewandten Ä. 1. Prodd. wurden bei der komplizierten Rk. des *Benzoylbromessigesters* isoliert *Bzl.*, *Brombenzol* u. *Diphenyl*, als Ä.-unl. Prodd. dagegen *Ausgangsester*, *Benzoyl-essigester* u. *α,α' -Dibenzoylbernsteinsäureäthylester*. Eine leichte Erklärung dieser Rk.-verläufe ergibt sich aus der Annahme, daß das *Acetat* in den folgenden 3 Formen existiert:



I reagiert mit der GRIGNARD-Verb. zu *Bzl.*, dessen Rest aus der Rk. des *Phenyl-Mg-Bromids* mit der *Enolform* des *Dibenzoylbernsteinsäureesters* (IV) stammt, u. zum *Enolat* mit C—OMg·Br. II reagiert zweifellos nach



da IV u. *Diphenyl* in fast gleichen Ausbeuten (10,8 bzw. 11,3%) erhalten wurden. III endlich liefert nach



das *Enolat des enbromierten Esters* u. *Brombenzol* in gleichen Ausbeuten (56,5 u. 56,0%). Zudem entspricht hier die Ausbeute recht nahe denen bei der Sofort-Rk. des *Acetats* mit *KJ* u. mit N_2H_4 . Das kann bei der großen Verschiedenheit der Reagenzien nicht zufällig sein. — Auch die Werte der Mol.-Refr. bestätigen das Vorhandensein der *Hypobromitform*. Aus den Atomrefraktionen wurde für I berechnet $M_D = 59,87$, für II $M_D = 58,82$ u. für III $M_D = 59,99$; gefunden wurde $M_D = 61,24$. Eine solche Exaltation ist charakterist. für eine Doppelbindung neben einer Phenylgruppe, wie sie bei I u. III vorliegt. Da aber auch im Falle des *Benzoylbrompropionats*, bei dem eine der Enolform I entsprechende Form nicht möglich ist, der gefundene Wert $M_D = 65,55$ höher liegt als der für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($M_D = 63,45$) u. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OBr})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($M_D = 64,62$) berechnete, u. da ferner *Benzoyldimethyllessigester* mit $M_D = 60,80$ fast die berechnete Mol.-Refr. 60,30 zeigt, so kann die Exaltation nicht der *Ketostruktur*, sondern nur der *Hypobromitstruktur* zugeschrieben werden. — Die Arbeit bringt ferner eine kurze Übersicht über die einschlägige Literatur.

Versuche. *Benzoylbromessigsäureäthylester*, Kp., 139–140°, D_{20}^{20} 1,4067, $n_D^{20} = 1,5470$. *α-Benzoyl-α-brompropionsäureäthylester*, Kp., 144–145°, D_{20}^{20} 1,3476, $n_D^{20} = 1,5340$. *Benzoyldimethyllessigsäureäthylester*, aus *α-Benzoylpropionsäureäthylester* mit Methyljodid nach J. chem. Soc. London **95** [1909]. 2046. Kp., 109–110°, D_{20}^{20} 1,0719, $n_D^{20} = 1,5046$. Über die experimentellen Einzelheiten der Umsetzungen der bromierten Ester mit *KJ*, N_2H_4 u. *Phenylmagnesiumbromid* vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3372–80. Aug. 1933. Madison, Univ. of Wisconsin.) KRÖHNKE.

E. Fourneau und J. Matti, Lokalanästhetica. Ester von Aminoalkoholen mit der Salicylsäure und anderen Säuren mit Phenolfunktion.

Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-acetoxybenzoesäureesterhydrochlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\cdot\text{O}_2\text{NCl}$, $\text{CH}_3\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{N}[\text{CH}_3]_2\cdot\text{HCl})$, aus dem nach MC CONNAN u. TITHERLAY (C. **1906**. II. 1415) erhaltenen Säurechlorid u. dem Carbinol, gel. in (hier wie später stets W.-freiem) Bzl., jenes unter Kühlung zu diesem gießen, nach 2 Stdn. Krystalle absaugen. Aus W.-freiem Aceton (+ A.) Krystalle, F. 171°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-oxxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NCl}$, aus der vorigen Acetylverb. + NaOH, aus A. Krystalle, F. 162°, mit NaOH Öl, l. im Überschuß. — Vom o-Oxybenzoesäurechlorid direkt ausgehend wurde kein definiertes Prod. erhalten. — *2-Dimethylaminomethylcyclohexanol-o-acetoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NCl}$, aus dem Alkohol (MATTI, C. **1932**. II. 2958) u. dem Säurechlorid weiße, sehr hygroskop. u. schwer krystallisierende M., F. 108°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-p-acetoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, analog. Krystalle, F. 167°, die an der Luft Eg. verlieren. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-p-oxxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$, Herst. analog dem o-Isomeren, aus A. Krystalle, F. 174°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-m-acetoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, aus A. Krystalle, F. 165°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-m-oxxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$, aus vorst. Verb. aus A. Krystalle, F. 187°, Base im NaOH-Überschuß l. — *o-Acetoxy-methoxybenzoesäure*, aus o-Oxy-m-methoxybenzoesäure u. Eg.-Anhydrid, aus Bzl. Krystalle, F. 139°. *Chlorid*, aus der Säure u. SOCl_2 , Krystalle, F. 69°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-acetoxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NCl}$, aus dem Säurechlorid u. dem Carbinol, aus A. Krystalle, F. 174°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-oxxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, aus vorst. Verb., aus A. Krystalle, F. 158°. — *Diäthylaminoäthanol-o-oxxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}$, aus dem Säurechlorid u. dem Alkohol. Aus absol. A. Krystalle, F. 159°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-p-acetoxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NCl}$, aus dem Chlorid der p-Acetoxy-m-methoxybenzoesäure u. dem Carbinol, aus Eg.-Ester + Aceton Krystalle, F. 161°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-p-oxxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$, aus vorst. Verb., aus Aceton + A. Krystalle, F. 178°. — *Diäthylaminoäthanol-p-acetoxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$, aus dem Säurechlorid u. dem Alkohol, aus Aceton Krystalle, F. 140,5°. — *Diäthylaminoäthanol-p-oxxy-m-methoxybenzoesäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}$, aus vorst. Verb., aus A. Kry-

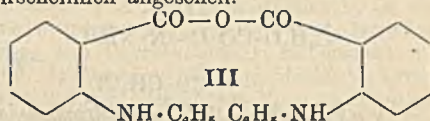
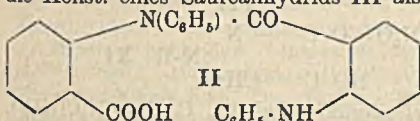
stalle, F. 160°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-acetoxy-p-methylbenzoesäure-esterhydrochlorid*, $C_{17}H_{23}O_4NCl$, aus dem Chlorid der acetylierten o-Oxy-p-methylbenzoesäure u. dem Carbinol, rechteckige Täfelchen, F. 150°. — *o-Acetoxy-m-methylbenzoesäure* aus der Säure u. Eg.-Anhydrid, aus Bzl. Krystalle, F. 115°. *Chlorid*, Krystalle, F. 49 bis 50°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-o-acetoxy-m-methylbenzoesäureesterhydrochlorid*, $C_{17}H_{23}O_4NCl$, aus vorst. Säurechlorid u. dem Carbinol, aus Aceton Krystalle, F. 161°. — Vers. zur Kondensation von o-Oxy-m-methylbenzoesäurechlorid mit dem Carbinol verliefen negativ. — *Diäthylaminoäthanol-o-acetoxy-m-methylbenzoesäureesterhydrochlorid*, $C_{16}H_{22}O_4NCl$, aus dem Säurechlorid u. dem Alkohol, aus Aceton + Eg.-Ester Krystalle, F. 120°; mit n. NaOH entsteht nicht das entsprechende Desacetylderiv., sondern nur o-Oxy-m-methylbenzoesäure. (J. Pharm. Chim. [8] 18 (125). 247—58. 16/9. 1933. Paris, Inst. Pasteur.)

DEGNER.

W. Rodionow und A. Fedorowa, *Eine neue Synthese der Veratrumsäure*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 373 ref. Arbeit. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko farmazewitscheskaja Promyslennost] 1933. 54—57. März/April.)

DEGNER.

M. Goodman, N. Arbiter und Garfield Powell, *Die Anhydride der N-Arylanthranilsäuren*. Die Einw. von Benzolsulfochlorid auf N-Phenylanthranilsäure (I) in Pyridin liefert eine gelbe in Alkalien u. Säuren unl. Verb. A, die aus 2 Moll. I—1 H₂O entstanden ist. Sie wird durch Eg. oder alkoh. Alkalilsgg. in ein weißes Prod. B derselben Zus. umgelagert. — Auf Grund ihrer Eigg. (Löslichkeit in Ammoniak, Existenz eines Mono-Na-Salzes, Hydrolyse zu I u. a.) wird der Verb. B die Peptidformel II zuerteilt. — Verb. A, die infolge des leichten Übergangs in B ähnliche Eigg. zeigt, wird von alkoh. NH₃ in gleiche Mengen von I u. des Amids von I zerlegt. Auffallenderweise gibt N-Methylanthranilsäure kein Isomeres vom A-Typus, wohl aber N-Mesitylanthranilsäure u. N,N-Diphenylanthranilsäure. Das letztere Anhydrid kann aber nicht zu einer Verb. vom B-Typus umgelagert werden. Aus diesen Gründen wird für das A-Anhydrid von I die Konst. eines Säureanhydrids III als wahrscheinlich angesehen.

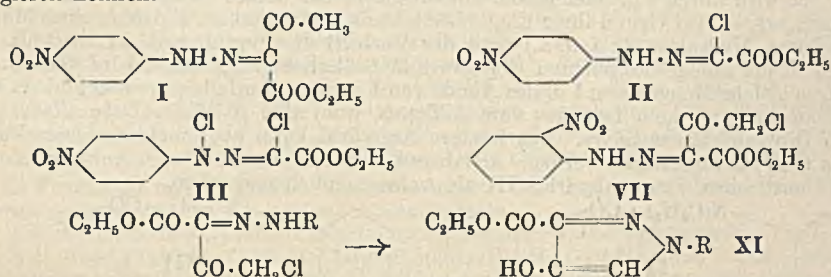


Versuche. Gelbe Anhydride (A): *Phenylanthranilsäureanhydrid* (III), F. 152—153° nach Rötung bei 149°. Aus I mit Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid bzw. POCl₃. Zers. sich beim Erhitzen in I u. Acridon. Beim Erwärmen mit alkoh. NH₃ auf 80—90° im Einschmelzrohr entsteht I u. *Phenylanthranilsäureamid*. Letzteres wurde zum Vergleich aus N-Phenylanthranilsäuremethylester, $C_{11}H_{13}O_2N$, F. 57—58° (aus I + CH₃OH in Ggw. von HCl; die Umsetzung des K- bzw. Ag-Salzes mit CH₃J gibt ein Gemisch) dargestellt. N-Phenylanthranilsäureamid, $C_{13}H_{15}ON_2$, F. 127,5—129°. — N,N-Diphenylanthranilsäureanhydrid, F. 144,5—146°. Aus der Säure mit Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 50° (bei höheren Temp. bilden sich daneben steigende Mengen N-Phenylacridon, F. 273—275°). Verändert sich oberhalb des F. Wird leicht hydrolysiert. — Peptidverb. (B): N-Phenylanthranoyl-N-phenylanthranilsäure (II), F. 200—201° nach Rötung bei 198°. Im Gegensatz zum SCHROETERSchen Anhydrid (vgl. C. 1909. I. 698) bleibt die Verb. beim Erhitzen mit alkoh. NH₃ auf 120° unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4294—99. Okt. 1933. New York City, Columbia Univ.)

BERNIN.

F. D. Chattaway und D. R. Ashworth, *Die Einwirkung von Chlor auf die Nitrophenylazoacetessigester*. Im Gegensatz zum Br₂ hat bei der Einw. von Cl₂ auf Nitrophenylazoacetessigester die Nitrogruppe einen bedeutenden Einfluß auf den Rk.-Verlauf, der außerdem stark vom Lösungsm. abhängig ist. So wird bei Einw. von trockenem Cl₂ auf I in trockenem Chlf. die Acetylgruppe durch Cl ersetzt unter Bldg. von II, während in Essigsäure + Na-Acetat auch noch das Imino-H-Atom durch Cl ersetzt wird (III). III ist verhältnismäßig stabil, es kann mit A. erwärmt werden, ohne sich zu verändern; HJ in Essigsäurelsg. gibt II. Scheinbar bilden auch 2-Chlor-4-nitro- (IV) u. 2,6-Dichlor-4-nitrophenylazoacetessigsäureäthylester (V) in Essigsäure + Na-Acetat N-Chlorverb.; es entstehen ölige Fll., die mit HJ die entsprechenden Hydrazone des α-Chlorglyoxylsäureesters geben. Bei Einw. von Cl₂ auf I in Essigsäure entsteht das 2-Chlor-4-nitrophenylhydrazon des α-Chlorglyoxylsäureäthylesters (VI), das sich auch aus IV in Essigsäurelsg. bildet. Unter keiner Bedingung ließ sich in I Substitution in der Acetylgruppe erreichen, obwohl der p-Nitrophenylazo-y-chloracetessig-

säureäthylester (XII) leicht durch Kuppelung der p-Nitrophenyldiazoniumsalze mit γ -Chloracetessigester erhalten konnte. Einw. von Cl₂ auf o-Nitrophenylazoacetessigsäureäthylester (IX) in Chlf. gibt quantitativ o-Nitrophenylazo- γ -chloracetessigsäureäthylester (VII), während in Essigsäure + Na-Acetat das 4-Chlor-2-nitrophenylhydrazon des α -Chlorglyoxylsäureäthylesters (VIII) entsteht, das sich auch aus 4-Chlor-2-nitrophenylazoacetessigsäureäthylester (X) in Essigsäure bildet. Die begünstigende Wrkg. der NO₂-Gruppe auf die Substitution in der Acetylgruppe wird also durch die Einführung eines Cl-Atoms in die p-Stellung des Phenylkerns beträchtlich geschwächt. So gibt o-Nitrophenylazoacetessigsäureäthylester (IX) in Essigsäure ein Gemisch von α -Chlorglyoxylat- u. γ -Chloracetessigesterverb., obwohl X nur das α -Chlorglyoxylat gibt. Ähnlich liefert IX in feuchtem Chlf. das γ -Chloracetessigesterderiv., während X auch noch α -Chlorglyoxylat gibt. Bei der m-Nitroverb. wird in Chlf. die Acetylgruppe ersetzt; in Essigsäure (mit u. ohne Na-Acetat) entstanden Fl., aus denen keine definierten Prodd. erhalten werden konnten. — Die α -Chlorglyoxylate geben mit alkoh. NH₃ α -Aminoglyoxylate. Die γ -Chloracetessigesterderiv. verlieren mit alkoh. K-Acetat HCl u. gehen in 4-Oxyppyrazole (XI) über. Vff. heben hervor, daß Kernsubstitution, die in Essigsäure häufig stattfindet, in Chlf.-Lsg. nicht eintritt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Moleküle sowohl in der Azo- als auch in der Hydrazoform reagieren können.



Versuche. 2-Chlor-4-nitrophenylazoacetessigsäureäthylester, C₁₂H₁₂O₅N₃Cl (IV), durch Kuppelung des entsprechenden Diazoniumsalzes mit Acetessigester. Gelbe, lange u. dünne Prismen aus A., F. 109°. — 2,6-Dichlor-4-nitrophenylverb., C₁₂H₁₁O₅N₃Cl₂ (V), gelbe, dünne Prismen aus A., F. 104°. — 4-Chlor-2-nitrophenylverb. (X), lange, gelbe, flache Prismen aus A., F. 127°. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-2-chlor-4-nitrophenylhydrazon, C₁₆H₉O₄N₃Cl₂ (VI), aus I oder IV u. Cl₂ in Essigsäure. Es kristallisiert aus A. als labile Form in schwach gelben, verfilzten, kleinen Nadeln, die sich allmählich wieder lösen, während sich gelbe, rhomb. Prismen der stabilen Form abscheiden, F. 120°. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-2,6-dichlor-4-nitrophenylhydrazon, C₁₆H₉O₄N₃Cl₃, analog vorigem aus V. Hellgelbe, schmale, vierseitige Prismen aus A., F. 124°. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-N-chlor-p-nitrophenylhydrazon, C₁₀H₉O₄N₃Cl₂ (III), aus I in Essigsäure + Na-Acetat u. Cl₂. Hellgelbe, lange, dünne, vierseitige Prismen aus Chlf.-Leichtpetroleum, F. 67°. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-p-nitrophenylhydrazon, C₁₀H₁₀O₄N₃Cl (II), aus I in Chlf. (trocken) u. Cl₂. Krystallisiert aus Essigsäure in einer labilen Form (gelbe, haarähnliche Nadeln), die sich allmählich wieder löst, während sich die stabile Form abscheidet; gelbe, lange, abgeflachte Prismen, F. 192°. II entsteht auch aus III mit KJ in Essigsäure beim Erwärmen. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-4-chlor-2-nitrophenylhydrazon, C₁₀H₉O₄N₃Cl₂ (VIII), aus IX oder X u. Cl₂ in Essigsäure + Na-Acetat. Gelbe, große, glänzende Platten aus A., F. 108°. — o-Nitrophenylazo- γ -chloracetessigsäureäthylester, C₁₂H₁₂O₅N₃Cl (VII), aus I u. Cl₂ in trockenem Chlf. Gelbe, lange, schmale, vierseitige Prismen aus A., F. 149°. — 4-Chlor-2-nitrophenylazo- γ -chloracetessigsäureäthylester, C₁₂H₁₁O₅N₃Cl₂, aus X analog vorigem, gelbe, haarähnliche Prismen aus A., F. 131°. — α -Chlorglyoxylsäureäthylester-m-nitrophenylhydrazon, C₁₀H₉O₄N₃Cl, aus m-Nitrophenylazoacetessigester u. Cl₂ in Chlf. Tiefgelbe, kompakte Prismen, F. 158°. — p-Nitrophenylazo- γ -chloracetessigsäureäthylester, C₁₂H₁₂O₅N₃Cl (XII), durch Kuppelung von diazotiertem p-Nitranilin mit γ -Chloracetessigester, hellgelbe kleine Nadeln aus A., F. 135°. — 2-Chlor-4-nitrophenylazo- γ -chloracetessigsäureäthylester, C₁₂H₁₁O₅N₃Cl₂, analog vorigem; scheidet sich aus A. in einer labilen Form ab (hellgelbe, verfilzte, kleine Nadeln), die sich wieder löst unter Abscheidung der stabilen Form, gelbe, rechtwinklige Prismen, F. 134°. — 2,6-Dichlor-4-nitrophenylazo- γ -chloracetessig-

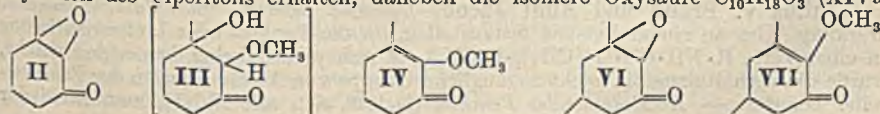
säureäthylester, $C_{12}H_{10}O_5N_3Cl_3$, analog vorigem; krystallisiert aus A. in einer labilen Form (gelbe, haarähnliche Prismen), die sich wieder löst, während sich die stabile Form abscheidet, gelbe, kompakte, rechteckige Prismen, F. 127°. — 2-Chlor-4-nitrophenylazo- γ -bromacetessigsäureäthylester, $C_{12}H_{11}O_5N_3ClBr$, aus dem entsprechenden Azocetessigester u. Br_2 , F. 130°, hellgelbe, lange, abgeflachte Prismen aus A. — 2,6-Dichlor-4-nitrophenylazo- γ -bromacetessigsäureäthylester, $C_{12}H_{10}O_5N_3Cl_2Br$, analog vorigem, hellgelbe, lange, abgeflachte Prismen aus A., F. 112°. — 4-Oxy-1-(4'-nitrophenyl)-pyrazol-3-carbonsäureäthylester, aus VII u. K-Acetat in sd. A., haarähnliche Nadeln aus Essigsäure, F. 220°. — 4-Oxy-1-(2'-chlor-4'-nitrophenyl)-pyrazol-3-carbonsäureäthylester, $C_{12}H_{10}O_5N_3Cl$, analog vorigem, lange, schmale, vierseitige Prismen aus A., F. 188°. — 4-Oxy-1-(2',6'-dichlor-4'-nitrophenyl)-pyrazol-3-carbonsäureäthylester, $C_{12}H_9O_5N_3Cl_2$, analog vorigem, kompakte, rechteckige Prismen aus A., F. 197°. — α -Aminoglyoxylsäureäthylester-*p*-nitrophenylhydrazon, aus II u. alkoh. NH_3 , gelbe, lange, schmale Prismen aus ws. A., F. 181°. — α -Aminoglyoxylsäureäthylester-2,6-dichlor-4-nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{10}O_4N_4Cl_2$, analog vorigem, gelbe, lange, haarfeine Prismen aus A., F. 182°. — α -Aminoglyoxylsäureäthylester-4-chlor-2-nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{11}O_4N_4Cl$, rote, rhomb. Platten aus A., F. 141°; *m*-Nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{12}O_4N_4$, gelbe, schmale, abgeflachte Prismen aus A., F. 158°. (J. chem. Soc. London 1933. 1143—46. Sept. Oxford, Queens Coll. Lab.)

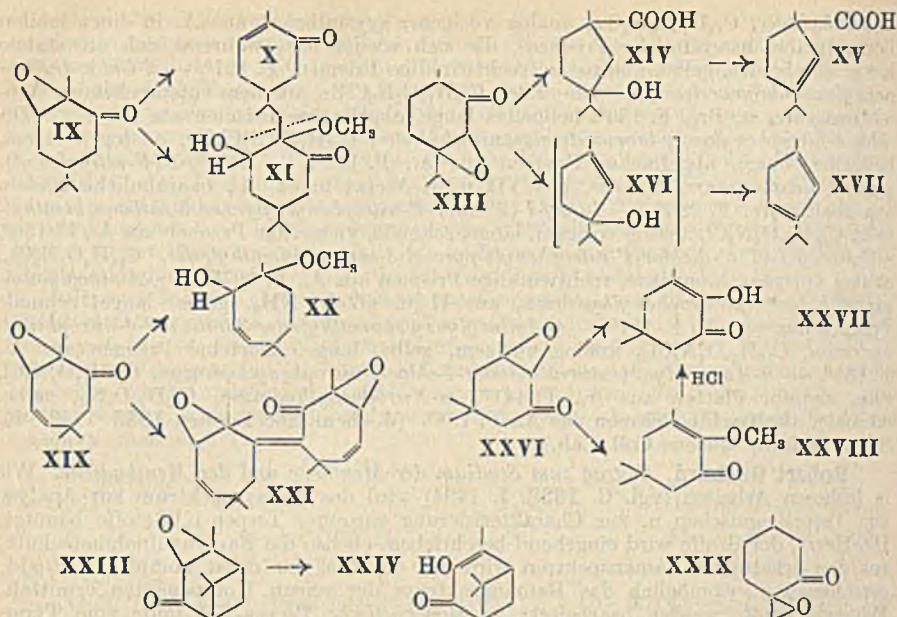
CORTE.

Robert Gachard, *Beitrag zum Studium der Menthene und der Menthadiene*. Wie in früheren Arbeiten (vgl. C. 1932. I. 1494) wird das Ramanspektrum zur Analyse von Terpengerischen u. zur Charakterisierung einzelner Terpen-KW-stoffe benutzt. Die Herst. der Stoffe wird eingehend beschrieben, ebenso die Ramanaufnahmetechnik, aus den erhaltenen Ramanspektren wird auf die Zus. der meist komplexen Prodd. geschlossen u. womöglich das Ramanspektrum der reinen Komponenten ermittelt. Folgende Stoffe werden bearbeitet: A. *Monocyclische Terpen-KW-stoffe* vom Typus des *p*-Menthens. 1. *Menthen* aus Menthol nach der Xanthogenestermethode von TSCHUGAJEW. Es besteht nach dem Ramanspektrum aus Δ_2 -Menthen u. Δ_3 -Menthen. 2. *Menthen* nach der Xanthogenestermethode aus Carvomenthol. Es besteht aus Δ_1 -Menthen (Carvomenthen) u. Δ_2 -Menthen. 3. *Menthene* aus Menthylchlorid. a) Durch Einw. von alkoh. Kali. Das erhaltene Prod. besteht hauptsächlich aus Δ_2 - u. Δ_3 -Menthen sowie vermutlich geringeren Mengen an $\Delta_{1(0)}$ -Menthen. b) Durch Einw. von Anilin. Das Prod. besteht nur aus Δ_2 - u. Δ_3 -Menthen. 4) *Menthen* durch Dehydratation von Menthol. a) Mit H_2SO_4 : Das Prod. liefert 3 Ramanlinien im Gebiete bei 1600 bis 1650 cm^{-1} u. enthält Δ_2 -, Δ_3 - u. $\Delta_{(8,9)}$ -Menthen. b) Dehydratation mit B_2O_3 : liefert ein dem vorhergehenden ident. Prod. 5. *Menthan*: das Spektrum wird aufgenommen u. enthält — wie zu erwarten — keine C=C-Frequenz. B. *Monocyclische Terpen-KW-stoffe erhalten durch Isomerisation der Pinene mit H_2SO_4* . Dieser Teil deckt sich mit der C. 1933. I. 2520 ref. Arbeit. (Bull. Inst. Pin [2] 1933. 42—48. 67—72. 79—87. 97—102. 15/5. Institut du Pin.)

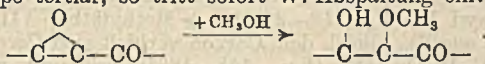
DADIEU.

W. Treibs, *Zur Autoxydation α,β -ungesättigter Ketone*. VII. Mitt. (VI. vgl. C. 1933. I. 3191.) In den früheren Mitt. war der Verlauf der Autoxydation α,β -ungesätt. Ketone im alkal.-alkoh. Medium untersucht worden. Die am Carvon u. Piperiton ausgearbeitete Vers.-Reihe wurde nun auf andere ähnliche Ketone ausgedehnt. 3-Methylcyclohexenonoxyd, $C_8H_{10}O_2$ (II), Kp. 201—202°, addierte CH_3OH zu III, woraus unter W.-Abspaltung IV entstand (Kp. 220°). IV bildete sich auch durch Autoxydation des 3-Methylcyclohexenons (I) selbst. Analog verhielt sich 3,5-Dimethylcyclohexenon, $C_8H_{12}O$ (V): \rightarrow Oxyd VI (Kp. 212—215°) \rightarrow Methyläther VII ($C_8H_{14}O_2$, Kp. 228 bis 230°, auch direkt aus V). Gleich dem Carvon verhielt sich Carvotanacetone, $C_{10}H_{16}O$ (VIII): \rightarrow Oxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (IX) (Kp. 118—120°), gibt mit methylalkoh. Alkali teils durch Umlagerung Oxycarvotanacetone (X, F. 181°), teils durch CH_3OH -Addition den Methyläther des Ketoglykols $C_{11}H_{20}O_3$ (XI, Kp. 15 145—150°), beide auch durch Autoxydation von VIII erhältlich u. mit den nach SKITA dargestellten Dihydriden der entsprechenden Prodd. des Carvons ident. Carvenon (XII) gab über das Oxyd XIII, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 118—122°, die Oxyssäure $C_{10}H_{18}O_3$ (XIV, F. 78°), früher durch Autoxydation des Piperitons erhalten, daneben die isomere Oxyssäure $C_{10}H_{18}O_3$ (XIVa),





F. 114—115°, daraus durch W.-Abspaltung die ungesätt. Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 246 bis 248°, vielleicht ident. mit Carvolensäure (XV). Weiteroxydation von XII liefert den tert. Alkohol $C_9H_{16}O$ (XVI), daraus unter W.-Abspaltung KW-stoff C_9H_{14} (XVII, Kp. 152—158°). — *Eucarron* (XVIII): schwierige Bldg. des Oxyds ($C_{19}H_{30}O_2$, Kp.₂₀ 105—110°). Aus XIX mit CH_3OH langsame Bldg. des Äthers $C_{11}H_{18}O_3$ (XX, Kp.₂₀ 135—137°). Durch direkte (H_2O_2) oder Autoxydation von XVIII wurde daneben ein Isomerengemisch bildender Körper $C_{20}H_{28}O_3$ (XXI, F. 215 bzw. 217°, 2 Monosemicarbazone) erhalten. Hauptmenge des Autoxydationsprod. von XVIII war ein in Lauge l. Harz $C_{10}H_{14}O_3$ bzw. $C_{20}H_{28}O_6$. — *l-Verbenon* (XXII): —> Oxyd $C_{10}H_{14}O_2$ (XXIII, Kp.₂₀ 118—120°), wird durch h. alkoh. Lauge in Oxyverbenon $C_{10}H_{14}O_2$ (XXIV, F. 119—121°, Semicarbazone, Monoacetat) umgelagert. — Weniger leicht autoxydabel als die bisherigen Ketone erwies sich *Isophoron* (XXV): —> Oxyd $C_9H_{14}O_2$ (XXVI, Kp. 208—211°, Semicarbazone), geht unter Alkalieinw. teils in Oxyisophoron $C_9H_{14}O_2$ (XXVII, F. 92—93°), teils unter CH_2OH -Anlagerung u. H_2O -Abspaltung in den ungesätt. Methyläther des Oxyisophorons (XXVIII, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 221—223°) über, der mit HCl-haltigem Eg. auf dem Wasserbad XXVII zurückliefert. Autoxydation von XXV gab nur XXVIII. Aus *Pulegon* wurde durch längere H_2O_2 -Einw. das Oxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (XXIX, F. 40°) erhalten, die Autoxydation war dagegen unvollständig. — Mit Ausnahme von XXII u. *Pulegon* addieren die Oxyde α, β -ungesätt. Ketone CH_3OH unter Eintritt des Alkoxyis in das der Ketogruppe benachbarte C-Atom. Ist die neugebildete OH-Gruppe tertiär, so tritt sofort W.-Abspaltung ein:

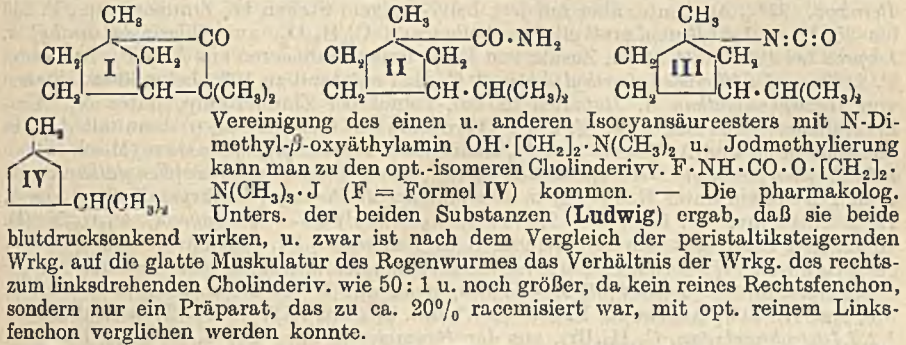


Längere Seitenketten in 3 oder 5 verringern die Autoxydierbarkeit der Ketone nicht wesentlich, erschweren aber die Oxydbldg. oder machen sie unmöglich. Die mit H_2O_2 in alkal. Lsg. leicht Oxyde bildenden XII, XXII, XXV tun dies auch in neutraler Lsg. bei wochenlanger Einw.; Mineralsäuren katalysieren etwas schwächer als Alkali (hauptsächlich Ketoglykolbildg.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1483—92. 11/10. 1933. Freiburg i. Br.)

HELLRIEGEL.

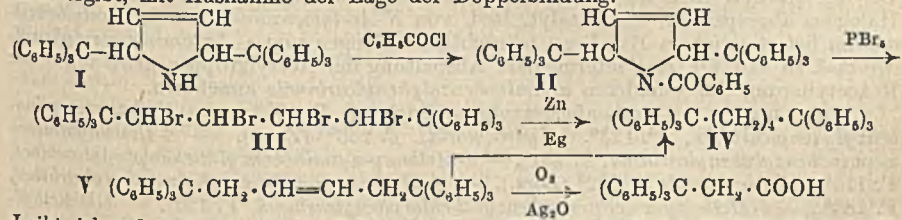
Julius v. Braun und Anni Jacob. *Optische Isomerie und blutdrucksenkende Wirkung.* Um an einem Beispiel festzustellen, ob die Rechts- oder Linksrückorientierung in einer Verb. $R \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot Cl$ sich pharmakolog. bemerkbar macht, wurde die verhältnismäßig leicht zugängliche Gruppe von Abkömmlingen der Fenchonreihe benutzt. — *Rechtsdrehendes Fenchon* (I) läßt sich mit $NaNH_2$ zum Amid der

rechtsdrehenden *Fencholsäure* (II) abbauen, aus der mit Br u. Alkali das rechtsdrehende *Fenchylisocyanat* (III) resultiert. — Der Antipode des rechtsdrehenden Fenchons, das Linksfenchon liefert bei einer gleichartigen Umformung den Antipoden des Rechtsfenchylisocyanats; die Übergänge von I in II u. von II in III finden also ohne merkbare Racemisierung an den zwei asymm. C-Atomen des Fenchonmoleküls statt; durch



Versuche: Der *Isocyansäureester* III, der aus einem *Fenchon* mit der spezif. Drehung von +53,18° über das *Fencholsäureamid* erhalten wurde u. eine etwas zu geringe Drehung (+2,5° statt +3,04°) zeigte, gibt mit β-Oxyäthyl-dimethylamin bei 40° den *Dimethylharnstoff*, F. 169°, u. den bas. *Carbaminsäureester* C₉H₁₇·NH·CO·O·[CH₂]₂·N(CH₃)₂, Kp.₁₄ 168—171°, der mit CH₃J in CH₃OH das *Cholinderiv.* C₁₅H₃₁O₂N₂J gibt; aus CH₃OH-Ä., F. 74°; [α]_D²⁰ = +5,18° (in CH₃OH). — Aus Thujaöl erhaltenes, *Linksfenchon*, das durch NaNH₂ in Bzl. von einer Verunreinigung befreit wurde, zeigte: [α]_D²⁰ = -66,8°; D.₂₀⁴ 0,9484; F. +5,2°; n_D²⁰ = 1,4630. — *Amid der Linksfencholsäure*, F. 94°; [α]_D²⁰ = -6,67° (in Bzl.). — Gibt beim Verseifen mit Alkali oder beim Erhitzen mit HCl auf 120° *l-Fencholsäure* C₁₀H₁₈O₂; Kp.₁₃ 144 bis 145°; erstarrt bei 16—18° (*Rechtsfencholsäure* erstarrt bei 18°); D. 0,9762 bzw. 0,9749; [α]_D²⁰ = -3,66° bzw. -3,61°. — *Säurechlorid*, Kp.₂₄ 118—119°; D. 1,0050; [α]_D = +4,04°. — *Äthylester*, aus dem Chlorid + NaOC₂H₅, Kp.₂₅ 115—117°; D. 0,9115; [α]_D²⁰ = -3,753°. — *Linksfenchylisocyansäureester* C₁₀H₁₇ON; Kp.₁₃ 82 bis 83°. — Gibt mit (HO)·[CH₂]₂·N(CH₃)₂ den bas. *Carbaminsäureester*; dieser mit CH₃J das linksdrehende *Cholinderiv.* C₁₅H₃₁O₂N₂J, F. 75°; [α]_D²⁴ = -6,39° (in CH₃OH). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1461—64. 11/10. 1933. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

J. B. Conant und Bacon F. Chow, *Die Anlagerung freier Radikale an gewisse Diene, Pyrrole und Maleinsäureanhydride*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1931. II. 991) haben Vff. *Phenylzanthyl* u. *Benzylzanthyl* mit *Isopren* bei 100° glatt in Rk. gebracht. Da die beiden Radikale verschieden stark assoziiert sind, schließen sie, daß die Rk. zwischen einem *Butadien* u. einem dissoziierbaren *Athan* nicht vom Dissoziationsgrad abhängig ist. — Schon bei Zimmertemp. reagierten mit *Triphenylmethyl* das *Butadien-1,3* u. das *Pentadien-1,3* (*Piperylen*), so daß die endständige Methylgruppe des letzteren die Rk. nicht stört. Rasch verbindet sich auch *Pyrrol* mit *Triphenylmethyl* bei Zimmertemp., u. zwar zu I, dessen Konst. sich aus den im folgenden skizzierten Rkk. ergibt, mit Ausnahme der Lage der Doppelbindung.



I gibt sich zudem durch seine Löslichkeit in konz. HCl bei gänzlicher Unlöslichkeit in W. u. A. als sekundäres Amin zu erkennen. Ein Additionsprod. von *Triphenylmethyl* u. *2,4-Dimethylpyrrol* hat jedenfalls auch die I entsprechende Konst. — *Pyrrol* verhält sich also gegen *Triphenylmethyl* wie ein Dien, während seine Rk. mit *Maleinsäureanhydrid* einen ungewöhnlichen Verlauf nimmt (DIELS, C. 1931. II. 437). Hauptprod.

der Rk. von *Triphenylmethyl* mit *Maleinsäureanhydrid* beim Erhitzen in Bzl. ist eine zweibas. Säure, die jedenfalls als α, β -*Di-(triphenylmethyl)-bernsteinsäure* anzusprechen ist.

Versuche. *1,4-(Phenylxanthyl)-2-methylbuten-2*, $C_{13}H_{34}O_2$, aus *Diphenyldixanthyl* (aus *Phenylxanthanol* durch Red. mit $CrCl_2$) u. *Isopren* in N_2 -Atmosphäre bei 100° in 24 Stdn. Umkrystallisieren aus Aceton nach Entfernung von etwas Ä. unl. Peroxyd. 23% Ausbeute, aber nur 5% bei 7-tägigem Stehen bei Zimmertemp., F. 249 bis 250° . — *1,4-(Benzylxanthyl)-2-methylbuten-2*, $C_{15}H_{38}O_2$, aus *Dibenzylidixanthyl* u. *Isopren* bei 100° in 24 Stdn., Zusatz von PAe., umkrystallisieren aus Ä. 45% Ausbeute. F. 218° . — *1,4-(Triphenylmethyl)-buten-2*, $C_{12}H_{36}$, entstand zu 10% beim 36-std. Stehen von *Hexaphenyläthan* u. *Butadien* in Bzl.-Toluol bei Zimmertemp. unter N_2 . Umkrystallisieren aus Bzl.-PAe. F. 224° . Oxydation mit *Ozon* in CCl_4 u. dann mit Ag_2O in kochendem Methyl-A. lieferte in 32% Ausbeute β -*Triphenylpropionsäure* (Misch.-F.). — *1,4-(Triphenylmethyl)-1-methylbuten-2*, $C_{13}H_{38}$, aus *Piperlylen* u. *Hexaphenyläthan* durch 3-tägiges Stehen unter N_2 in Bzl. u. Abtrennen von Peroxyd, Umkrystallisieren aus Ä. 19% Ausbeute. F. 174° . — *2,5-(Triphenylmethyl)-2,5-dihydropyrol*, $C_{12}H_{25}N$ (I). In einigen Stdn. aus den Komponenten in Bzl. unter N_2 , Abtrennen von Peroxyd. 60% Rohprod. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. mit Tierkohle. F. (Zers.) 250° . — *1-Benzoyl-2,5-(triphenylmethyl)-2,5-dihydropyrol*, aus I mit *Benzoylchlorid* in Bzl. u. wss. NaOH. 21% Ausbeute. F. 265 — 266° , unl. in konz. HCl. — *1,4-(Triphenylmethyl)-1,2,3,4-tetrabrombutan*, $C_{12}H_{34}Br_4$, aus der *Benzoylverb.* mit PBr_5 u. Brom in Bzl. usw. 15% Ausbeute. F. 168° . — *1,4-(Triphenylmethyl)-butan*, $C_{12}H_{36}$, aus der *Tetrabromverb.* durch 7-std. Erhitzen auf 100° mit 90% ig. Eg. u. Zinkstaub; ferner aus *1,4-Triphenylmethylbuten-2* nach ADAMS. Umkrystallisieren aus Ä.-PAe. F. 189° . Additionsprod. aus *2,3-Dimethylpyrol* u. *Triphenylmethyl*, $C_{13}H_{37}N$, aus den Komponenten in Bzl. unter N_2 durch 6-std. Erhitzen, Abtrennen von Peroxyd. Umkrystallisieren aus Bzl. mit Tierkohle. F. 227° . — α, β -*Di-(triphenylmethyl)-bernsteinsäure*, $C_{12}H_{32}O_4$, aus *Maleinsäureanhydrid* u. *Hexaphenyläthan* in Bzl. durch mehrstd. Erhitzen unter N_2 , Ausziehen mit 3% ig. NaOH-Lsg., Ansäuern, Ausäthern u. Umkrystallisieren aus Eg., F. (Zers.) 148° . — *Diazomethan* führte in den *Dimethylester*, $C_{14}H_{32}O_4$, über. F. 212 — 213° . — α, β -*Di-(triphenylmethyl)-bernsteinsäureanhydrid*, $C_{12}H_{30}O_3$, entstand aus dem Rückstand der oben erwähnten Extraktion mit 3% ig. NaOH-Lsg. durch Eindampfen u. Umkrystallisieren aus Aceton. F. 232° . Gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH die Säure. (F. u. Misch.-F. des *Dimethylesters*.) (J. Amer. chem. Soc. 55. 3475—79. Aug. 1933. Cambridge, Harvard-Univ.)

KRÖHNKE.

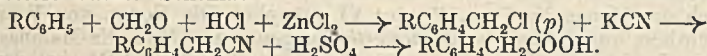
Johannes S. Buck und Walter S. Ide, Gemischte Benzoin. X. Die Überführung von Benzanisoin in Anisbenzoin. (IX. vgl. C. 1933. I. 226.) Es wurde eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung eines gemischten Benzoinis in sein Isomeres ausgearbeitet. Am Beispiel des Benzoinis selbst wird zunächst gezeigt, daß die katalyt. Red. seines α -Oxims zu α -Aminobenzylphenylcarbinol, Acetylierung des letzteren, Oxydation mit Chromsäure zum α -Acetaminobenzylphenylketon, Hydrolyse zum *Desylamin* u. Einw. von HNO_2 auf das letztere wieder zu Benzoin führt. In ganz analoger Weise konnte dann durch Vertauschung der CO- u. CHO-Gruppen Benzanisoin in Anisbenzoin verwandelt werden. Weitere Verss. zeigten, daß der Schutz der Aminogruppe durch Acetylierung überflüssig ist, so daß 2 Stufen in der obigen Rk.-Folge erspart werden können. Die Oxydation von α -Amino- u. α -Acetaminobenzylphenylcarbinolen zu den entsprechenden Ketonen wurde an mehreren Beispielen ausgeführt. Bei der katalyt. Red. des *o*-Chlorbenzanisoinoxims werden beträchtliche Mengen des Halogens abgespalten. Die katalyt. Red. von *N*-Acetylbenzoin- α -oxim u. *Acetylbenzil- α -oxim* liefert (auch in Bzl.-Lsg.) beträchtliche Mengen von α -Acetaminobenzylphenylcarbinol, so daß Vff. eine intermediäre Abspaltung der Acetylgruppen nebst teilweiser Reacetylierung des gebildeten α -Aminobenzylphenylcarbinols annehmen.

Versuche. α -Acetaminobenzylphenylcarbinol, F. 197° . — *4-Methoxy- α -aminobenzylphenylcarbinol*, F. 123° . *Hydrochlorid*, F. 233° (Zers.). — *4-Dimethylamino- α -aminobenzylphenylcarbinol*, F. 151° . — *4-Methoxy- α -aminobenzyl-2-chlorphenylcarbinol*, F. 115° . *Hydrochlorid*, F. 252° (Zers.). — *4-Methoxy- α -acetaminobenzylphenylcarbinol*, F. 183° . — *4-Methoxy- α -acetaminobenzyl-2-chlorphenylcarbinol*, F. 122° . — *4-Dimethylamino- α -acetaminobenzylphenylcarbinol*, F. 187° . — α -Acetaminobenzylphenylketon, F. 132° . — α -*4-Methoxy- α -acetaminobenzylphenylketon*, F. 112° . — *4-Methoxy- α -aminobenzylphenylketon*, erweicht bei 88° , schäumt bei 94° . *Hydrochlorid*, F. 236° . — α -Aminobenzylphenylketonhydrochlorid, F. 245° . (J. Amer. chem. Soc. 55. 4312—17. Okt. 1933. Tuckahoe, New York.)

BERSIN.

A. Oliverio und G. Piccaluga, *Über 3-Benzylbenzoesäuren*. Vff. untersuchen die reduzierende Wrkg. des Al/Hg-Paares in ammoniakal. Lsg. auf substituierte Benzoylbenzoesäuren. *6-Oxy-3-benzoylbenzoesäure*. Der *Methylester* entsteht nach LIMPRICHT (Liebig's Ann. Chem. 290 [1896]. 164) aus *Salicylsäuremethylester* u. *Benzoylchlorid* (+ AlCl₃) in CS₂. Entsteht auch aus dem *Methylester der o-Methoxybenzoesäure* mit Benzoylchlorid, sowie durch Methylieren von *6-Oxybenzoylbenzoesäure* mit Dimethylsulfat in Methanol, F. 89—90°. Durch Verseifen in der Kälte entsteht *6-Methoxy-3-benzoylbenzoesäure*, F. 156°. Diese liefert bei der Red. mit Zn u. Essigsäure, Zn u. KOH oder mit Na-Amalgam keine gut definierten Prodd. Bei Anwendung des Paares Al/Hg dagegen wurde quantitativ die vollständig reduzierte Säure, *6-Methoxy-3-benzoylbenzoesäure*, erhalten. Erweicht bei 193°, F. 201—203°. *6-Oxy-3-benzylbenzoesäure*, die auch durch Red. von *6-Oxy-3-benzoylbenzoesäure* erhalten wird, gibt mit FeCl₃ eine violette Farbenrk. im Gegensatz zu den Angaben von PATERNO u. FILETI (Gazz. chim. ital. 3 [1873]. 128). (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 2. 77—80. Juli/Sept. 1933. Cagliari, Univ.) FIEDLER.

Marston T. Bogert und G. S. Stamatoff, *Die Synthese einiger Phenanthrenalkyle und Alkylphenanthren-10-carbonsäuren mit Hilfe der Pschorrschen Synthese*. Es werden einige Derivv. des Phenanthrens beschrieben, die durch die PSCHORRSche Phenanthrensynthese zugänglich sind. Die Herst. der alkylierten Phenyllessigsäure erfolgt nach der Methode von STEPHEN, SHORT u. GLADDING (C. 1920. III. 449), die von BLANC (C. 1923. I. 1571) durch die Anwendung von Formaldehyd, ZnCl₂ u. HCl verbessert wurde. Schema:

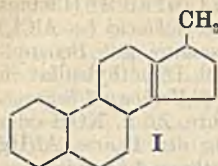


Vff. haben auf diesem Wege 3-Äthyl-, 1,3-Dimethyl- u. 1-Methyl-4-isopropylphenanthren u. die entsprechenden 10-Carbonsäuren dargestellt, wobei verschiedene neue Zwischenprodd. zu nennen sind.

Versuche. *p-Äthylbenzylcyanid*, C₁₀H₁₁N, aus Äthylbenzol über *p-Äthylbenzylchlorid*, Kp.₁₂ 123,5—125,5. — *2,4-Dimethylbenzylcyanid*, C₁₀H₁₁N, aus *m-Xylol* über *2,4-Dimethylbenzylchlorid*, Kp.₁₁ 140°. — *2-Methyl-5-isopropylbenzylcyanid*, C₁₂H₁₆N, aus *p-Cymol* wie oben, Kp.₁₄ 144°. — *p-Äthylphenyllessigsäure*, C₁₀H₁₂O₂, aus dem Cyanid mit verd. H₂SO₄. Krystalle aus PAE. F. 88,5—89,5°. — *2,4-Dimethylphenyllessigsäure*, Herst. siehe oben. Aus W. oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 104°. — *[2-Methyl-5-isopropylphenyllessigsäure]*, Herst. siehe oben. Krystalle. F. 70°. — *α-[p-Äthylphenyl]-o-nitrostilbencarbonsäure*, C₁₇H₁₆O₄N. Das Salz der *p-Äthylphenyllessigsäure* wird mit *o-Nitrobenzaldehyd* in Essigsäureanhydrid 24 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Die Säure fällt in viel W. als fester Körper aus. Aus A. Nadeln. F. 172,8 bis 173,2°. — *α-[2,4-Dimethylphenyl]-o-nitrostilbencarbonsäure*, C₁₇H₁₆O₄N. Aus Essigsäure Nadeln. F. 187—188°. — *α-[2-Methyl-5-isopropylphenyl]-o-nitrostilbencarbonsäure*, C₁₉H₁₈O₄N, aus Essigsäure Nadeln. F. 183—184°. — *α-[p-Äthylphenyl]-o-aminostilbencarbonsäure*, C₁₇H₁₇O₂N, Red. der Nitrosäure in verd. NH₄OH-Lsg. mit FeSO₄ in NH₄OH-Lsg. Aus verd. Essigsäure citronengelbe Prismen. F. 200—201°. *Acetylderiv.* der Säure. F. 256—257°. — *α-[2,4-Dimethylphenyl]-o-aminostilbencarbonsäure*, C₁₇H₁₇O₂N, Red. siehe oben. Aus Essigsäure oder Xylol gelbe Prismen. F. 217—218°. — *α-[2-Methyl-5-isopropylphenyl]-o-aminostilbencarbonsäure*, Red. siehe oben. Ist stark luftempfindlich u. krystallisiert nicht. — *3-Äthylphenanthren-10-carbonsäure*, C₁₇H₁₄O₂. Diazotierung mit Amylnitrit u. Umsetzung zur Carbonsäure mit Kupferpulver; aus CCl₄ oder verd. Essigsäure Nadeln. F. 195—196°. — *Pikrat*, C₂₃H₁₇O₉N₃. F. 166—167°. — *1,3-Dimethylphenanthren-10-carbonsäure*, C₁₇H₁₄O₂ aus Bzl. oder Essigsäure Nadeln. F. 188—189°. — *1-Methyl-4-isopropylphenanthren-10-carbonsäure*, C₁₉H₁₆O₂. Aus Nadeln. F. 201—202°. — *3-Äthylphenanthren* entsteht durch Kochen u. Dest. der Säure als braunes Öl. *Pikrat*, C₂₂H₁₇O₇N₃, bildet rotbraune Prismen. F. 119,5 bis 120,5°. — *1,3-Dimethylphenanthren*, C₁₆H₁₄, Herst. durch Erhitzen der Carbonsäure auf 320—325°. Aus Essigsäure Nadeln. F. 76—77°. *Pikrat* aus A. Nadeln. F. 153 bis 155°. — *1-Methyl-4-isopropylphenanthren*, C₁₈H₁₈, Herst. wie vorst. Deriv. Aus verd. Methyl- oder Äthylalkohol Krystalle mit F. 68—68,5°. *Pikrat*, C₂₄H₂₁O₇N₃ aus A. orange Nadeln. F. 113,6—114°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 584 bis 592. 15/7. 1933. New York N. Y., Columbia Univers.) HERRMANN.

J. D. Bernal und D. Crowfoot, *Die Struktur des Dielsschen Kohlenwasserstoffs* C₁₄H₁₆. Während ROSENHEIM u. KING (C. 1933. I. 3577) diesen KW-stoff als 3-Methyl-

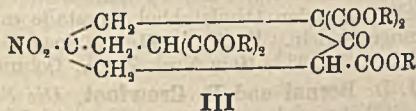
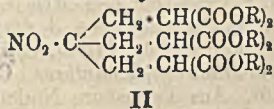
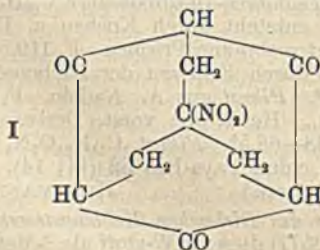
1,2-cyclopentenphenanthren (I) formuliert haben, fassen ihn COOK u. HEWETT (C. 1933. II. 1366) auf Grund eines Vergleiches mit synthet. Material als die entsprechende

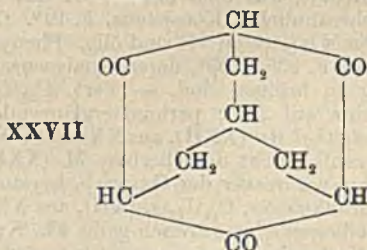
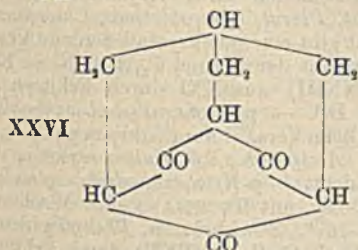
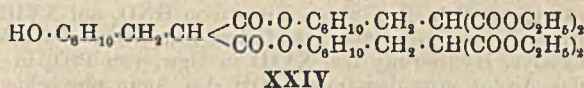
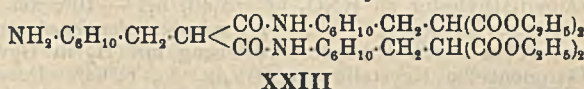
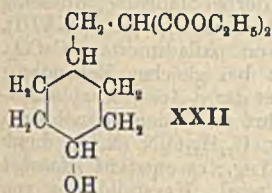
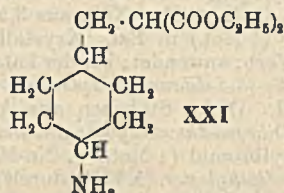
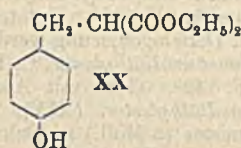
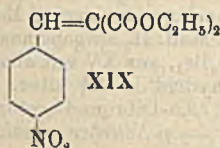
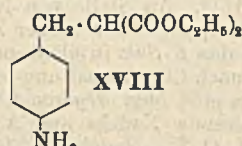
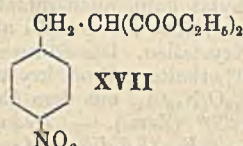
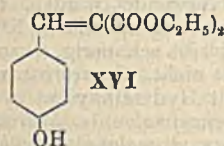
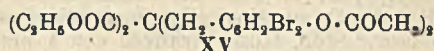
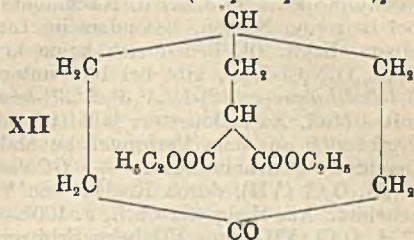
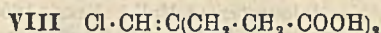
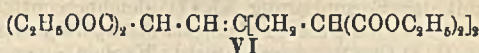
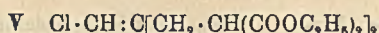
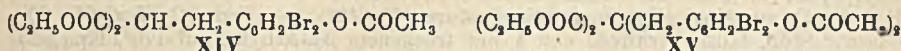
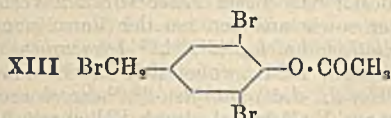
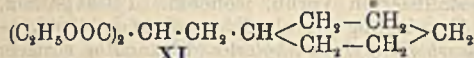
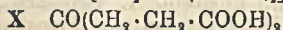
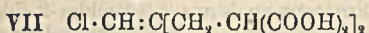
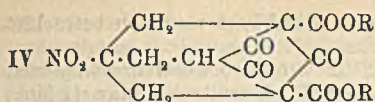


methylfreie Verb. $C_{17}H_{14}$ auf. Durch röntgenograph. Unters. wurde nun festgestellt, daß diese Identität nicht besteht. Der DIELSSche KW-stoff krystallisiert aus Schmelze u. Lsg. in schlecht definierten rhomb. Tafeln; $C_{17}H_{14}$ bildet monokline Prismen oder (aus der Schmelze oder bei rascher Krystallisation aus Lsgg.) orthorhomb. Tafeln. $C_{18}H_{16}$ konnte auf keine Weise in Prismen erhalten werden. Die rhomb. Formen der beiden KW-stoffe sind krystallopt. deutlich verschieden.

Die röntgenograph. Best. der Gitterabstände, die infolge der ungleichmäßigen Ausbildg. nur in der C-Achse möglich ist, ergibt ebenfalls deutliche Unterschiede; die Gitterabstände betragen bei $C_{18}H_{14}$ 23,75—23,95 Å, bei $C_{17}H_{14}$ 22,7, bei 1,2-Dimethylphenanthren 21,8, bei Reten 23,5, bei „Perhydrochrysen“ 23,2 Å. Die gute Übereinstimmung zwischen $C_{18}H_{14}$ u. Reten ist bemerkenswert. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 729—30. 8/9. 1933. Cambridge, Mineralogical Mus.) OSTERTAG.

Hans Kleinfeller und Walter Frercks, *Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe.* (Vgl. auch C. 1929. II. 411.) Kondensation von Trichlornitroisobutan mit Phloroglucin, die möglicherweise zu I führen sollte, ergab ein hochpolymeres, harzartiges Rk.-Prod., aus dem keine einheitlichen Verbb. isoliert werden konnten. Umsetzung des Halogenids mit Na-Malonester sollte zu II führen, das über III in IV übergeführt werden sollte; doch spaltet sich auch hier aus der Nitroverb. HNO_2 ab, so daß je nach der Menge Na-Verb. V oder VI entsteht. Die Konst. von V ergibt sich aus der Synthese aus 1,3-Dichlor-2-chlormethylpropen-1 u. 2 Moll. Na-Malonester sowie aus der Ozonisation der über VII gewonnenen Dicarbonsäure VIII, bei der Acetondiessigsäure X erhalten wurde. Verss., durch Äthylatcondensation in V Ringschluß herbeizuführen, ergaben eine Verb., $C_{25}H_{32}O_2Cl_2$ (IX); es haben also 2 Moll. Ausgangsmaterial unter Abspaltung von A. u. 2 Moll. W. u. unter Eliminierung von 3 Carb-oxäthylgruppen in unübersichtlicher Weise reagiert. Verss., den Ringschluß in X durchzuführen, schlugen ebenfalls fehl. — Hexahydrobenzylmalonester (XI) geht die gewünschte Kondensation ebenfalls nicht ein, ebensowenig gelingt die W.-Abspaltung aus der freien Säure; es fehlt die Aktivierung der entsprechenden H-Atome, die durch eine Ketogruppe in p-Stellung erreicht wird. Es wurde daher XII dargestellt. XIII gibt mit der äquivalenten Menge Na-Malonester nicht XIV, sondern XV; erst bei Anwendung eines größeren Überschusses Na-Malonester entsteht hauptsächlich XIV, dessen Dehalogenierungsprod. jedoch mit starkem Alkali vollkommen verharzen. Eine direkte katalyt. Kernhydrierung ohne vorherige Dehalogenierung in einem besonderen Rk.-Vorgang ist nicht durchführbar. Die Synthese von XII gelang jedoch über XVI. XVII kann in Analogie zur direkten Nitrierung von Benzylmalonsäuredimethylester (BAKER u. ECCLES, C. 1928. I. 47) erhalten werden. Red. von XVII mit $SnCl_2 + HCl$ gibt unter gleichzeitiger Verseifung das Chlorhydrat der p-Aminobenzylmalonsäure. Sehr gut läßt sich XVII jedoch katalyt. zu XVIII reduzieren, die einfacher durch katalyt. Red. von XIX entsteht. Der weitere Übergang in XX ist schwierig, da eine Reindarst. dieser Verb. nicht möglich war. Günstiger war dagegen XVIII zu XXI zu hydrieren, um dann mit HNO_2 zum Alkohol XXII zu gelangen. XXI spaltet bei $200^\circ A.$ ab u. gibt ein trimolekulares Prod., $C_{35}H_{63}O_3N_3$ (XXIII), das sicher als substituiertes Diamid aufzufassen ist. XXII geht beim Vers. der Dest. ebenfalls Selbstkondensation ein. Reinigung des entstehenden Prod. XXIV war nicht möglich. Lagen in XXI u. XXII stereoisomere Gemische vor, die nicht krystallisierten, so fällt dies bei XII fort, das auch keine Selbstkondensation erleidet. XII gibt mit Na-Äthylat das bisher nicht rein





isolierte Prod., $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_9$ (XXV) (berechnet aus der Summenformel des Semicarbazons). Diese trimolekulare Formel läßt sich von XII nur durch die Annahme ableiten, daß aus jedem Molekül 2 Moll. A. austreten u. außerdem 2 weitere C-Atome eliminiert werden, der so entstandene Zwischenkörper sich aber zu einer trimolekularen Verb. stabilisiert: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5 - 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 2\text{C} - 6\text{H} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_9$. Verliefe die Kondensation von XII analog der von XXI u. XXII, so käme für jedes Molekül $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ nur die Abspaltung von $\frac{2}{3}$ A. in Betracht. Unter diesen Umständen glauben Vff. die Annahme, der Primärvorgang bestehe in einer inneren Kondensation zu einem

tricycl. Prod. (XXVI), nicht ganz ablehnen zu dürfen. XXVI ist räumlich betrachtet mit der Formulierung XXVII gleichberechtigt.

Versuche. 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2²,2²,2^{2'},2^{2'}-tetracarbonsäuretetraäthylester, C₁₈H₂₇O₈Cl (V), durch 18-std. Kochen einer Lsg. von Trichlornitroisobutan (1 Mol.) mit Na-Malonester (3 Moll.), Kp._{0,3} 165—171°. Entsteht auch aus 1,3-Dichlor-2-chlor-methylpropen-1 (1 Mol.) u. Na-Malonester (2 Moll.) in absol. A. Schwach gelbes Öl, bei längerem Stehen, besonders im Licht, wird HCl abgespalten. Aus dem Ozonid, einem dickfl. Öl, lassen sich keine kristallisierten Verb. isolieren. *Tetrahydrazid*, C₁₈H₁₉O₄N₈Cl·H₂O, gibt bei 135° unter Erweichung W. ab, F. unscharf bei 190°. — 3,3-Diäthylpropen-(2)-1,1,3²,3²,3^{2'},3^{2'}-hexacarbonsäurehexäthylester (VI), analog vorigem mit 4 Moll. Na-Malonester; läßt sich nicht dest.; daß dieser Ester wirklich vorliegt, ergibt sich aus dem Verbrauch an Malonester sowie aus den bei der Verseifung gemachten Beobachtungen. — 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2²,2²,2^{2'},2^{2'}-tetracarbonsäure, C₁₀H₁₁O₈Cl (VII), durch Kochen von V mit alkoh. KOH, wobei sich das K-Salz abscheidet. Aus Essigester-Chlf., F. 100°. — 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2²,2²-dicarbonsäure, C₈H₁₁O₄Cl (VIII), aus VII beim Erhitzen oder aus V. Aus Bzl. durch Fällen mit Pae., F. 92°. Ozonisation gibt Acetondiessigsäure (F. 140°). — Verb. C₂₆H₃₂O₇Cl₂ (IX), durch 8 Stdn. langes Erhitzen von V mit trockenem Na-Äthylat auf 170°, Kp._{0,8} 151 bis 161°. An Stelle von Na-Äthylat kann auch metall. Na verwendet werden. Die Verb. spaltet nach kurzer Zeit merkliche Menge HCl ab; Verseifung mit alkoh. KOH gibt das K-Salz in glänzenden Krystallen. Die Säure selbst bleibt schmierig, u. auch das nach CO₂-Abspaltung bei 180° erhaltene Prod. kristallisiert nicht. *Semicarbazon* u. *Oxim* sind ölig. *Hydrazid*, C₃₈H₄₈O₈N₁₆Cl₄, aus dem Ester mit Hydrazinhydrat in A. Glänzende Nadeln aus A., F. 230° (Zers.). — *Hexahydrobenzylmalonsäurehydrazid*, C₁₆H₂₀O₈N₄, Nadeln, F. 148°. — *Bis-(3,5-dibrom-4-acetoxybenzyl)-malonsäurediäthylester*, C₂₈H₂₄O₈Br₄ (XV), aus 3,5-Dibrom-4-acetoxybenzylbromid (1 Mol.) u. Na-Malonester (1 Mol.) in Bzl.; Krystalle aus A., F. 117°. Entsteht auch, wenn man 2 Moll. Na-Verb. anwendet; bei der katalyt. Dehalogenierung werden 4 Moll. H₂ aufgenommen. — *Bis-(3,5-dibrom-4-oxymethyl)-malonsäurediäthylester*, C₂₁H₂₀O₈Br₄, aus XV mit alkoh. KOH. Dicke Stäbchen aus A., F. 142°. Geht mit Acetanhydrid in XV über. — *3,5-Dibrom-4-acetoxybenzylmalonsäurediäthylester* (XIV), aus 3,5-Dibrom-4-acetoxybenzylbromid (1 Mol.) u. Na-Malonester (3 Moll.) in Bzl.; Öl. — *p-Nitrobenzylmalonsäurediäthylester* (XVII), durch langsames Zugeben (2 g pro Stde.) von Benzylmalonsäurediäthylester zu HNO₃ (d = 1,49) bei —10°; aus A. derbe blaßgelbe, dreiseitig begrenzte Krystalle, F. 63°. — *p-Aminobenzylmalonsäurediäthylester*, C₁₄H₁₉O₄N (XVIII), aus XVII durch katalyt. Hydrierung mit H₂ in Ggw. von palladiertem CaCO₃. Citronengelbe Krystalle aus 80%ig. A., F. 64°. Entsteht bei gleicher Behandlung auch aus XIX. *Chlorhydrat*, aus Bzl., F. 120°. — *Chlorhydrat der p-Aminobenzylmalonsäure*, aus Bzl., F. 178°. — Einw. von HNO₂ auf XVIII führt zu keinem brauchbaren Ergebnis. — *p-Aminohexahydrobenzylmalonsäurediäthylester*, C₁₄H₂₅O₄N (XXI), durch katalyt. Hydrierung von XVIII in Ggw. von PtO₂ in Eg.-Lsg.; es entsteht zunächst das Acetat, aus dem mit NaOH das Amin abgeschieden wird. Krystalldrusen von campherähnlicher Konsistenz, F. 94°. *Chlorhydrat*, *Pikrat*, *Chloroplatinat*, *Chloroaurat*, *Hydrazid* u. *Acetylverb.* sind ölig. Phenylisocyanat gibt eine gut kristallisierende Verb., aus A., F. 206—209°, deren Analysenzahlen nicht mit der Formel C₂₁H₃₀O₅N₂ in Einklang zu bringen sind. — Verb. C₃₈H₆₃O₁₀N₃ (XXIII), aus XXI durch Erhitzen im Vakuum auf 200°; perlmutterglänzende M. aus Bzl. — *p-Oxyhexahydrobenzylmalonsäurediäthylester* (XXII), aus XXI mit HNO₂; geht beim Vers., ihn im Vakuum zu dest., in eine zähfl., nicht destillierbare M. (XXIV) über. *Acetylverb.*, 3,5-Dinitrobenzoat u. der *Carbaminsäureester* der Oxyverb. kristallisieren nicht. — *p-Ketohexahydrobenzylmalonsäurediäthylester*, C₁₄H₂₂O₅ (XII), aus XXII in Eg.-Lsg. mit BECKMANN'Scher Mischung; leicht bewegliche, schwach gelbe Fl., Kp._{0,3} 150—167°. *Semicarbazon*, *Phenylhydrazon*, 2,4-Dinitrophenylhydrazon u. *Oxim* sind ölig. — Verb. C₂₄H₁₂O₉ (XXV), durch Erhitzen von XII mit trockenem Na-Äthylat auf 200° (3—4 Stdn.) im Hochvakuum, das Rk.-Prod. ist ein schwach nach Amylacetat riechender brauner Sirup; *Semicarbazon*, C₂₈H₁₅O₉N₃, durch Fällen der Bzl.-Lsg. mit Pae., zers. sich bei 80°, ohne vorher zu schmelzen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 188. 184—206. 25/9. 1933. Kiel, Univ.) CORTE.

Henry Gilman und Robert R. Burtner, *Orientierung in den Furankernen*. VI. *β-Substituierte Furan*. (V. vgl. GILMAN u. VANDERWAL, C. 1933. I. 3935.) Auf Grund weiterer Kernsubstitutions-Rk.-Studien an neuen mono-*β*-substituierten Furanen ließen sich folgende Orientierungsregeln formulieren: 1. Die

eintretende Gruppe geht, wie es scheint ausschließlich, in eine der α -Stellungen. 2. Ist die in β -Stellung vorhandene Gruppe in der Bzl.-Reihe ein o,p-Dirigent, dann geht die eintretende Gruppe an das nächstliegende α -C-Atom, ist die vorhandene β -Gruppe dagegen ein m-Dirigent, dann geht die hinzukommende Gruppe an das entferntere bzw. gegenüberliegende α -C-Atom. — Aus 3-Furancarbonsäure (Darst.: Äpfelsäure \rightarrow Cumalinsäure \rightarrow Cumalinsäuremethylester \rightarrow Bromcumalinsäuremethylester \rightarrow 2,4-Furandicarbonsäure \rightarrow 3-Furancarbonsäure) wurde nach folgendem Schema 2-Nitro-4-methylfuran dargestellt: \rightarrow 3-Furoylchlorid \rightarrow 3-Furaldehyd \rightarrow 3-Furaldehyddiacetat \rightarrow 2-Nitro-4-furfurol \rightarrow 2-Nitro-4-furaldehydhydrazon \rightarrow 2-Nitro-4-methylfuran. (Identifizierung). Direkte Nitrierung von 3-Methylfuran (Synthese: 3-Furaldehyd \rightarrow 3-Furaldehydhydrazon \rightarrow 3-Methylfuran) führt zum 2-Nitro-3-methylfuran (Identifizierung). — Bei Bromierung von 3-Furancarbonsäure entsteht 2-Brom-4-furancarbonsäure, die wie folgt synthetisiert wurde: 2,4-Furandicarbonsäure \rightarrow 2-Chloromercuri-4-furancarbonsäure \rightarrow 2-Brom-4-furancarbonsäure. Die isomere 2-Brom-3-furancarbonsäure wurde dargestellt nach: 2,4-Furandicarbonsäuremethylester \rightarrow 5-Brom-2,4-furandicarbonsäuremethylester \rightarrow 5-Brom-2,4-furandicarbonsäure \rightarrow 2-Brom-3-furancarbonsäure. — α -Aminofurane sind schwer diazotierbar; es ist auf dem beschriebenen Wege möglich, gewisse Substituenten in α -Stellung der Furane bequem einzuführen, ohne auf die Diazoniumverbb. zurückgreifen zu müssen.

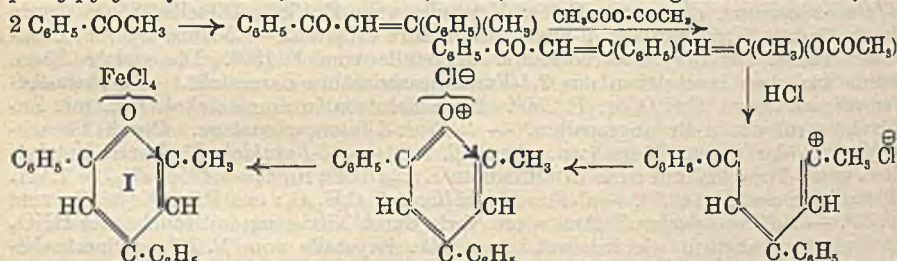
Versuche: 2,4-Furandicarbonsäure. Aus Äpfelsäure wurde nach PECHMANN Cumalinsäure erhalten, aus dieser der Methylester, weiter der bromierte Ester dargestellt (Einzelheiten im Original), der nach FEIST (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 1993) in 2,4-Furandicarbonsäure übergeht. Die durch Decarboxylierung (nach JOHNSON) erhaltene 3-Furancarbonsäure gibt mit SOCl_2 3-Furoylchlorid vom F. 29°. — Das entsprechende Amid schm. bei 169°. — 3-Furancarbonsäureäthylester. Darst. aus dem Chlorid; Kp.₁₄ 65—67°; $n_D^{20} = 1,4592$; $d_{20}^{20} = 1,038$. — 2-Nitro-4-furancarbonsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$. Darst. aus vorst. Aus A. Krystalle vom F. 56°. — 2-Nitro-4-furancarbonsäure, aus vorst. Ester; Krystalle vom F. 138°. Dieselbe Säure wurde durch direkte Nitrierung von 3-Furancarbonsäure erhalten. — 2-Brom-4-furancarbonsäure. Darst. aus 3-Furancarbonsäure. Krystalle vom F. 130°. Die gleiche Säure wurde wie oben beschrieben aus 2,4-Furandicarbonsäure dargestellt. — 5-Brom-2,4-furandicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{Br}$, F. 250°. Beim Erhitzen in ammoniakal. Lsg. mit Zn-Staub wird das α -Br abgespalten. — 2-Brom-3-furancarbonsäure. Durch Decarboxylierung der vorst. Säure (vgl. oben) F. 158°. — 3-Furaldehyd. Durch katalyt. Red. von 3-Furoylchlorid nach ROSENMUND Kp.₇₃₂ 144°; $n_D^{20} = 1,4945$; $d_{20}^{20} = 1,111$. Phenylhydrazon, F. 149,5°. — 3-Furaldehyddiacetat, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$; aus Pae. Krystalle vom F. 50°. — 2-Nitro-4-furfurol. Aus vorst. Verb. durch Nitrierung mit rauchender HNO_3 in Essigsäureanhydrid wie bekannt. Aus Pae. Krystalle vom F. 76°. (Direkte Nitrierung von 3-Furfurol in Essigsäureanhydrid gibt 2-Nitro-4-furaldehyddiacetat, aus Pae. Krystalle vom F. 87°). — 2-Nitro-4-methylfuran. Das nach der üblichen Methode aus vorst. Aldehyd erhaltene Hydrazon (F. 122 unter Zers.) wird mittels Chinolin-Cu-Bronze reduziert. — 3-Methylfuran. Aus 3-Furfurolhydrazon durch Red. nach WOLFF-KISCHNER. Durch Rk. mit $\text{HgCl}_2 + \text{Na-Acetat}$ in alkoh.-wss. Lsg. entsteht 3-Methyl-2-furylmercurichlorid, $\text{C}_6\text{H}_7\text{OClHg}$, aus A. Krystalle vom F. 142°. — 2-Nitro-3-methylfuran. Aus vorst. Gelbe Krystalle vom F. 35°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2903—2909. Juli 1933. Iowa State College.) PANGRITZ.

Henry Gilman, A. M. Janney und C. W. Bradley, Decarboxylierungstemperaturen einiger Furancarbonsäuren. In Verfolg der Unterss. über die Reaktivität von Atomen u. Gruppen in Furankernen (vgl. hierzu auch GILMAN u. TOWNE, C. 1933. I. 427) haben Vff. nach der von NORRIS u. YOUNG (C. 1931. I. 769) ausgearbeiteten graph. Methode die Decarboxylierungstemp. einiger Furancarbonsäuren bestimmt. Bei halogensubstituierten Säuren trat teilweise sekundäre Zers. (Abspaltung von Halogen bzw. Halogenwasserstoff) auf. — Ergebnisse (in Klammern erst der F. der Säure, dann die Decarboxylierungstemp.): 2-Furancarbonsäure (132°; 158°); 5-Methylderiv. (107°; 122—125° [ein Nd. in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. erfolgte aber erst bei 133°]); 5-tert.-Butylderiv. (105°; 125—127°); 5-Chlorderiv. (175°; 180—182°); 5-Bromderiv. (185°; 177—179°); 3,5-Dichlorderiv. (156—157°; 168—170°); 3,5-Dibromderiv. (168 bis 168,5°; 174° [dabei schon HBr-Abspaltung]); 5-Jodderiv. (193°; [bei 178° wurde J abgespalten]); 5-Nitroderiv. (186°; 201—203°). — 3-Furancarbonsäure (122°; 152°); 2-Methylderiv. (101°; 101—103°); 2,4-Dimethylderiv. (114°; 129°); 2-Methyl-5-nitro-

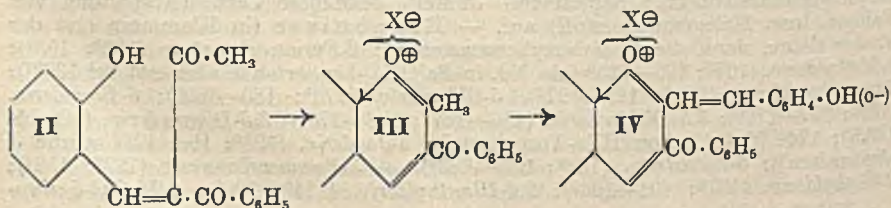
deriv. (154,5°; 172°); 2,4-Dimethyl-5-nitroderiv. (182°; 185—186°). — In gleicher Weise untersucht wurden: *o*-Anissäure (98°; 213—215°) u. *p*-Anissäure (106—107°; 243 bis 245°). — Diskussion der Ergebnisse. (Iowa State Coll. J. Sci. 7. 429—31. Juli 1933. Iowa State College.) PANGRITZ.

G. B. L. Smith, J. P. Miale und C. W. Mason, *Monoarylguanidine*. IV. *Benzoselenazolguanidine*. (III. vgl. C. 1932. I. 389.) Ein Vergleich des aus *o*-Aminoselenophenol u. Dicyandiamid hergestellten *Benzoselenazolguanidins* (I) mit dem *O*-u. *S*-Analogon ergibt, daß in den Eigg. der freien Verb. u. der Salze keine strengen period. Beziehungen bestehen. I ist im Vergleich zu seinen Analogon schwach bas., die Salze mit starken Säuren lassen sich mit NaOH gegen I $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N \\ S_e \end{matrix} \right\rangle C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ Phenolphthalein titrieren. — Darst. von I aus dem Zn-Salz des *o*-Aminoselenophenols u. Dicyandiamid in sd. W. F. 198—200°. Löslichkeit *L* (g in 100 g W. bei 20°) = 0,0134. Nitrat, F. 193—198°, *L* = 0,0388. HCl-Salz, F. 247—249°, *L* = 1,9114. Sulfat, F. 287—289°, *L* = 0,3891. Pikrat, F. 267—270°, *L* = 0,0316. Mkr. Unters. der Krystalle der Base u. der Salze vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3759—62. Sept. 1933. Brooklyn [New York], Polytech. Inst. of Brooklyn.) OSTERTAG.

R. J. W. Le Fèvre und J. Pearson, *Bemerkungen a) zu einem Fall von Ketonaktivität des Acetanhydrids und b) zur Kondensation von Salicylaldehyd mit Benzoylacetone*. a) Die von SCHNEIDER u. ROSS (C. 1922. III. 1193) für das von DILTHEY (C. 1916. II. 1028) durch Einw. von $FeCl_3$ auf *Acetophenone* in *Acetanhydrid* dargestellte Prod. vorgeschlagene Formel I wurde bestätigt, da das aus I erhaltliche *Perchlorat* bei der Nitrierung eine Mischung ergab, deren Oxydation *p*-Nitrobenzoesäure lieferte. Eine der C_6H_5 -Gruppen muß daher in *p*-Stellung nitriert worden sein, in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen (C. 1933. I. 1622 u. früher). Da bei der obigen Rk. in Abwesenheit von Acetanhydrid nur *Dypon* u. Ausgangsmaterial erhalten wird, andererseits ein Ersatz des Acetanhydrids durch *Benzoesäureanhydrid* 2,4,6-Triphenylpyryliumferrichlorid, F. 272—274°, liefert, nehmen Vff. folgenden Rk.-Verlauf an:



Eine Zwischenbildg. von *Benzoylacetone* allein selbst nach längerem Erhitzen nicht miteinander reagieren. Fertiges *Benzoylacetone* reagiert hingegen mit *Acetophenone* in Ggw. von $FeCl_3$ unter Bldg. von I. Eine ähnliche Ketonaktivität zeigt das Acetanhydrid bei der Kondensation mit Aceton zu 2,6-Dimethyl- γ -pyron (PHILIPPI u. SEKA, C. 1921. III. 166). — b) Elektronenabstoßende Gruppen am Carbonyl-C sollten die einsamen Elektronen des O zur Annäherung an andere Atomkerne befähigen, u. somit auch die Pyrylium-salzbldg. begünstigen. Beim α -Benzoyl-*o*-oxystyrylmethylketon (II) liegen 2 Möglichkeiten zur Ringbildg. vor. Vff. zeigen, daß die Cyclisierung zu III führt, da die CH_3 -Gruppe einen größeren elektronenabstoßenden Effekt zeigt als die C_6H_5 -Gruppe. Die von CHATTERJI u. GHOSH (C. 1919. I. 649) aus *Salicylaldehyd* u. *Benzoylacetone* dargestellte Verb. der Formel III ist aber ein Gemisch. Denn auf Grund der Rk.-Fähigkeit der 2-ständigen CH_3 -Gruppe in Pyryliumsalzen (vgl. DILTHEY, l. c.) muß



eine weitere Kondensation zum 2-o-Oxystyrylsalz angenommen werden. In der Tat gibt *Salicylaldehyd* mit überschüssigem *Methyläthylketon* ein 2-o-Oxystyryl-3-methylbenzopyryliumsalz u. mit der zweifachen der von CHATTERJI u. GHOSH angegebenen Menge *Benzoylacetone* in 98%ig. Ausbeute die erwartete Verb. IV.

Versuche: 4,6-Diphenyl-2-methylpyryliumperchlorat, $C_{18}H_{15}O_5Cl$ (I). F. 265 bis 266° (Zers.). Aus dem *Ferrichloridsalz*, $C_{18}H_{15}OCl_4Fe$, F. 175°. Die Nitrierung von I gab stets Gemische, deren Oxidation mit $KMnO_4$ in H_2SO_4 geringe Mengen *p-Nitrobenzoesäure*, F. 230—233°, lieferte. — 2-o-Oxystyryl-3-methylbenzopyryliumperchlorat, $C_{11}H_{11}O_6Cl$, F. 261—262°. *Chlorid*, F. 198—200°. — *Salicylidenperchlorat*, IV, $C_{24}H_{17}O_7Cl$. Rotbraune mkr. Prismen, F. 234—235°. Freie ψ -Base (*Spiropyran*?), $C_{24}H_{16}O_8$. Aus dem vorigen durch Umsetzung mit NaOH. (J. chem. Soc. London 1933. 1197—1200. Sept. London, Univ.) BERSIN.

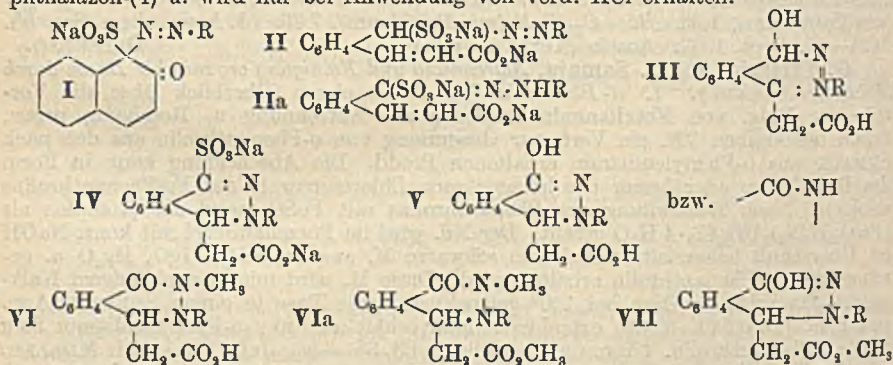
W. A. Felsing und B. S. Biggs, *Die Ionisationskonstanten einer Anzahl methylierter Chinoline und einiger aus Petroleumdestillaten isolierter gesättigter Basen*. Im Zusammenhang mit einer Unters. über N-haltige Bestandteile des Petrolcum, die bisher größtenteils als Methylchinoline erkannt wurden, ergab sich die Notwendigkeit, die Ionisationskonstanten dieser Verbb. zu bestimmen u. insbesondere den Einfluß von Zahl u. Stellung der CH_3 -Gruppen auf die Konstanten zu ermitteln. Diese Beziehungen sind nicht sehr ausgeprägt; bei den Monoderivv. bewirkt CH_3 im Heteroring stärkere Ionisation als im Bzl.-Ring; CH_3 in 3 wirkt schwächer als in 2 u. 4; bei den Dimethylderivv. ist 2,6- am stärksten ionisiert. — Best. der Konstanten aus dem potentiometr. ermittelten Hydrolysegrad der Perchlorate. Die angegebenen Zahlen bedeuten $K \cdot 10^9$; ch. = chinolin. *Chinolin*, 0,63. *2-Methylch.*, 2,64. *3-Methylch.*, 1,38. *4-Methylch.*, 1,59. *5-Methylch.*, 0,42. *6-Methylch.*, 0,83. *7-Methylch.*, 1,20. *8-Methylch.*, 0,40. *2,3-Dimethylch.* (aus Petroleum), 0,87. *2,4-Dimethylch.* (aus Petroleum), 1,32. *2,6-Dimethylch.*, 2,88. *2,7-Dimethylch.*, 1,04. *2,8-Dimethylch.* (aus Petroleum), 0,13. *2,3,8-Trimethylch.*, 0,26. *2,4,8-Trimethylch.* (aus Petroleum), 0,30. *Base* $C_{16}H_{25}N$ (aus Petroleum), 1,38. *Base* $C_{13}H_{21}N$ (aus Petroleum), 7,26. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3624—25. Sept. 1933. Austin [Texas], Univ.) OSTERTAG.

G. Tartarini und T. Samaja, *Abtrennung und Reinigung organischer Basen durch Metallamminbildung*. I. *o-Phenanthrolin*. Nach einem Überblick über die Vorteile der Bldg. von Metallamminkomplexen zur Abtrennung u. Reinigung organ. Basen beschreiben Vff. ein Verf. zur Gewinnung von *o-Phenanthrolin* aus den nach SKRAUP aus *o-Phenylendiamin* erhaltenen Prodd. Die Abscheidung kann in Form des Perchlorats oder besser des leichter zers. Chlormercurats des Fe-Phenanthrolins erfolgen. Nach Behandlung des Phenanthrolins mit $FeSO_4$ wird der Komplex als $[Fe(C_{12}H_9N_2)_3]Hg_2Cl_6 \cdot 4 H_2O$ gefällt. Der Nd. wird im Porzellantiegel mit konz. NaOH im Überschuß behandelt, wobei eine schwarze M. aus $Fe(OH)_3$, HgO , Hg_2O u. geschmolzenem Phenanthrolin erhalten wird. Diese M. wird mit überschüssigem Kalkpulver gemischt, im Ofen bei 120° getrocknet u. die Base in einem SOXHLET-App. mit Pae. (D. 0,640—0,660) extrahiert. Man erhält aus 50 g *o-Phenylendiamin* 25 g reines *o-Phenanthrolin*. (Ann. Chim. applicata 23. 351—56. Juli 1933.) R. K. MÜLLER.

G. Tartarini und T. Samaja, *Abtrennung und Reinigung organischer Basen durch Metallamminbildung*. II. *Pyridin*, α -*Picolin*, *Isochinolin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Trennung des Pyridins von den homologen Basen kann durch Bldg. der Komplexverb. mit $Cu(ClO_4)_2$ erfolgen: Zu 20 ccm 50%ig. $NaClO_4$ -Lsg. werden 5 ccm Pyridin zugefügt, sodann tropfenweise gesätt. $CuSO_4$ -Lsg., bis sich kein Nd. mehr bildet; der Nd. wird mit $NaClO_4$ -Lsg. gewaschen u. dann mit NaOH dest. — α -Picolin läßt sich als Komplex mit $Ag_2S_2O_8$ gewinnen: 100 ccm 20%ig. α -Picolinlsg. werden mit 8 g $AgNO_3$, gel. in 20 ccm W., u. dann mit 15 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in konz. Lsg. versetzt, der Nd. mit wenig W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet; er entspricht der Formel $Ag_2S_2O_8 \cdot 4 C_6H_7N$. Im Scheidetrichter wird mit NaOH die Base abgeschieden u. über KOH getrocknet. — Die Verb. des Isochinolins mit $Ni(SCN)_2$ ist im Gegensatz zu der entsprechenden Chinolinverb. in W. unl. Sie wird gewonnen aus einer Lsg. von 1,92 g Isochinolinnitrat in 100 ccm W. durch Zusatz von 2,8 g $NiSO_4$, gel. in 200 ccm W., 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KSCN-Lsg. u. 10 g Na-Acetat (konz. Lsg.); der Nd. stellt ein hellblaues mikrokristallin. Pulver dar u. entspricht der Formel $Ni(SCN)_2 \cdot 4 C_6H_7N$. (Ann. Chim. applicata 23. 356—62. Juli 1933. Bologna, Inst. f. allg. Chemie.) R. K. M.

F. M. Rowe und A. T. Peters, *Eine neue Reaktion einiger von β -Naphthol-1-sulfonsäure abgeleiteter Diazosulfonate*. XI. *Konstitution der Phthalazinderivate*. (X. vgl. C. 1932. II. 1022.) In der I. Mitt. (C. 1926. I. 3474) wurde angenommen,

daß die Diazosulfonate aus β -Naphthol-1-sulfonsäure in wss. Sodalslg. Arylazonaphthochinonsulfonate I liefern, von denen diejenigen mit $R = \text{Nitroaryl}$ durch Einw. von NaOH über Carbonsäuren II u. Dihydrophthalazinessigsulfonsäuren in 1,3-Dihydrophthalazin-4-essigsäuren III übergehen. Diese Formel stützte sich u. a. darauf, daß es nicht gelang, die Verb. in N-Methyläther überzuführen. Inzwischen konnten aber GARFORTH u. PASK (unveröffentlichte Vers.) die Verb. mit $R = o\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ u. $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^1\cdot\text{NO}_2^2$ in N-Methyläther (VI) überführen. Die Ansichten über die Konst. der Phthalazine sind daher zu modifizieren. Das primär durch Einw. von NaOH entstehende Prod. kann auch IIa sein; doch kann auf jeden Fall der Ringschluß zu Verb. IV führen, die zu Verb. V hydrolysiert werden. In Übereinstimmung damit geben alle Verb. V mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. KOH N-Methyläther VI, die gegen HBr u. HJ bei 180 bzw. 140° beständig sind, u. Methylester VIa liefern. Die Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf die Methylester VII verläuft je nach der Natur von R verschieden. Bei $R = o\text{-Nitrophenyl}$ u. p-Chlor-o-nitrophenyl erhält man Verb. VIa; bei $R = m\text{-}$ u. p- $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ u. $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ erhält man Verb. VI, in anderen Fällen Gemische von VI u. VIa. — Die Red.-Prodd. von V sind nicht, wie früher angenommen, 1-Oxy-3-aminoaryltetrahydrophthalazin-4-essigsäuren, sondern 1-Oxy-3-aminoaryl-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren (V, R = Aminoaryl). Dies ergibt sich auch aus den erneut nachgeprüften analyt. Befunden u. aus den Analysen des „reduzierten Gelb II“ von BUCHERER u. FRÖHLICH (C. 1981. II. 3403). „Gelb I“ u. „Gelb II“ von BUCHERER u. FRÖHLICH sind IV u. V mit $A = p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Die beim Erhitzen von Gelb II u. reduziertem Gelb II mit verd. HCl entstehenden Prodd. vom F. 229 u. 255°, die BUCHERER u. FRÖHLICH als Decarboxylierungsprodd. ansahen, sind in Wirklichkeit Phthalazone. Vff. erhielten beim Erhitzen der entsprechenden Verb. V mit HCl (1:2) die zugehörigen Nitro- u. Amino-3-phenylphthalazone mit F. 333 u. 259°; das bei 229° schm. Prod. von BUCHERER u. FRÖHLICH ist ein Gemisch aus 4'-Nitro-3-phenyl- u. 4'-Nitro-3-phenyl-1-methylphthalazon-(4) u. wird nur bei Anwendung von verd. HCl erhalten.



Versuche. 1-Keto-3-aryl-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäuren (VI), aus 1-Oxy-3-aryl-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren (V) mit 10 Moll. KOH u. 1,4 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ oder 2 Moll. CH_3J . Die bei den einzelnen Verb. angegebenen Farben beziehen sich auf Lsgg. in a) Sodalslg., b) NaOH. Überführung in Methylester VIa durch Sättigen der Methanollsg. mit HCl bei 0° (beim Erhitzen erfolgt Verharzung). 1-Keto-3-p-nitrophenyl-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure (V), gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 241°. a) u. b) tief weinrot. Methylester (VII), gelbe Prismen aus Methanol, F. 166° (nicht wie C. 1926. I. 3474 angegeben, 153°). — 1-Keto-3-p-nitrophenyl-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ (VI), durch Methylierung von V u. von VII. Gelbliche Prismen aus Eg. oder Nadeln mit $1\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ aus Methanol, F. 207°. a) orangebraun, b) tief orangebraun. Methylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (VIa), durch Veresterung von VI. Gelbliche Prismen, F. 188°. — Verb. mit $R = m\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$: Methylierte Säure, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ (VI), gelbliche Prismen aus Eg. oder Äthylacetat, Nadeln aus Methanol, F. 235°, a) u. b) gelb. Methylester (VIa), gelbliche Prismen aus Äthylacetat, F. 180°. Methylierung von VII liefert nur VI. — $R = -\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^2\cdot\text{NO}_2^4$: Methylierte Säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (VI), strohgelbe Prismen aus Eg., F. 211°, a) gelb, b) orangebraun. Methylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$ (VIa), strohgelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 201°. Methylierung von VII liefert VIa u. wenig VI. — $R = -\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^1\cdot\text{NO}_2^4$: Methylierte Säure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ (VI), strohgelbe Prismen aus Eg., F. 218°. a) gelb, b) bräunlichgelb.

Methylester, $C_{15}H_{16}O_5N_3Cl$ (VIa), gelbliche Prismen aus Äthylacetat, F. 210—211°. Methylierung von VII liefert mehr VIa als VI. — $R = C_6H_5Cl_2^{2,6}NO_2^4$: *Methylierte Säure*, $C_{17}H_{13}O_5N_3Cl_2$ (VI), strohgelbe Prismen aus Eg., F. 216°. a) gelb, b) orangegelb. *Methylester*, $C_{15}H_{16}O_5N_3Cl_2$ (VIa), gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 186°. Methylierung von VII gibt VIa u. eine Spur VI. — $R = C_6H_5Br_2^{2,6}NO_2^4$: *Methylierte Säure*, $C_{17}H_{13}O_5N_3Br_2$ (VI), gelbliche Prismen mit $1C_2H_4O_2$ aus Eg., F. 240°, a) u. b) orange. *Methylester*, $C_{15}H_{16}O_5N_3Br_2$ (VIa), gelbliche Prismen aus Eg., F. 215°. Methylierung von VII gibt VIa u. etwas VI. — $R = C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5$: *1-Keto-3-benzolazophenyl-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure*, $C_{23}H_{20}O_3N_4$ (VI), gelbe Prismen aus Essigester, F. 189°, a) gelb, b) tieforange. *Methylester* VIa, nicht rein erhalten, gelblich, amorph, Zers. bei 105°. Methylierung von VII gibt fast nur VI. — $R = p-C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$: *Methylester* VII, rote Prismen aus Essigsäure, F. 105—109°, b) blauviolett, beim Erwärmen infolge Hydrolyse zu V tiefblau. Gibt bei der Methylierung ausschließlich *1-Keto-3-[4-nitrobenzolazophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure*, $C_{23}H_{19}O_5N_5$ (VI), bräunlichrote Prismen aus Eg., F. 246°, a) bräunlichgelb, b) braun bis olivbraun, l. in konz. HCl fuchsinrot. — Die *1-Oxy-3-aminoaryl-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren* (V) bilden, aus Sodalg. mit HCl gefällt, farblose Prismen. — $R = p-C_6H_4 \cdot NH_2$, $C_{16}H_{15}O_3N_3$, F. 239°. $R = m-C_6H_4 \cdot NH_2$, $C_{16}H_{15}O_3N_3$, F. 252°. $R = C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2^4$, F. 217°. (J. chem. Soc. London 1933. 1067—70. Aug. Leeds, Univ., Clothworkers Res. Lab.)

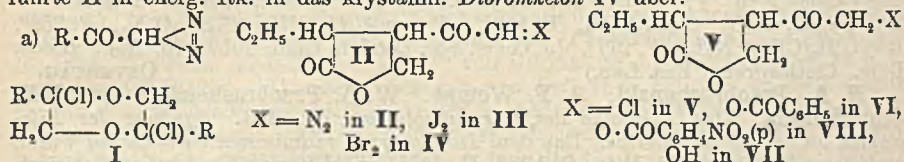
OSTERTAG.

N. A. Preobraschenski, A. F. Wompe, W. A. Preobraschenski und M. N. Schtschukina, *Über Alkaloide der Jaborandiblätter*. III. Mitt. *Synthese des Pilocarpins und des Pilocarpidins*. Das dem *Isopilocarpin* raumisomere *Pilocarpin* wurde nach demselben Verf. (II. Mitt., C. 1933. II. 2675) aus *d-Homopilopsäure* synthetisiert. Um die leicht erfolgenden Iso-umgruppierungen zu vermeiden, mußten dabei energ. Mittel vermieden werden. — Das Nitrat des synthet. *Pilocarpins* war nach F. u. Misch-F. (175,5—176,5°) mit dem des natürlichen ident. — Von den Zwischenprodd. bedurfte nur das *Chlorketon* (vgl. Verss.) der Isolierung u. Reinigung.

Versuche. *d-Homopilopsäurechlorid* entstand quantitativ aus *d-Homopilopsäure* u. *Thionylchlorid* durch mehrstd. Erhitzen auf 50—60° auf dem W.-Bad u. mehrmaliges Zusetzen u. Abdest. von Bzl.; hellgelbes, zähes Öl; ll. in Bzl. u. Ä. — Mit äth. *Diazomethan* entstand bei —15° das *Diazoketon*, dunkelgelbes, dickes Öl. Zersetzen bei —15° mit trockenem HCl, Waschen mit $NaHCO_3$, Trocknen über Na_2SO_4 u. Abdest. des Ä., Umkrystallisieren aus Ä. gab schneeweiße Nadeln des *Chlorketons* $C_9H_{13}O_3Cl_2$, F. 86—87°; 81% der Theorie (an Rohprod.); l. in w. Ä., Bzl., Acetyltetrachlorid u. Ä., unl. in W.; $[\alpha]_D^{17} = +115,3^\circ$. — Durch mehrstd. Erwärmen in A. mit *Phthalimidkalium* kamen nadelförmige Krystalle von *[Phthalimidomethyl]-d-homopilopylketon*, $C_{17}H_{17}O_5N$, durch Eindampfen der Mutterlauge, Extrahieren im Soxhlet mit Bzl. u. Verreiben von dessen Rückstand mit A. kam noch mehr davon, im ganzen 55% der Theorie. F. 157—158,5° (aus A. oder durch Sublimation), l. in Bzl. u. PAe., unl. in W. $[\alpha]_D^{18} = +66,77^\circ$. — Durch $13\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen des *Phthalimidderiv.* mit 20%ig. HCl wurde aus dem Filtrat von der *Phthalsäure* durch Eindampfen im Vakuum das *Hydrochlorid* des *[Aminomethyl]-d-homopilopylketons* gewonnen. Erwärmen mit *Kaliumrhodanid* in W., Abfiltrieren von gelblichen Krystallen, Eindampfen u. Extrahieren mit absol. A. gab 42% *2-Mercapto-4(5)-d-homopilopylimidazol*, *[Pilocarpidinthiol-(2)]*, $C_{10}H_{14}O_2N_2S$. F. (aus A.) 207—208,5° (Zers.), ll. in h. W., l. in h. A. u. in Methyl-A.; $[\alpha]_D^{14} = +122,96^\circ$. — Das *Thiol* wurde 3 Stdn. in W. mit $FeCl_3$ gekocht, mit K_2CO_3 die Lsg. alkal. gemacht, filtriert, verd. mit W. u. mit $CHCl_3$ extrahiert; dessen Rückstand (*Pilocarpidin*) wurde mit CH_2J stehen gelassen, nach Vertreiben des CH_2 —J-Uberschusses in W. gel. u. mit K_2CO_3 -Lsg. stark alkal. gemacht. Häufige $CHCl_3$ -Extraktion lieferte die *Pilocarpinbase* als hellgelbes, dickes Öl. Sie wurde ins *Nitrat* übergeführt; Ausbeute 25%₀, bezogen auf das *Thiol*; ll. in W., h. absol. A. u. Methyl-A. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus A. war der F. des synthet. *Pilocarpinnitrats*, $C_{11}H_{17}O_5N_3$, 175,5—176,5°, F. des natürlichen, 8-mal aus A. umkrystallisierten Nitrats 175—176,5°, Misch-F. 175—176°. $[\alpha]_D^{21}$ (synthet. in W.) = +82,64°; $[\alpha]_D^{11,5}$ (natürlich in W.) = +81,09°. — Bei den ersten Verss. wurden noch einige der erwähnten Zwischenprodd. isoliert: *Hydrochlorid* des *[Aminomethyl]-d-homopilopylketons*, $C_9H_{16}O_3NCl$, ll. in W., w. Methyl-A. u. Ä., F. 179—181°. $[\alpha]_D^{12,75} = +90,0^\circ$ (in W.). — *Pilocarpidinnitrat*, $C_{10}H_{15}O_5N_3$, ll. in W., in h. A. (Nadeln). F. 132,5—133°, Misch-F. mit synthet. *Isopilocarpidinnitrat*: 110 bis 112°; $[\alpha]_D^{19} = +71,78^\circ$ (in W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1536—41. 11/10. 1933. Moskau.)

KRÖHNKE.

N. A. Preobraschenski und M. J. Kabatschnik, *Über die Alkaloide der Jaborandi-blätter*. IV. Mitt. *Diazomethyl-rac.-isopilopylketon und seine Umwandlungsprodukte*. (III. vgl. vorst. Ref.) Durch zahlreiche Forscher (Lit. im Orig.) ist festgestellt, daß bei allmählichem Zusatz von *Säurechlorid*sg. zu überschüssiger *Diazomethan*sg. fast allein *Diazoketone* (a) entstehen, wenn die Temp. niedrig ist; bei 20° dagegen u. langsamem Zusatz der *Diazomethan*sg. zur überschüssigen *Säurechlorid*sg. bilden sich vorwiegend *ω-Chlorketone*, R·CO·CH₂·Cl, selten mit guter Ausbeute *1,4-Dioxanderivv.* (I). — Entsprechend beobachteten Vff. bei Einw. überschüssigen *Diazomethans* auf *rac. Isopilopsäurechlorid* in der Kälte das Auftreten des *Diazomethylketons*, dessen Analyse u. Umwandlungen für die Struktur II sprachen: Mineralsäuren zersetzen leicht unter N₂-Entw.; *Jod* reagierte sehr energ. in Lsg. zum *Dijodketon* (III); trockener Chlorwasserstoff führte in Chlormethylketon (V) über unter lebhafter N₂-Entw., farblose Fl., Kp._{8,6} 169—170°. — *Natriumbenzoat* lieferte das *Benzoylderiv.* VI des *Ketohomoisopilopalkohols* VII, auch das *p-Nitrobenzoylderiv.* VIII kristallisierte gut. VIII u. VI kamen auch unmittelbar aus den entsprechenden Säuren u. II. Andere Säuren führten erst bei 130—150° in Xylol langsam in die betreffenden *Ester* von VII über. *Brom* führte II in energ. Rk. in das kristalline *Dibromketon* IV über.

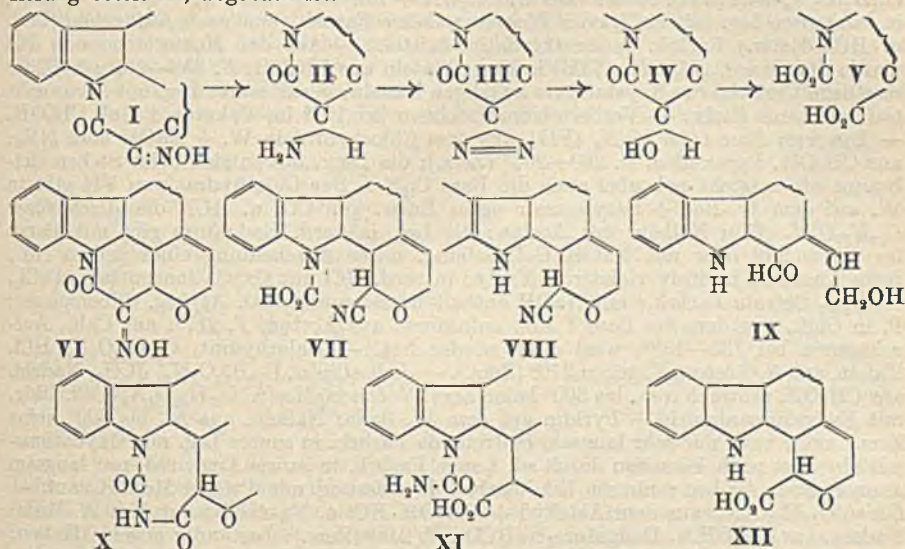


Versuche. *rac. Isopilopsäurechlorid* aus *rac. Isopilopsäure* mit SOCl_2 bei 70°; hellgelbes Öl, Ausbeute quantitativ. — Wurde zu überschüssiger äth. *Diazomethan*sg. bei —10° allmählich die äth. Lsg. des *Säurechlorids* zugefügt, so entwich 20 Min. lang stürm. N₂. Nach Stehen über Nacht, Filtrieren u. Abdest. des Ä. blieb das *Diazoketon* II als hellgelbes Öl zurück. — Durch Zugabe von äth. J_2 -Lsg. zur äth. Lsg. von II, zuletzt bei 40°, u. Filtrieren kamen gelbe Nadeln von *Dijodmethyl-rac.-isopilopylketon*, C₈H₁₀O₃J₂ (III), Zers. (aus wss. A.) 109°, l. in A., Bzl., Aceton, CHCl₃, wl. in Ä.; in W. PAe. u. Heptan unl. Die Lsgg. zers. sich langsam, besonders im Licht. — Entsprechend III, aber in CCl₄-Lsg., entstand mit Br₂ in CCl₄ das *Dibrommethyl-rac.-isopilopylketon* IV, F. (aus verd. A.) 76,5—77,5°. — Mit wss. Mineralsäuren wurde VII aus II wegen Zersetzlichkeit nicht rein erhalten. — *p-Nitrobenzoesäure* reagierte mit II auch bei 140° in Xylol unvollständig, verd. Sodalsg. trennte die Säure, Ä. unangegriffenes Keton ab: der Rückstand kam aus A. in feinen Nadeln des *p-Nitrobenzoats* des *Keto-rac.-homoisopilopalkohols*, C₁₅H₁₅O₇N (VIII); unl. in W., PAe., Heptan u. Ä., l. in A. u. Bzl. F. (aus A.; bei 100° im Vakuum getrocknet) 129,5—130°. VIII entsteht auch aus V mit *Natrium-p-Nitrobenzoat* in A. F. 127,5—129°. — Nach beiden Verff. wurde auch das *Benzoat* des *Keto-rac.-homoisopilopalkohols*, C₁₅H₁₅O₅ (VI), dargestellt. F. (aus wss. A.) 71,5—72°, bzw. 70—71°, Misch-F. 70—71°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1541—45. 11/10. 1933. Moskau.)

KRÖHNKE.

Heinrich Wieland und Koozoo Kaziro, *Abbauversuche vom Isonitrosostrychnin aus. Über Strychnosalkaloide*. XIII. (XII. vgl. C. 1933. I. 1624.) Vers., von den Isonitrosoverb. der Strychnosalkaloide aus in den Lactamring einzudringen (vgl. C. 1932. II. 67) sind nach zwei Richtungen durchgeführt worden. 1. Durch Red. u. weitere Rkk. entsprechend den Formeln I—V. — *Isonitrosobrucin* ist über *Aminobrucin* in die Diazoverb. übergeführt worden; *Oxybrucin* wurde noch nicht erhalten. — 2. Weiter führten die Bemühungen, mit Hilfe der BECKMANNschen Umlagerung das Isonitrosostrychnin umzuformen. Die Rk. mit SOCl_2 verläuft verschieden, je nachdem man das Chlorhydrat der Isonitrosobase oder die freie Base selbst zur Anwendung bringt. In ersterem Falle ergeben sich die untersuchten Rkk. u. Verb. aus den Formeln VI—IX. Die Ableitung steht im Einklang mit der nach LEUCHS u. ROBINSON für *Isonitrosostrychnin* (VI) angenommenen Teilformel. Daß der N(a) des Lactamringes beim Übergang von C₂₁H₂₁O₃N₃ in C₁₃H₂₂O₂N₂ sekundär u. damit bas. geworden ist, beweist die intensive Farbkr., die VIII u. IX im Gegensatz zu VII in saurer Lsg. mit FeCl₃ oder Chromsäure geben u. die durch Bldg. eines Diphenochinonimoniumsalzes zustandekommt (vgl. Mitt. VI). Diese Rk. hat sich diagnost. als sehr nützlich erwiesen. Andererseits hat die freigelegte Iminogruppe durch die Hereinziehung des Benzolkernes in oxydative Rkk. das weitere Eindringen

in das angrenzende Ringsystem sehr erschwert. Bei der Umsetzung der freien Base VI mit SOCl_2 entsteht neben VII die Verb. XI, die wohl aus dem zuerst gebildeten cycl. Harnstoff X durch Hydratisierung entstanden ist u. durch Verseifung in XII übergeführt wird, eine Substanz, in der der Lactamring zu der um ein C-Atom ärmeren offenen Aminosäure, der *Norstrychninsäure*, die anscheinend nicht mehr zur Lactamierung bereit ist, abgebaut ist.



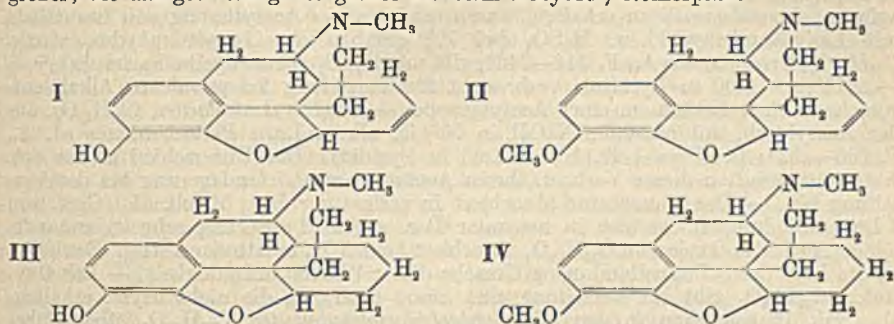
Versuche. A. 12-Aminostychnin u. seine Umsetzungen. Isonitrostychnin gibt mit SnCl_2 in konz. HCl auf dem W.-Bade das Chlorhydrat des 12-Aminostychnins, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$ (II); Nadeln, aus A. + Ä., bräunt sich gegen 170° , wird gegen 250° schwarz, ohne zu schm.; mit Oxydationsmitteln keine Farbkr. — Die freie Base, aus h. W., gibt schwach gelbe Nadeln, F. $83-85^\circ$. — Die ganz reine Base ist farblos, färbt sich aber sehr leicht gelb. — Entsteht auch aus I mit ZnCl_2 + konz. HCl bei Siedetemp.; das ZnCl_2 -Doppelsalz $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ bildet Nadeln, aus wss. Lsg., F. $305-312^\circ$ (Zers.), Braunfärbung von 250° ab; färbt sich bei längerem Aufbewahren schwach rosa. — 12-Diazostychnin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ (III), aus dem Chlorhydrat von II + NaNO_2 u. verd. HCl; das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln, aus W., bräunt sich gegen 170° , bei höherer Temp. Schwärzung. Gibt in wss. Lsg. mit Soda die freie Base; aus A.-W., F. $107-108^\circ$ (Zers.); ein Präparat zers. sich erst bei $129-130^\circ$; die Zers. ist anscheinend von katalyt. Einflüssen abhängig; es werden auch Präparate vom F. $189-190^\circ$ (Zers.) erhalten. — 12-Oxystychnin, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV), aus III + 7 n.- H_2SO_4 auf dem W.-Bad; das Chlorhydrat, Prismen, gibt mit NaOH die freie Base; aus Aceton, F. 205° . — Oxystychninchlorhydrat gibt in Eg. mit PtO_2 u. H_2 + NaOH Dihydro-12-oxystychnin; Nadeln, aus Bzl., F. $282-284^\circ$ (Zers.); in H_2SO_4 -Lsg. beständig gegen KMnO_4 ; Verb. IV färbt sich mit sd. $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$ nach dem Ansäuern rotviolett, während die Dihydroverb. farblos bleibt. — Bromdihydro-oxystychnin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$, Bldg. mit Br-W. in verd. HCl + SO_2 u. Soda; Prismen, aus A., F. $290-292^\circ$. — Dihydrooxystychnin gibt in Aceton + Eg. + KMnO_4 bei Zimmertemp. die Dicarbonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$ (V?); Prismen, aus NaOH-Essigsäure, F. 296° (Zers.); li. in Alkalien, durch Säuren wieder fällbar; in verd. HCl mit FeCl_3 erst nach mehrstd. Stehen sehr schwache Farbkr.; in einem Vers. mit Baryt im Überschuß bei Siedetemp. Abspaltung von CO_2 ; die mit HCl angesäuerte Lsg. gibt mit Oxydationsmitteln jetzt eine tiefe, rotbraune Farbe. — Isonitrosobrucin gibt bei Red. mit Zn-HCl das Aminobrucin-ZnCl₂-Doppelsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$; Nadeln, aus wss. Lsg. + HCl, schwach rosa, Zers. nicht unter 300° ; Braunfärbung beginnt tiefer als beim Strychninderiv. — Das Nitrosamin der Isonitrosodihydrobrucinsäure gibt in W. + $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. Behandlung des Doppelsalzes mit Zn-Staub + Eg. unter Kühlung + konz. HCl das ZnCl_2 -Doppelsalz der Aminoverb. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$,

Krystalle, aus W.-HCl. — 12-Diazobrucin, $C_{23}H_{24}O_4N_4$, Bldg. analog III; unstabiler als dieses; bräunlichgelbe Nadeln, aus A.-W., F. 100,5—101° (Zers.). — Aus Amino-dihydrobrucin konnte eine Diazoverb. nicht erhalten werden. — B. Die BECKMANNsche Umlagerung des 12-Isonitrosostrychnins. Isonitrosostrychnin-HCl gibt mit $SOCl_2$ unter Kühlung das Chlorhydrat der Carbaminsäure $C_{21}H_{21}O_3N_3 \cdot HCl$ (VII), Nadeln aus w. CH_3OH + Aceton oder A., F. über 300° (Zers.); in salzsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ oder Bichromat keine Farbrk., erst nach Aufkochen (CO_2 u. HCN-Entw.) Farbrk. gegen Oxydationsmittel. — Aus der Mutterlauge von VII wurde die Base $C_{22}H_{21}ON_3$ (VIII) isoliert; Nadeln aus CH_3OH , F. 258—259°; bei 235° deutliche Umbldg. der Krystallform zu langen Nadeln; in salzsaurer Lsg. mit Bichromat tief rotbraune Farbe. — Verliert beim Trocknen bei 120° im Vakuum 1 Mol. CH_3OH . — Die freie Base $C_{21}H_{21}O_3N_3$ (VII), aus dem Chlorhydrat in W. + NaOH oder NH_3 ; aus CH_3OH , Pyramiden, F. 260—263° (Zers.); die Lsgg. färben sich beim Stehen tiefbraun; oft entsteht nebenbei auch die Base C_{19} . — Das Chlorhydrat von VII gibt in W. auf dem W.-Bad + Barytwasser unter Entw. von CO_2 u. HCN die Aldehydbase $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (IX); Nadeln, mit Aceton; die Lsg. in verd. Essigsäure gibt mit Baryt im Überschuß oder mit NaOH Gelbfärbung, unter Abscheidung eines gelben Nd.; beim Ansäuern intensiv violettrote Farbe; in verd. HCl mit Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, tiefrote Farbrk.; mit NaOH enthaltender ammoniakal. Ag-Lsg. Silberspiegel; ll. in CHl_4 , von dem die Base 1 Mol. aufnimmt; aus Aceton, F. 217°; aus CHl_4 , Aufschäumen bei 135—138°, wird dann wieder fest. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, Tafeln, aus A.-Aceton, F. gegen 310° (Zers.). — Jodmethylat, $C_{10}H_{22}O_2N_2 \cdot JCH_3$, Nadeln, aus CH_3OH , schwach rosa, bis 300° keine Zers. — Diacetylderiv., $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, Bldg. mit Essigsäureanhydrid + Pyridin auf dem W.-Bade; Nadeln, aus A., bis 300° keine Zers.; keine bzw. nur sehr langsam auftretende Farbrk. in saurer Lsg. mit Oxydationsmitteln; erst nach Verseifen durch sd. Lauge Farbrk. in saurer Lsg.; red. nur langsam ammoniakal. Ag-Lsg.; nimmt bei katalyt. Hydrierung mit PtO_2 1 Mol. H_2 auf. — Oxim, $C_{19}H_{23}O_2N_3$, aus dem Aldehyd + $NH_2OH \cdot HCl$ u. Na-Acetat auf dem W.-Bade; Nadeln, aus CH_3OH u. Essigsäure-NaHCO₃, F. 245° (Zers.); beständig gegen Alkalien; in saurer Lsg. mit Oxydationsmitteln intensive Farbrk. Reagiert mit $SOCl_2$; nimmt mit PtO_2 + H_2 in 2-n. Essigsäure 1 Mol. H_2 auf. — Oxim des Diacetylderiv. $C_{23}H_{27}O_4N_3$, Nadeln, aus Essigsäure-Bicarbonat, F. 206—207° (Zers.). — Reines Isonitrosostrychnin gibt mit $SOCl_2$ bei Zimmertemp. Verb. $C_{21}H_{21}O_3N_3$ (VII) als Chlorhydrat u. das salzsaure Salz des Harnstoffs $C_{21}H_{23}O_4N_3$ (XI); das Chlorhydrat $C_{21}H_{23}O_4N_3 \cdot HCl$, gibt Nadeln, aus verd. NaOH + HCl, F. 270—272° (Zers.). Der freie Harnstoff gibt Krystalle, F. 275—276° (Zers.). — Die Harnstoffbase entwickelt mit h. konz. H_2SO_4 keine CO_2 ; Farbrk. gegen Oxydationsmittel in saurer Lsg. negativ; erst nach längerem Kochen mit NaOH positiv; wss. Lsg. der freien Säure gegen Lackmus sauer. — Verb. XI gibt mit n-NaOH am Rückfluß unter Entw. von NH_3 u. nach Ansäuern mit 2 n-HCl (CO_2 -Entw.) die Norstrychninsäure, $C_{20}H_{22}O_3N_2$ (XII); Prismen, aus W., F. 295 bis 296° (Zers.); in verd. HCl mit $FeCl_3$ tief rotbraune Farbrk.; die wss. Lsg. der reinen Säure gegen Lackmus ziemlich stark sauer; reagiert in CH_3OH mit Diazomethan unter N_2 -Entw. — Isonitrosostrychnin gibt mit Toluolsulfochlorid + Pyridin Verb. $C_{23}H_{27}O_3N_3S$, indem ein Toluolsulforest in die Isonitrosogruppe eingetreten ist; gelbe Prismen, aus A., F. oberhalb 290° (Zers.); unl. in Alkalien. — Isonitrosobrucin verhält sich analog unter Bldg. einer Verb. (als Chlorhydrat); gelbe Nadeln, aus Bzl.-A., Zers. oberhalb 290°. (Liebigs Ann. Chem. 506. 60—76. 18/9. 1933. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Lyndon F. Small, Kechee C. Yuen und Louis K. Eilers, Über die katalytische Hydrierung der Halogenmorphine: Dihydrodesoxymorphin-D. (Vgl. C. 1933. II. 2370.) Katalyt. Hydrierung der drei bekanntesten Halogenmorphine gibt Dihydrodesoxymorphin-D (III), Tetrahydrodesoxymorphin u. ein nicht identifiziertes Öl. — Verb. III wird fast quantitativ auch durch Demethylierung von Dihydrodesoxycodein-D (IV) u. durch kontrollierte Hydrierung von Desoxymorphin-C (I) erhalten. — Elektrolyt. Red. von Bromomorphid gibt hauptsächlich Desoxymorphin-A; Red. von α -Chloromorphid oder Bromomorphid mit amalgamiertem Zn u. HCl gibt Desoxymorphin-A, β -Isomorphin u. wahrscheinlich andere Morphinisomere. — Während α - u. β -Chloromorphid hauptsächlich III bei der katalyt. Red. geben, gibt Bromomorphid nur wenig III u. große Mengen eines unkrystallisierbaren Öles, das vielleicht in seiner Struktur dem Bisdihydrodesoxycodein entspricht. — Verss., zum Vergleich Bisdihydrodesoxymorphin durch Demethylierung der entsprechenden Codeinverb. mit HJ herzustellen,

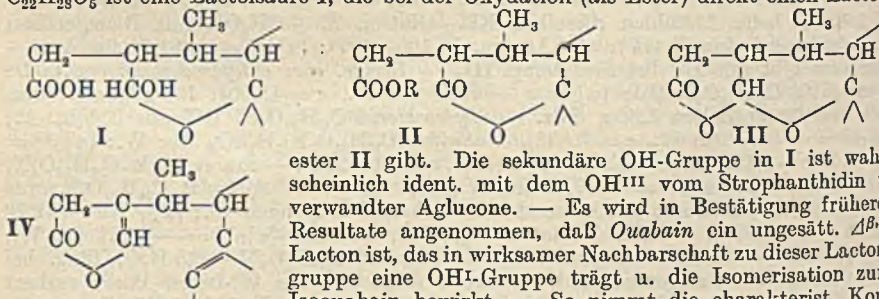
führen zu einer J-haltigen Phenolbase. — Bei den Halogenmorphiden steigert die Hydrierung in schwach saurer Lsg. die Ausbeute an Tetrahydrodesoxymorphin unter Abnahme der öligen Prodd. Bei den Halogenocodiden werden gute Ausbeuten an *Dihydrodesoxycodin-D* (IV) nur durch Hydrierung in saurer Lsg. erhalten, in A. entstehen fast ausschließlich *Tetrahydrodesoxycodin* oder *Bisdihydrodesoxycodin*; doch hängen die Hydrierungsergebnisse oft von geringen Unterschieden im Katalysator oder in den Bedingungen ab. — Im Gegensatz zu ihren Codeinanalogen II u. IV werden I u. III durch elektrolyt. Red. nicht verändert. — Die physiolog. Wrkg. von III wurde von N. B. Eddy unters.; es ist aktiver als Dihydromorphin; seine Giftigkeit ist ungefähr die gleiche wie vom Dihydromorphin, doch die respirator. u. analget. Effekte sind größer; die analget. Wrkg. ist größer als beim Dihydro- γ -isomorphin.



Versuche: α -Chloromorphid; $[\alpha]_D = -363,6^\circ$ (in CH_3OH ; $c = 0,528$). Gibt bei Hydrierung mit Pd-BaSO₄ in absol. CH_3OH *Tetrahydrodesoxymorphin*, F. 228—230°, geringe Mengen einer Base vom F. 272—276°, ein Hemihydrat von III vom F. 155—170° u. *Dihydrodesoxymorphin-D* C₁₇H₂₁O₂N (III); Krystalle, aus Aceton oder Äthylacetat, F. 188—189°; $[\alpha]_D^{28} = -76,8^\circ$ (in absol. CH_3OH $c = 1,614$); wird in alkoh. Lsg. rot; Platten, aus Aceton + W.; sublimiert zwischen 140 u. 170° bei 0,001 mm; verhält sich abnorm in Campher: das Gemisch zeigt zwei FF. 133,5° u. 166° u. beim Abkühlen dieselben EE. Gibt in Ä. + CH_3OH mit Diazomethan *Dihydrodesoxycodin-D* (IV); aus Aceton, F. 106—107°; $[\alpha]_D^{20} = -81,3^\circ$ (in A.). — Letzteres gibt mit HJ bei Siedetemp. III. — *Derivv. vom Dihydrodesoxymorphin-D: Hydrojodid* C₁₇H₂₁O₂N·HJ; $[\alpha]_D^{25} = -48,4^\circ$ (in W., $c = 1,650$); 100 g gesätt. wss. Lsg. bei 25° enthalten 3,86 g Salz. — *Hydrochlorid* C₁₇H₂₁O₂N, HCl aus 95%/ig. A.; $[\alpha]_D^{27} = -68,8^\circ$ (in W., $c = 0,898$). — *Sulfat* (C₁₇H₂₁O₂N)₂H₂SO₄, aus W.; $[\alpha]_D^{29} = -57,9^\circ$ ($c = 1,425$); färbt sich bei 210°, schm. nicht bei 230°. — *Saures Oxalat* C₁₉H₂₃O₄N, aus 50%/ig. A.; $[\alpha]_D^{28} = -57,9^\circ$ (in W., $c = 1,659$). — *Salicylat* C₂₂H₂₇O₅N, aus 95%/ig. A., krystallisiert anscheinend mit wechselnden Mengen W.; $[\alpha]_D^{28} = -42,8^\circ$ (in A., $c = 0,794$). — *Jodmethylat* C₁₈H₂₄O₂NJ, aus A.; $[\alpha]_D^{27} = -46,6^\circ$ (in W., $c = 1,009$). — *Dihydrodesoxymorphin-D-hemihydrat* C₁₇H₂₁O₂N + 0,5 H₂O, Bldg. bei Hydrierung der Halogenmorphide; entsteht nicht aus der W.-freien Base; verliert das W. nicht unter der Temp., bei der es sublimiert; F. 162—164° (Gasentw.); $[\alpha]_D^{28} = -78,6^\circ$ (in Essigester, $c = 1,076$); gibt beim Sublimieren die wasserfreie Base. — *Desoxymorphin-C-hydrochlorid* gibt in Eg. mit H₂ u. PtO₂ *Tetrahydrodesoxymorphin* (*Salicylat*, F. 232°; $[\alpha]_D^{25} = -31,6^\circ$) u. *Dihydrodesoxymorphin-D*. — α -Chloromorphid (5 g) gibt bei Hydrierung mit Pd-BaSO₄ in saurer Lsg. 1,5 g Hemihydrat von III, 1,5 g Tetrahydrodesoxymorphin u. 1,0 g wasserfreies III. — β -Chloromorphid, aus Morphin + rauchender HCl bei 100°; gereinigt über das Tartrat ($[\alpha]_D^{25} = +7,4^\circ$; in W.; $c = 2,708$); F. 182°; $[\alpha]_D^{25} = -4^\circ$ (in CH_3OH ; $c = 2,115$). — Gibt bei der Hydrierung (5,34 g) in CH_3OH mit Pd-BaSO₄ 4,5 g III, 3 g wasserfrei u. 1,5 g Hemihydrat; in verd. HCl-Lsg. entsteht nur das Hemihydrat von III mit ca. 17% Tetrahydrodesoxymorphin. — *Bromomorphid*, aus CH_3OH , sintert u. wird dunkel bei 164°, F. oberhalb 200°; $[\alpha]_D^{28} = +73,9^\circ$ (in CH_3OH , $c = 2,788$); gibt beim Hydrieren in CH_3OH + Pd-BaSO₄ aus 4,85 g 1,0 g Hemihydrat von III u. ein viscoses Öl, das wenig der beim α -Chloromorphid erwähnten hochschm. Base enthält; das Methylierungsprod. des Öles (mit Diazomethan erhalten) gibt ein Jodmethylat vom F. 235—238°; ist kein Jodmethylat einer dimolekularen Base. Die Hydrierung von Bromomorphid in CH_3OH mit PtO₂ gibt anscheinend nur Tetrahydrodesoxymorphin;

in verd. HCl entstehen bei der Hydrierung aus 4,85 g 2,4 g Hemihydrat von III, 0,2 g Tetrahydrodesoxymorphin u. 1,2 g unkrystallisiertes Öl. — Bromomorphid gibt bei der elektrolyt. Red. in 20%ig. H_2SO_4 bei 20° *Desoxymorphin-A*, F. 257 bis 258° (Zers.); *Salicylat*, F. 248—250°; $[\alpha]_D^{25} = +93,6^\circ$ (in CH_3OH ; $c = 0,801$). — α -Chloromorphid gibt bei der Red. mit Sn u. konz. HCl ein Hydrochlorid vom F. 263,5° (Zers.); $[\alpha]_D^{27} = -78,1^\circ$ (in W., $c = 1,050$); entsteht auch aus α -Chloromorphid mit $SnCl_2$ u. konz. HCl unter Druck bei 100°; ist nicht ident. mit dem Prod. von SCHRYVER u. LEES (J. chem. Soc. London 77 [1900]. 1024). (J. Amer. chem. Soc. 55. 3863—70. Sept. 1933. Virginia, Univ., COBB, Chem. Lab.) BUSCH.

Walter A. Jacobs und Newell M. Bigelow, *Ouabain*. II. *Abbau von Isoouabain*. (I. vgl. C. 1932. II. 1634.) Vers., *Isoouabain* zu hydrolysieren, um das Isoaglucon, *Isoouabagenin* zu erhalten, waren erfolglos. — Acetylierung von *Isoouabain* mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 bei 70° ergaben ein *Acetyltrianhydrooxylacton* $C_{22}H_{28}O_5$; Prismen, aus A., F. 244—246°; gibt mit H_2SO_4 citronengelbe Farbe; $[\alpha]_D^{22} = -22,7^\circ$ ($c = 1,00$ in Pyridin); verbraucht für Verseifung 2 Äquivalente Alkali entsprechend einer Lacton- u. einer Acetylgruppe. — *Oxytrianhydroacton*, $C_{22}H_{26}O_3$, aus der Acetylverb. mit sd. 0,5 n-NaOH in 50%ig. alkoh. Lsg.; Plättchen, aus sd. A., F. 256—258°; $[\alpha]_D^{22} = +29,1^\circ$ ($c = 1,00$ in Pyridin). Der Unterschied in der opt. Aktivität zwischen dieser Verb. u. ihrem Acetat weist auf Umlagerung bei der Verseifung hin. — Das Monoacetat absorbiert in essigsaurer Lsg. 3 Moll. H_2 (Ggw. von 3 Doppelbindungen), ist also in neutraler Lsg. gegen Hydrierung sehr widerstandsfähig. Auch das Oxylacton $C_{22}H_{26}O_4$ absorbiert keinen H_2 in Äthylacetatls. Zweifellos ist die Lage der 3 Doppelbindungen Ursache dieser Widerstandsfähigkeit. — Das Oxylacton $C_{22}H_{26}O_4$ gibt bei Verseifung eine Säure $C_{22}H_{26}O_5$, die nicht kryst. erhalten, aber mit Diazomethan in den *Oxytrianhydroactolmethylester*, $C_{23}H_{30}O_5$, übergeführt werden konnte; Rhomben, aus A., F. 214—216° (Zers.); Lsg. in H_2SO_4 ist orangegelb, dann hochrot; $[\alpha]_D^{23} = +1,6^\circ$ ($c = 0,985$ in Pyridin). — Dieser Ester gibt bei Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure einen *Keotriandhydroactonmethylester*, $C_{23}H_{26}O_5$; Plättchen, aus Chlf.-A., F. 210—213°; Lsg. in H_2SO_4 ist schwach grüngelb, bald verschwindend; $[\alpha]_D^{23} = +172,5^\circ$ ($c = 1,025$ in Pyridin); erfordert bei der Verseifung mehr als 2 Äquivalente Alkali, wohl infolge weitergehender Zers. — Die Säure $C_{22}H_{26}O_5$ ist eine Lactolsäure I, die bei der Oxydation (als Ester) direkt einen Lacton-



ester II gibt. Die sekundäre OH-Gruppe in I ist wahrscheinlich ident. mit dem OH^{III} vom Strophanthidin u. verwandter Aglucone. — Es wird in Bestätigung früherer Resultate angenommen, daß *Ouabain* ein ungesätt. $\Delta^{\beta\gamma}$ Lacton ist, das in wirksamer Nachbarschaft zu dieser Lactongruppe eine OH^I-Gruppe trägt u. die Isomerisation zum *Isoouabain* bewirkt. — So nimmt die charakterist. Konfiguration des Isogenins, wie die Formel III zeigt, nicht an der obigen Acetolyserk. teil. — Die Extradoppelbindung des *Anhydroouabainheptaacetats* entsteht durch Verlust des tertiären OH^I des Aglucons (vgl. Formel IV). — Die analyt. Resultate der neuen Verb. bestätigen, daß *Ouabain* eine C_{29} -Verb. ist u. sein Genin die Zus. $C_{23}H_{34}O_8$ hat. (J. biol. Chemistry 101. 15—20. Juni 1933. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) BUSCH.

R. H. F. Manske, *Die Alkaloide von Fumariaceen*. VII. *Dicentra eximia* (Ker) Torr. (VI. vgl. C. 1933. II. 551.) EGGLESTON, BLACK u. KELLY (C. 1930. I. 697) haben aus dieser in Virginien reichlich wachsenden Pflanze außer amorphen Basen eine durch die Schwerlöslichkeit ihres Hydrochlorids ausgezeichnete krystalline Base von F. 165° isoliert u. Eximin genannt. Vff. haben diese Base ebenfalls erhalten (Ausbeute 0,41%), aber festgestellt, daß sie nicht neu, sondern mit *d-Dicentrin* ident. ist. Zur Identifizierung ist die Methinbase vorzüglich geeignet. Der Name Eximin für dieses Alkaloid ist somit zu streichen. — Außerdem wurden isoliert: *Protopin* (0,45%), *d-Glaucin* (0,03%), welches bisher nur in *Glaucium luteum* aufgefunden worden ist, u. 3 neue phenol. oder schwach saure Basen. Eine der letzteren (nur 0,01%) konnte

bisher nur in Form von Salzen charakterisiert werden u. wird vorläufig als *Alkaloid* δ bezeichnet; sie ähnelt dem Bicucin (VI. Mitt.) darin, daß sie auch in überschüssigem NH_4OH l. ist, scheint aber mit demselben nicht ident. zu sein. Die beiden anderen Phenolbasen werden *Eximin* (0,30%) u. *Eximidin* (0,04%) genannt u. sind aus alkal. Lsg. mit Ä. extrahierbar. Hierin gleichen sie dem Corydin u. Isocorydin, mit welchem Paar sie nicht nur isomer sind, sondern auch in der Anwesenheit von 1 OH u. 3 OCH_3 übereinstimmen. Vermutlich sind beide Alkaloide Aporphinbasen.

Versuche: Die Isolierung der Alkaloide erfolgte nach dem in der IV. Mitt. beschriebenen Verf.; es muß auf das Original verwiesen werden. — *Dicentrin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Isoliert als wl. Hydrochlorid, dieses mit h. wss. KOH zerlegt. Aus CH_3OH (Kohle) Prismen, F. (korr.) 169°. *Pikrat*, aus CH_3OH , F. (korr.) 180°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NJ}$, CH_3OH , aus CH_3OH + wenig Ä., F. (korr.) 188—189°, weniger gut aus W. mit 1 H_2O , F. (korr.) 224°. — *Dicentrinmethin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Base in Chlf.- CH_3OH mit überschüssigem CH_3J 1 Stde. gekocht, verdampft, in h. W. gel., Filtrat nach Abkühlen mit überschüssigem KOH versetzt, mit Kohle filtriert u. erhitzt. Aus CH_3OH Platten, F. (korr.) 159°, in A. intensiv blauviolett fluoreszierend. *Hydrochlorid*, aus W. Nadeln, F. 302° (Schäumen). *Jodmethylat*, aus viel W. gelbliche Prismen; wird durch Erhitzen mit KOH in $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ u. ein teilweise kristallines, zur Polymerisierung neigendes Prod. gespalten, offenbar ein substituiertes Vinylphenanthren. — *Glucicin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, aus Ä. gelbliche Prismen, F. (korr.) 120°. H_2SO_4 -Lsg. farblos, langsam blau, beim Erhitzen tief violett oder purpurn, auf Zusatz von W. orange. — *N-Carboäthoxy-8-[\beta-(methylamino)-äthyl]-2,3,5,6-tetramethoxyphenanthren*, $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$. Aus vorigem mit $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ u. Alkali. Rhomb. Platten, F. 115°, wl. in k. CH_3OH , Ä., ll. in Chlf. — *Eximin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Trennung vom Eximidin durch fraktionierte Krystallisation der Hydrobromide aus W. Der wl. Teil war *Eximinhydrobromid*, rhomb. Platten, bei 248° dunkel, F. (korr.) 270° (Zers.). Durch Lösen in h. W. u. vorsichtigen Zusatz von verd. NH_4OH die freie Base, aus Essigester Prismen, F. (korr.) 142°, aus CH_3OH + Ä. Nadeln mit wahrscheinlich 1 CH_3OH , F. (korr.) 116—117° (Gasentw.). In Chlf.- CH_3OH das *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NJ}$, 2 H_2O , aus W. (Kohle) nach Verdampfen u. Zugeben von etwas CH_3OH u. Ä. Prismen, bei ca. 180° das W. abgebend, F. (korr.) 212° (Zers.). — *Eximidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, aus Ä. (Kohle) Nadeln, F. (korr.) 133°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NJ}$, aus CH_3OH (Kohle) + Ä. Nadeln, bei 190—195° dunkel, Zers. (korr.) 218°. — *Protopin*, aus Chlf.- CH_3OH Krystalle, F. (korr.) 211°. — *Alkaloid* δ . In CH_3OH mit konz. HBr u. Ä. das *Hydrobromid*, aus CH_3OH + Ä. Nadeln, F. (korr.) 239° (Zers.). Ähnlich das *Hydrochlorid*, Zers. (korr.) 237—238°. (Canad. J. Res. 8. 592—99. Juni 1933. Ottawa [Canada], Nat. Res. Lab.)

LINDENBAUM.

P. A. Orechow und S. S. Norkina, *Über Alkylderivate des Anabasis*. 4. Mitt. Das scheinbare Vorkommen von *Methylanabasin* in *Anabasis aphylla*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 69 ref. Arbeit. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promschlennost] 1932. 407—11.)

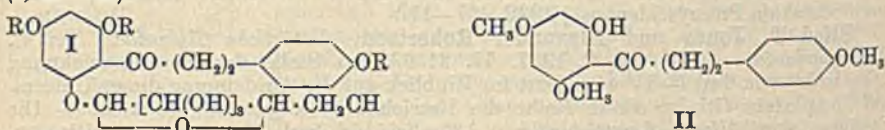
DEGNER.

Elfed T. Jones und Alexander Robertson, *Natürliche Glykoside*. Teil V. *Ruberythrin säure*. (IV. vgl. C. 1931. II. 2166.) An Stelle der Hauptbezeichnung „*Glucoside*“ von Teil I—IV wird jetzt im Hinblick auf die Ausdehnung dieser Unters. auf komplexere Glieder dieser Reihe die Bezeichnung „*Glykoside*“ gewählt. — Die Synthese von *Alizarin- β -gentiobiosid* u. *- β -cellobiosid* (vgl. ZEMPLÉN u. MÜLLER, C. 1929. II. 2329) wird wiederholt u. festgestellt, daß der Bioserest in ersterer Verb. in 2-Stellung steht, da bei der Methylierung des Heptaacetats ein Methyläther entsteht, der bei Hydrolyse *1-O-Methylalizarin* gibt. Danach sind synthet. *β -Cellobiosid* u. das *Octaacetyl- β -maltosid* (vgl. ROBERTSON, C. 1930. II. 2763) ähnlich konstituiert. — Ein direkter Vergleich zeigt, daß *Ruberythrin säure* weder mit *Alizarin-2- β -gentiobiosid* noch mit *Alizarin-2- β -cellobiosid* ident. ist. Die Verb. ist auch kein *β -Maltosid*, da sein O-Acetylderiv. nicht mit dem Octaacetat von *Alizarin-2- β -maltosid* ident. ist. — Es wurde gefunden, daß *Ruberythrin säure* durch Emulsin hydrolysiert wird, wonach die Glykosidbindung am Agluconrest vom n. β -Typ ist. Wenn auch das resultierende *Alizarin* identifiziert werden konnte, verhinderte Mangel an Material eine genaue Unters. des Zuckerrestes. Durch Phloroglucin- u. Orcinrk. wurde in der durch Enzym- oder Säurehydrolyse erhaltenen wss. Lsg. die Ggw. eines Pentoserestes in dem Glykosid nachgewiesen; wahrscheinlich ist danach *Ruberythrin säure* ein *Pentosido- β -glucosid* des *Primverosid-* oder *Vicianosidtyps* [$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{—O}(\beta)\text{—C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{—O—C}_5\text{H}_9\text{O}_4$]. — Das synthet. dargestellte *Heptaacetat* des *2- β -Primverosids* von *Alizarin* ist nicht ident. mit dem Acetat von *Ruberythrin säure*. — Da sich *Ruberythrin säure* in Alkalien

unter Bldg. roter Salze löst, ist die Verb. ohne Zweifel ein Biosid u. nicht ein Diglykosid.

Versuche: *Heptaacetat von Alizarin-β-gentiobiosid*, aus Alizarin, Heptaacetyl-α-gentiobiosidylbromid, Ag₂O u. Chinolin in sd. Essigsäure; aus Essigsäure-A., F. 260°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 120° das *Octaacetat*; blaß citronengelbe Nadeln, aus Essigsäure-A., F. 236°. — Das Heptaacetat gibt mit CH₃J, Ag₂O u. Aceton am Rückfluß *O-Heptaacetyl-β-gentiobiosid des 1-O-Methylalzarins*, C₄₁H₄₄O₂₁; blaßgelbe Nadeln, aus CH₃OH-Essigsäure, F. 240°. Gibt in h. Essigsäure bei 90° + konz. HCl + CH₃OH am Rückfluß *1-O-Methylalizarin*; orangegelbe Nadeln, aus w. CH₃OH, F. 179°. — Das Heptaacetat gibt in w. CH₃OH mit 5%ig. wss. NaOH bei 60° nach Ansäuern mit Essigsäure + gas. Pb-Acetat u. Zers. mit H₂S *Alizarin-β-gentiobiosid* C₂₆H₂₈O₁₄; orange Prismen, aus A., F. 178—180°; gibt aus w. W. ein Hexahydrat; orange gelbe Prismen, F. 96—98°. — *Alizarin-β-cellobiosid*, aus dem Heptaacetat (Bldg. wie das des Gentiobiosids; aus Äthylformiat, F. 254—255°) durch Diacetylierung in CH₃OH mit 5%ig. wss. NaOH usw.; gelbe Nadeln, aus A. oder verd. Essigsäure, F. 260°. — Das Heptaacetat gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin auf dem W.-Bade das *Octaacetat*; Platten, aus Essigsäure-A., F. 143—145°, wird wieder fest bei 170—180° u. schm. dann bei 224—225°; ist nicht ident. mit dem Acetat der Ruberythrinsäure. — *Heptaacetylprimverose*, Bldg. aus 1,2,3,4-Tetraacetylglucose + Triacetyl-α-xylosidylbromid in w. Bzl. mit Ag₂O am Rückfluß; Platten, aus w. A., F. 213°. — Gibt in Essigsäure + HBr u. Essigsäureanhydrid *Hexaacetylprimverosidylbromid*. — Dieses gibt mit Alizarin, Chinolin u. Ag₂O u. Acetylierung mit Pyridin + Essigsäureanhydrid das *Heptaacetyl-β-primverosid des Alizarins* C₃₉H₄₀O₂₀; blaßgelbe Nadeln, aus Essigsäure + A., F. 241°. (J. chem. Soc. London 1933. 1167—69. Sept. London, Univ. School of Hyg. and Tropic. Med. Manchester Univ.) BUSCH.

Alexander Müller und Alexander Robertson, *Natürliche Glykoside*. Teil VI. *Der Hexoseresest von Phlorrhizin*. (V. vgl. vorst. Ref.) Der durch Säurehydrolyse von *Phlorrhizin* erhaltene Zucker ist ident. mit *Glucose* u. gibt bei Acetylierung das bekannte β-Pentaacetat. — Die Methylierung von *Phlorrhizin* wurde durch Anwendung der PURDIE-Rk. auf den Trimethyläther (I, R = CH₃) bewirkt. Bei der Hydrolyse ergab der resultierende ölige Heptamethyläther das *O-Trimethylphloretin* (II) u. *2,3,4,6-Tetramethylglucose*. Danach hat im *Phlorrhizin* der Glucoseresest n. Pyranosestruktur. — Diese Struktur wurde bestätigt durch Synthese von *Trimethylphloretin-β-glucosid* (I, R = CH₃) durch Einw. von II auf *O-Tetraacetyl-α-glucosidylbromid* in Ggw. von Ag₂O u. Chinolin u. Verseifung des erhaltenen Tetraacetats. Das synthet. Glucosid ist ident. mit dem natürlichen *Phlorrhizintrimethyläther*. — Der natürliche u. der synthet. *Phlorrhizintrimethyläther* werden durch Emulsin in wss. A. bei 37° unter Bldg. von II u. *Glucose* hydrolysiert. — *Phlorrhizin* ist also ein β-*Glucopyranosid* (I, R = H).



Versuche: *Phlorrhizin* gibt in 0,2-n. H₂SO₄ am Rückfluß *Phloretin* + *Glucose*. — Methylierung mit CH₃J u. K₂CO₃ in sd. Aceton gibt den *Trimethyläther des Phlorrhizins*; aus wss. Aceton erhält man das Monohydrat; Nadeln, F. 75—76°; sintert bei 73°; [α]_D²³ = -39,27° (in A., c = 0,991) (vgl. JOHNSON u. ROBERTSON, C. 1930. I. 2102). — Der Trimethyläther gibt in Aceton + CH₃J + Ag₂O am Rückfluß den *Heptamethyläther* C₂₅H₂₇O₃(OCH₃)₇; blaßgelber Syrup. — Gibt in Aceton + 10% H₂SO₄ am Rückfluß *O-Trimethylphloretin*, F. 109—110° u. *2,3,4,6-Tetramethylglucose* C₆H₈O₂(OCH₃)₄; aus Leichtpetrol + Ae., F. 92—94°; [α]_D²¹ = +113,6° (in A., c = 3,559); nach 4 Tagen + 83,65°. — *2-O-Tetraacetyl-β-glucosidoxy-4,6,4'-trimethoxy-β-phenylpropiofenon* (*O-Tetraacetyltrimethylphlorrhizin*) C₂₉H₂₉O₁₁(OCH₃)₃, aus *O-Trimethylphloretin* + Ag₂O + *O-Tetraacetyl-α-glucosidylbromid* + Chinolin bei 30—35°; Nadeln, aus 50%ig. A., F. 94—95°; [α]_D²¹ = -44,64° (in Chlf.; c = 1,074); red. nicht FEHLINGSsche Lsg., bis es mit sd. HCl behandelt wurde, gibt keine FeCl₃-Rk. — Gibt in Chlf. + 0,5-n. Lsg. von Na-Methoxyd in CH₃OH u. Behandlung mit verd. Essigsäure das *2-β-Glucosidoxy-4,6,4'-trimethoxy-β-phenylpropiofenon* (*Trimethylphlorrhizin*) C₂₁H₂₁O₇(OCH₃)₃, H₂O; Nadeln, aus verd. Aceton, F. 75—76°, sintert

bei 73°; $[\alpha]_{546}^{21} = -38,85^\circ$ (in A., $c = 3,306$); verliert im Hochvakuum bei 56° das H₂O; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. vor Hydrolyse mit Mineralsäuren. Gibt beim Acetylieren das Tetraacetat, F. 87—88°, das aber mit vorst. vom F. 94—95° ident. ist. — Natürliches Trimethylphlorrizin gibt beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin ein mit dem synthet. Tetraacetylderiv. ident. Prod. vom F. 87—88°, das beim Deacetylieren das *Monohydrat von Trimethylphlorrhizin* C₂₄H₃₀O₁₀, H₂O, vom F. 75—76° gibt. (J. chem. Soc. London 1933. 1170—72. Sept. London, Univ. School of Hyg. and Trop. Med.)

BUSCH.

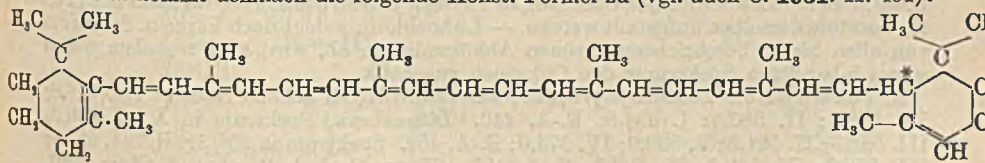
J. Shinoda und D. Sato, *Über Krystallwasser des Iridins*. Iridin enthält, wie früheren Autoren (vgl. BAKER, C. 1928. II. 158) entgangen ist, 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° im Vakuum entweicht. Dann F. 216—217°. (J. pharmac. Soc. Japan 52. 139. 1932. [Orig. japan., Ausz. dtsh.])

LINDENBAUM.

M. Bridel und A. Kramer, *Das Asebotosid und seine Identität mit dem Phlorrhizosid*. Kurzes Ref. nach Cr. vgl. C. 1932. I. 396. Nachzutragen ist: Die Isolierung des Asebotosids aus den Blättern von *Kalmia latifolia* L. wird ausführlich beschrieben. Dasselbe dreht links; der l. c. angegebene Wert für die wasserhaltige Verb. ist mit — zu versehen; $[\alpha]_D = -58,26^\circ$ für die wasserfreie Verb. 1 g (wasserfrei) löst sich bei 19—20° in 4 g CH₃OH, 4,3 g absol. Accton, 7,4 g wss. u. 88,3 g wasserfreiem Essigester, 636 g Ä. L. in k. H₂SO₄, HCl u. Eg. (schwach gelb), zers. durch HNO₃ (stark rot), ll. in NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂HPO₄. Mit wss. FeCl₃ schön rot, noch bei 1:15000 bemerkbar. Setzt man die mit W. befeuchtete Verb. unter einer Glocke NH₃-Dämpfen aus, so färbt sie sich gelb, orangen, rot u. schließlich (nach 24 Stdn.) purpurviolett (genaue Ausführung der Rk. vgl. Original). Red.-Vermögen sehr gering, nämlich 1 g (wasserfrei) = 0,015 g Glykose. — *Asebogenol* ist unverändert l. in konz. Mineralsäuren außer HNO₃ (Zers.), ferner in verd. Laugen (an der Luft orangen), Na₂CO₃ u. NaHCO₃. Gibt mit FeCl₃ u. NH₃ dieselben Farbrkk. wie Asebotosid. In wss. Lsg. mit Anilinacetat u. PhNaO₂ zinnoberroter Nd. — Die Ultraviolett-Absorptionsspektren des Asebotosids u. *Phlorrhizosids* wurden völlig ident. befunden (Kurven im Original). (Bull. Soc. Chim. biol. 15. 531—51. April 1933.)

LINDENBAUM.

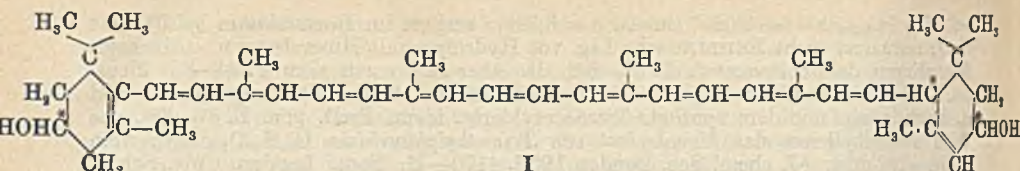
P. Karrer, R. Morf und O. Walker, *Pflanzenfarbstoffe*. LII. *Konstitution des α -Carotins*. (LI. vgl. C. 1933. II. 1361.) Der Inhalt ist im wesentlichen in der C. 1933. II. 2141 referierten Arbeit wiedergegeben. Die Ringschlüsse, die sich an beiden Enden der Lycopinmolekel beim Übergang in Carotin abspielen, sind vollkommen analog den Rkk., die aus Pseudojonon durch Ringschluß α - u. β -Ionen geben. — Die Trennung des *Geronsäuresemicarbazons* (C₁₀H₁₆O₃N₂) u. *Isogeronsäuresemicarbazons* (aus h. A. F. 201°) erfolgte durch Auskochen mit Essigester, in dem letzteres prakt. unl. ist. α -Carotin kommt demnach die folgende Konst.-Formel zu (vgl. auch C. 1931. II. 451):



(Helv. chim. Acta 16. 975—77. 2/10. 1933. Zürich, Univ.)

CORTE.

P. Karrer, A. Zubrys und R. Morf, *Pflanzenfarbstoffe*. LIII. *Beitrag zur Kenntnis des Xanthophylls und Violaxanthins*. (LII. vgl. vorst. Ref.) Unter Zugrundelegung der bewiesenen α -Carotinformel (vgl. vorst. Ref.) ergibt sich für *Xanthophyll* das Strukturbild I. Um den Charakter der beiden OH-Gruppen als sekundäre Alkoholgruppen weiter zu stützen, wurde das Blattxanthophyll in Perhydroxanthophyll übergeführt u. in diesem die beiden sekundären OH-Gruppen zu den Ketogruppen oxydiert. In mäßiger Ausbeute bildet sich das ölige Diketon, das ein krystallisiertes Semicarbazon liefert. Dehydrierung von Perhydroxanthophyll mit Cu-Bronze führt, wenn auch mit bedeutend schlechterer Ausbeute, zum selben Keton. — *Violaxanthin* enthält 4 O-Atome, von denen 3 nach ZEREWITINOFF-Bestst. zu OH-Gruppen gehören. *Perhydroviolaxanthin* wird weder von Bleitetraacetat, noch von Perjodsäure angegriffen. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß im Farbstoff nachbarständige OH-Gruppen vorhanden sind; da jedoch bei trans-Stellung der OH-Gruppen die Oxydation manchmal äußerst langsam verläuft, so kann mit Sicherheit nur gefolgert werden, daß cis-ständige, benachbarte Hydroxyle im Perhydroviolaxanthin fehlen.



Versuche. *Perhydroxanthophyll*, $C_{40}H_{78}O_2$, durch Red. von Grasxanthophyll, $[\alpha]_D^{18} = -13,9^\circ$ (Bzl.). — *Perhydroxanthophylldiketon*, $C_{40}H_{74}O_2$, aus vorigem mit CrO_3 in Eg. bei $50-60^\circ$, zähes, gelbliches Öl, ll. in Pyridin, Eg., A. u. Essigester, etwas schwerer in CH_3OH , war noch nicht ganz rein. *Disemicarbazon*, $C_{42}H_{80}O_2N_8$, aus sd. CH_3OH , dann Essigester u. wieder CH_3OH , Pulver, F. 158° . — *Perhydroxanthophyll* aus Brennesseln gab die gleichen Resultate. (Helv. chim. Acta 16. 977—79. 2/10. 1933. Zürich, Univ.)

CORTE.

Alfred Treibs, *Über biologische Abbauprodukte des Chlorophylls in tierischen Konkrementen*. Vf. untersucht drei verschiedene Bezoarsteine (von Ziegen- u. Antilopenarten), weiter eine Haarkugel (Pilkonkrement), sowie einen Pferdedarmstein. — In jedem der *Bezoarsteine* fand sich *Phylloerythrin* (0,02%) als einziges Chlorophyllderiv., das in zwei Fällen außer durch den spektroskop. Vergleich, durch F. u. Misch-F. identifiziert werden konnte. Neben etwas Fettsäuren u. Fett bestehen die Konkreme fast ausschließlich aus *Lithofellinsäure* (70—75%). *Stearinsäure* wurde frei u. gebunden nachgewiesen. *Lithofellinsäure* liegt kristallisiert vor, wie Betrachtung eines Dünnschliffes im Polarisationsmikroskop zeigte. — Die *Haarkugel* (sie entstammte dem Magen einer in Südamerika vorkommenden Ziegenart) enthielt außer Haaren keine sichtbare organ. Substanz u. nur wenig *Phylloerythrin*, das auch nicht ganz rein erhalten wurde. — Der *Pferdedarmstein* bestand hauptsächlich aus $Mg-NH_4-PO_4$ mit Einschlüssen pflanzlicher Herkunft. Er enthielt eine Reihe von Abbauprod. des Chlorophylls, darunter zwei *Probophorbide*, die zwar nicht kristallisiert erhalten wurden, aber im spektroskop. Bild weitgehende Ähnlichkeit mit dem von H. FISCHER u. HENDSCHEL (C. 1932. II. 3099) beschriebenen Probophorbid aufwiesen. In sehr geringer Menge wurde weiter noch ein neues, dem *Phylloerythrin* nahestehendes Porphyrin, das *Lithoporphyrin* u. ein grüner Farbstoff einer neuen Farbstoffgruppe, das *Lithochlorin* aufgefunden. *Lithoporphyrin* fand sich in der Esterfraktion des Auszuges mit $CH_3OH.HCl$ u. konnte durch HCl -Fraktionierung vom *Lithochlorin* getrennt werden. Der Ester des *Lithoporphyrins* kristallisiert gut, stimmt spektroskop. mit dem von H. FISCHER, HECKMAIER u. HAGERT (C. 1933. II. 2537) erhaltenen *Chloroporphyrin-e*-lacton überein, ist aber nach seinem Verh. von letzterem unterschieden. Bemerkenswert ist der leichte Übergang in *Phylloerythrin*, das Porphyrin kann demnach als Vorstufe desselben aufgefaßt werden. — *Lithochlorin* weicht nach Farbe u. Spektrum von allen bisher beschriebenen grünen Abkömmlingen ab, wird aber trotzdem wegen seines 5-bandigen Spektrums den Chlorinen zugeählt.

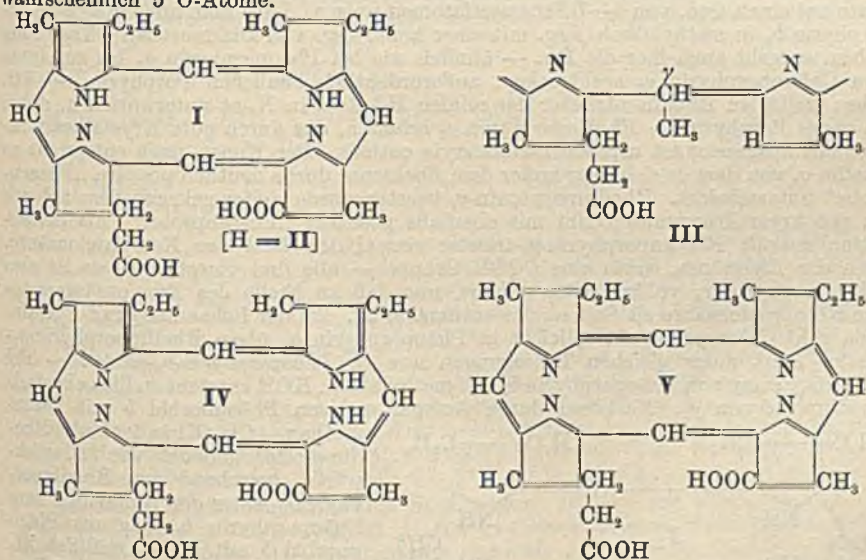
Versuche. *Lithoporphyrinester*, aus Chf. CH_3OH schöne Nadeln: III. 588,8; IV. 518,9; II. 580,0; I. 634,8; E.-A. 440. *Lithochlorin*, Spektrum in Ä.: I. 636,2; III. 582,3; II. 591,3; V. 539,0; IV. 573,0; E.-A. 452. Spektrum in 20%ig. HCl : I. 629,8; III. 579,2; IV. 560,3; II. 607,7; E.-A. 457. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 89—96. 7/9. 1933. München, Techn. Hochschule.)

ORTH.

Alfred Treibs und **Fritz Herrlein**, *Über Verdoporphyrin und den Abbau des Chlorophylls durch Alkali*. 36. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (35. vgl. H. FISCHER, HECKMAIER u. HAGERT, C. 1933. II. 2537.) Die Einw. von Alkalien auf Phäophytin führt über Chlorin e u. Rhodin g nach TREIBS u. WIEDEMANN (C. 1928. II. 2726. 1929. I. 1686) zu 4 Porphyrinen, den Dicarbonsäuren Verdoporphyrin u. Rhodoporphyrin (I), den Monocarbonsäuren Pyrroporphyrin (II) u. Phylloporphyrin (III). Verdoporphyrin wurde seinerzeit für ein Isomeres des Rhodoporphyrins gehalten. Auf Grund der synthet. Arbeiten von H. FISCHER schien eine Kernisomerie von Porphyrinen in der Folge immer weniger wahrscheinlich. Wirkliche Isomere (bei gleichen Substituenten) gehören aber einerseits der Porphyrinreihe, andererseits der Chlorin- bzw. Phäophorbidreihe an. Verdoporphyrin ist besonders ausgezeichnet durch Unstabilität u. geht beim Stehen mehr oder minder rasch in Rhodoporphyrin über, manchmal auch — wie nun neuerdings gefunden wird, in das Pseudoverdoporphyrin (vgl. C. 1931. II. 3495). Zwischen Verdo- u. Rhodoporphyrin können nicht gleiche Beziehungen bestehen, wie zwischen Phyllo- u. Pyrroporphyrin, da der Abbau des Verdo-

porphyrins zum Phylloporphyrin nicht gelingt (C. 1929. I. 1688), außerdem das wirkliche γ -Methylrhodoporphyrin (Chloroporphyrin e_1) bekannt ist u. sich zum Phylloporphyrin abbauen läßt. Der Vergleich der Analysenwerte zwischen Verdo- u. Rhodoporphyrin, sowie ihrer Dimethylester ergibt einen einwandfreien Mindergeh. von 2 H-Atomen für Verdoporphyrin, womit die Annahme einer Isomerie eindeutig widerlegt erscheint. Dafür spricht auch das Ergebnis der Verbrennungswärmen. Die Differenz von 2 H-Atomen läßt sich weder durch Vorhandensein von Vinylgruppen erklären (keine HBr-Addition!), noch durch die Annahme von 4 tertiären N-Atomen (ZEREWITINOFF-Best. ergibt 2 akt. H-Atome! Möglichkeit der Komplexsalzbdg.!) Diese Tatsachen lassen das Verdoporphyrin als ein *modifiziertes um 2 H-Atome ärmeres Dehydroporphyrin* erscheinen, dem zunächst als wahrscheinlicher Formelausdruck IV zukommt. Der spontane Übergang in Rhodoporphyrin ist jedenfalls als Reduktionsvorgang aufzufassen, weitere Unters. in dieser Richtung sollen noch Klarheit bringen. Eine zweite noch einfachere Formel V wird diskutiert, in welcher das Dihydroporphyrin-system durch 4 Gruppen C=N—C ausgezeichnet ist (vgl. dazu H. FISCHER u. HELBERGER, C. 1929. II. 1695). Die Möglichkeit der Komplexsalzbdg. kann auch mit dieser Formel in Einklang gebracht werden, da andererseits auch α, α' -Dipyridyl u. Phenanthrolin mit der Gruppierung $=N \gt C-C \lt N =$ noch Schwermetallkomplexe

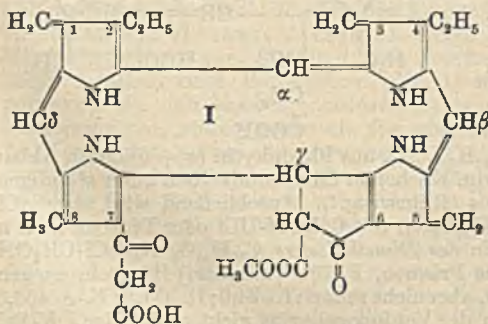
liefern. Schwer verständlich bleibt allerdings das Ergebnis der ZEREWITINOFF-Best., das den Wert 0 ergeben müßte. — Die Entstehung des spektroskop. von Verdoporphyrin unterschiedlichen Pseudoverdoporphyrins bei der Darst. des Verdoporphyrins ist nicht ganz aufgeklärt; sie wird auf katalyt. Einflüsse zurückgeführt. Pseudoverdoporphyrin unterscheidet sich von Verdoporphyrin außerdem durch etwas höhere HCl-Zahl (7), sowie durch die pH -Zahlen. Durch HCl-Fraktionierung gelingt nur schwer eine Trennung beider, wohl aber auf Grund der verschiedenen pH -Zahlen durch alkal. Pufferlsgg. — In zwei Fällen hat man beim alkal. Abbau des Phäoophytins neben Verdoporphyrin noch ein neues Porphyrin, das *Alloporphyrin*, erhalten. Es steht spektroskop. dem Phylloerythrin nahe, besitzt die HCl-Zahl 10 u. enthält nach den Analysen sehr wahrscheinlich 5 O-Atome.



Versuche. Verdoporphyrin, $C_{32}H_{32}O_4N_4$, aus Phäoophytin ($a + b$) durch Abbau mit methylalkoh. KOH (25%_{ig.}); 15 Stdn. Kochen in Silbergrundkolben unter ständigem Durchleiten eines O_2 - oder N_2 -Stromes (Rührwrg.!). Anschließend wird über HCl-Ather aufgearbeitet. Dimethylester $C_{34}H_{36}O_4N_4$, mit $CH_3OH-HCl$ oder Diazomethan in Ather-Pyridin, F. 280° (korr.). Hämin des Dimethylesters $C_{34}H_{34}O_4 \cdot N_4FeCl \cdot CH_3OH$, aus $Chl. \cdot CH_3OH$ schräg abgeschnittene Prismen, F. 261° (unscharf) Hämochromogenspektrum in Pyridin-Hydrazin; intensiv, aber nicht scharf: I. 574,0; II. 531,2; E.-A. 458,3. Das Fe-Salz scheint die Umwandlungen des Verdoporphyrins nicht zu erleiden. K-Salz

des Verdoporphyrins $C_{32}H_{30}O_4N_4K_2$, durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH in absol. A., feine Nadeln. — *Verdoporphyrinchlorhydrat* $C_{32}H_{31}O_4N_4 \cdot 2HCl$, feine grüne Nadelchen. — *Pseudoverdoporphyrinester* $C_{34}H_{38(36)}O_4N_4$, aus Chlf.- CH_3OH , F. 276° (korr.). — *Alloporphyrin* $C_{32}H_{34(36)}O_5N_4$, aus Pyridin-Eg. zu Drüsen vereinigte Prismen. Ester (mit Diazomethan) $C_{35}H_{39}O_5N_4$, aus Chlf.- CH_3OH , F. 269° (korr.). (Liebigs Ann. Chem. 506. 1—19. 18/9. 1933. München, Techn. Hochschule.) ORTH.

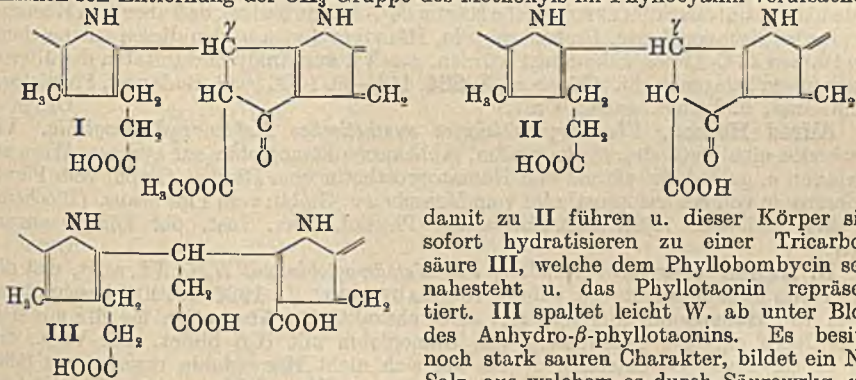
Hans Fischer, Albert Hendschel und Ludwig Nüssler, Nachweis des isocyclischen Ringes in Chlorophyll b. III. Mitt. über Chlorophyll b. 37. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (36. vgl. vorst. Ref.) Der isocycl. Ring in Chlorophyll *b* war nach ALLUN als sehr wahrscheinlich anzunehmen, konnte aber erst jetzt einwandfrei nachgewiesen werden. Chlorophyllid *a*, sowie Phäophorbid *a* u. Phäoporphyrin a_5 , die sämtliche diesen Ring enthalten, ließen sich mit Diazomethan in Ggw. von CH_3OH zu Chlorin-*e*-triester bzw. Chloroporphyrin- e_6 -triester aufspalten. Die analoge Rk. wird nun auch auf Phäophorbid *b* übertragen, wobei *Rhodin-g-ester* entsteht; allerdings nur in 50%_{ig}. Ausbeute, weil als Nebenprod. noch ein durch 3 Methoxye gekennzeichnetes *Chlorin* auftritt, dessen nähere Unters. noch aussteht. Der Chlorinester entsteht jedenfalls unabhängig, ob man die Methanolyse in N_2 - oder O_2 -at vollzieht, die Ausbeute ist dieselbe. In der Konst. scheint es dem *Rhodin g* ähnlich zu sein; d. h. es dürfte auch hier im Porphinkern eine Ketopropionsäure-, ein Essigsäurerest u. eine Kerncarboxylgruppe sitzen, womit obige Rkk. in Einklang stehen. Nur muß bei der Behandlung mit Diazomethan außer der Veresterung die Carbonylgruppe mit in Rk. treten, da diese für Chlorophyll *b* charakterist. Gruppe verschunden ist (keine Oximbdg. mehr!). — Der Abspaltungsvers. mit Diazoäthan statt Diazomethan ergibt bei Phäophorbid *b* in 70%_{ig}. Ausbeute *Rhodin-g-triester*. — Vorsichtige HJ-Red. von Phäophorbid *b* führt zu *Phäoporphyrin b₆*, das dem Phäophorbid *b* (I) analog gebaut ist, nur daß ihm der Porphinkern zugrundeliegen sollte. Mit Diazomethan läßt sich Phäoporphyrin b_6 stufenweise aufspalten, je nach den gewählten Rk.-Bedingungen: Bei 24-std. Stehen entsteht ein dem Phäoporphyrin a_5 sehr ähnliches Porphyrin, das jedoch mit diesem im Misch-F. entscheidende Depression gibt u. dessen Analysenwerte auf einen Geh. von 6—7 Sauerstoffatomen weisen. Läßt man andererseits Phäoporphyrin b_6 in methylalkoh. Lsg. mit einer konz. Lsg. von Diazomethan 5 Tage lang stehen, so geht auch hier die Rk. — ähnlich wie bei Phäoporphyrin a_5 bis zu einem dem Chloroporphyrin e_6 spektroskop. außerordentlich ähnlichen Porphyrin. — Vff. haben weiterhin *Rhodin-g-triester* der milden HJ-Red. in N_2 -at unterworfen u. dabei ein neues Porphyrin — *Rhodinporphyrin g₇* erhalten, das durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet u. noch 3-Methoxye enthält. Der Konst. nach entspricht es *Rhodin g*, von dem es sich aber außer dem Spektrum durch deutlich positive „Phasenprobe“ unterscheidet. *Rhodinporphyrin-g₇-triester* wurde weiter gekennzeichnet durch ein gut krystallisierendes Oxim mit ebenfalls positiver „Phasenprobe.“ Als Seitenketten enthält *Rhodinporphyrin-g₇-triester* einmal den Rest der Ketopropionsäure, dann der Essigsäure, sowie eine COOH-Gruppe — alle drei verestert — es ist also Chloroporphyrin e_6 völlig analog gebaut, nur daß an Stelle des Propionsäurerestes eine Ketopropionsäure als Seitenkette vorhanden ist. Bei der Behandlung mit Pyridin-Soda geht Chloroporphyrin e_6 leicht in Phäoporphyrin a_5 über; *Rhodinporphyrin-g₇-triester* führt unter gleichen Bedingungen nun zu *Phäoporphyrin-b₆-diester*. — Bei der Aufspaltung von Phäoporphyrin b_6 mit methylalkoh. KOH entsteht endlich ebenfalls *Rhodinporphyrin g₇*. Nachdem durch Aufspaltung von Phäophorbid *b* mit Diazo-



methan- CH_3OH in der Kälte *Rhodin-g-ester* gebildet wird u. rückwärts, ausgehend von *Rhodinporphyrin-g₇-ester* der Ringschluß zum Phäoporphyrin b_6 , das aus Phäophorbid *b* mit HJ-erhältlich ist, durchführbar ist, scheint das Vorhandensein des isocycl. Ringes im Chlorophyll *b* fast außer Zweifel. Danach mußte auch kryst. Chlorophyllid *a* u. *b* in CH_3OH -Lsg. mit Diazomethan zu Chlorin-*e* u. *Rhodin-g-ester* aufspaltbar sein, was in in der Tat der Fall ist.

Versuche. Rhodin-*g*-triester $C_{37}H_{40}O_7N_4$, aus Phäosphorbid *b* mit Diazomethan in CH_3OH unter Stickstoff, F. 251°; Spektrum in 7%ig. HCl: I. 662,3; V. 499,2; IV. 530,8; III. 559,8; II. 607,5; E.-A. 450,0. Verseifung des Chlorinesters mit HCl zum Chlorin $C_{36}H_{38}O_6N_4$, aus A. kleine Nadeln, F. 209°; Spektrum in Ä.: I. 660,8; V. 508,0; II. 603,9; IV. 530,0; III. 553,4; E.-A. 448. *Oxim des Phäoporphyrins* b_6 $C_{35}H_{35}O_6N_6 + H_2O$, aus Pyridin-W. umkristallisiert; Ester desselben (mit Diazomethan) $C_{36}H_{38}O_6N_6$; viereckige Blättchen aus Pyridin, F. 229°; Spektrum: IV. 521,0; I. 641,3; III. 551,5; II. 583,6; E.-A. 450,0; *Oxim von Phäoporphyrin-*b*₅-ester*, $C_{35}H_{39}O_6N_5$, F. 230°; *Rhodinporphyrin-*g*-triester*, $C_{37}H_{40}O_7N_4$, aus freiem Phäoporphyrin b_6 durch alkal. Aufspaltung, u. mit Diazomethan, F. 265°; *Phäoporphyrin-*b*₆-ester*, $C_{36}H_{38}O_6N_4$, aus Phäoporphyrin b_6 mit Diazomethan in Ä.; aus Pyridin kurze, dicke Stäbchen; F. 277°; *Rhodinporphyrin-*g*-trimethylester*, $C_{37}H_{40}O_7N_4$, aus Rhodin-*g*-trimethylester mit HJ-Eg. im N_2 -Strom, M.-F. mit oben genanntem Ester ergibt keine Depression. Spektrum in Pyridin-Ä.: IV. 517,3; III. 554,7; I. 648,8; II. 594,2; E.-A. etwa 460; *Oxim von Rhodinporphyrin-*g*-trimethylester*, $C_{37}H_{41}O_7N_5$, aus Pyridin- CH_3OH viereckige Blättchen, F. 277°; Spektrum in Pyridin-Ä.: IV. 511,5; III. 548,3; II. 585,4 (max.); I. 641,5; E.-A. etwa 453. (Liebig's Ann. Chem. 506. 83—106. 18/9. 1933.) ORTH.

L. Marchlewski und W. Urbańczyk, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XX. Über die Umwandlung des Chlorophylls im tierischen Organismus.* (Vgl. C. 1930. I. 79.) Vff. isolieren aus Seidenraupenkot nach analoger Methode, wie sie H. FISCHER u. HENDSCHEL (vgl. C. 1931. II. 856) für die Gewinnung von Phyllobombycin angewendet haben, das Anhydro- β -phyllotaonin, das sehr wahrscheinlich ident. sein soll mit dem Phäopurpurin 18 von CONANT (vgl. C. 1930. II. 3416). Spektroskop. Verss. nach zu schließen, liegt in dem ursprünglichen Rohmaterial das Anhydrophyllotaonin bzw. Phyllotaonin nur in Spuren vor u. die größeren Mengen, die isoliert wurden, mußten als Kunstprodd. betrachtet werden, die ihre Entstehung der Einw. von NaOH verdanken. Als Muttersubstanz des Anhydro- β -phyllotaonins wird das Phylloeyanin angesehen, das dem Chlorophyll noch sehr nahesteht u. für das unter Benutzung der Chlorophyllformeln von H. FISCHER die Konst.-Formel I angenommen wird. Einw. von Alkalien soll Entfernung der CH_3 -Gruppe des Methoxyls im Phylloeyanin verursachen,



damit zu II führen u. dieser Körper sich sofort hydratisieren zu einer Tricarbon-säure III, welche dem Phyllobombycin sehr nahesteht u. das Phyllotaonin repräsentiert. III spaltet leicht W. ab unter Bldg. des Anhydro- β -phyllotaonins. Es besitzt noch stark sauren Charakter, bildet ein Na-Salz, aus welchem es durch Säurewrkg. un-

verändert regeneriert werden kann. Wird es hingegen längere Zeit mit Lauge digeriert, so erfolgt unter Lsg. Bldg. des ursprünglichen Hydrates, d. h. vermutlich der Tricarbon-säure. (Biochem. Z. 263. 166—72. 21/7. 1933. Krakau, Jagiell. Univ.) ORTH.

Hermann Fink und Wolfgang Hoerburger, *Beiträge zur Fluoreszenz der Porphyrine.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1933. II. 1364.) Unter gleichen Bedingungen, wie sie der Unters. der Kopro- u. Uroporphyrine zugrunde gelegen sind, studieren Vff. nun auch die pH -Abhängigkeit der Fluoreszenz der isomeren Ätioporphyrine I u. IV, weiter jene der sich von den vier möglichen Ätioporphyrinen ableitenden Monocarbonsäuren I—VIII, sowie jene von den Dicarbonsäuren (Mesoporphyrinen) I, II, III, IV, V, VIII, IX, XI, XII u. XIII. Für jedes Porphyrin werden die entsprechenden Fluoreszenzkurven aufgestellt. Alle Kurven, außer denen der Ätioporphyrine, haben — entsprechend dem Ampholytcharakter der Porphyrine — einen sauren u. einen alkal. Ast, die beide mehr oder minder steil u. hoch ansteigen können, um sich dann zur Abszisse zu wenden. Besonders der alkal. Ast ist von Porphyrin zu Porphyrin

sohr variationsfähig. Das Fluorescenzminimum im isoelekt. Punkt liegt bei den einzelnen Porphyrinen bei verschiedenem p_H u. ist durch einen mehr oder weniger scharfen Wendepunkt ausgezeichnet. Im wesentlichen sind die Kurven als Dissoziationskurven von Ampholyten gekennzeichnet. Hinsichtlich der Lage der isoelekt. Punkte u. auch der Zahl der Carboxylgruppen läßt sich eine sinn-gemäße Ordnung nicht erkennen. Ebenso wenig lassen sich Beziehungen zu den Salz-säurezahlen herstellen. — Kupferkomplexsalze der Porphyrine zeigen keine Fluorescenz mehr; Magnesiumkomplexsalze (Phylline) fluorescieren auch in wss. Lsg., sind aber in diesem Medium bekanntlich sehr unbeständig, so daß die Fluorescenz auch auf die bei der Zers. entstandenen freien Porphyrine zurückgeführt werden kann. — Aus den Fluorescenzstudien werden zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen gezogen: Die Porphyrine liegen in wss. Lsg. als Ampholyte vor. Die Fluorescenz in verd. wss. Lsg. ist im wesentlichen eine Erscheinungsform der dissoziierten Farbstoffe. Als Träger der sauren Eig. sind bekanntlich die COOH-Gruppen verantwortlich zu machen, die Ursache der bas. Porphyrinfunktionen ist bei den 4 N-Atomen zu suchen, von denen in erster Linie die beiden tertiären N-Atome durch Hydratbildung u. Übergang in den 5-wertigen Zustand zur Dissoziation von Hydroxylionen befähigt sind. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 123—36. 19/9. 1933.) ORTH.

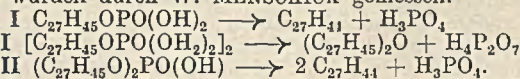
Alfred Herzog, *Über die prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffes, deren kristallini-sche Isolierung und deren Synthese mit nativem Globin zu Hämoglobin*. Vf. beschreibt eine neue kristallin. Verb., das *Hämatoprosthetin* u. gewinnt dieses aus SCHALFEJEW-schem Hämin u. anderen Deriv. der prosthet. Gruppe u. auch aus Oxyhämoglobin u. Kohlenoxydhämoglobin. Abweichend von den herkömmlichen Häminderiv. mit 34 C-Atomen soll diese Substanz nur 33! C-Atome enthalten. Durch Erhitzen mit NaCl u. Eg. bei Ggw. von CH_3OH , nicht aber ohne CH_3OH , läßt es sich in TEICHMANN'sche Kristalle überführen. Vf. glaubt, daß nicht das Hämatin, $C_{34}H_{33}O_5N_4Fe$, sondern das Hämatoprosthetin die prosthet. Gruppe des Blutfarbstoffes darstelle, u. daß bei der Darst. TEICHMANN'scher Kristalle aus Hämoglobin ein der prosthet. Komponente nicht zugehöriger, anscheinend dem Globin entstammender Kohlenstoff an die prosthet. Gruppe gebunden bleibe. Nach diesen Unters. will Vf. die Annahme berechtigt finden, daß wohl das SCHALFEJEW'sche Hämin 34 C-Atome besitze, daß aber dem Hämatoporphyrin, Mesoporphyrin, Protoporphyrin, Hämoporphyrin u. den diesen entsprechenden Hämen 33 C-Atome zukommen würden, was Vf. aus Analysenergebnissen der älteren Literatur zu belegen sucht. (Biochem. Z. 264. 412—30. 14/9. 1933. Budapest, Physiolog.-chem. Inst. d. königl. ungar. Univ.) ORTH.

Alfred Herzog, *Über kristallisiertes synthetisches Kohlenoxydhämoglobin*. Vf. beschreibt eine Methode, um kristallin. Kohlenoxydhämoglobin auf synthet. Wege zu gewinnen u. geht dabei einmal von Hämatoprosthetin vom Rind u. Globin vom Pferd, andererseits von Hämatoprosthetin vom Menschen u. Globin vom Pferde aus. (Biochem. Z. 264. 431—33. 14/9. 1933. Budapest, Physiol.-chem. Inst. der königl. ungar. Univ.) ORTH.

D. Keilin, *Über die Verbindung von Methämoglobin mit H_2S* . Vf. zeigt, daß die früher von mehreren Autoren, zuletzt von HAUROWITZ (C. 1926. I. 2204) beschriebene Verb. von Hämoglobin mit H_2S mit einer charakterist. Absorption bei $618 m\mu$ sich nicht durch einfache Vereinigung von Hämoglobin mit H_2S bildet. Die Verb., die nur in Ggw. von O_2 entsteht, u. aus der sich nicht Hämoglobin regenerieren läßt, besteht wahrscheinlich aus irreversibel verändertem Hämoglobin u. einem Oxydationsprod. des H_2S (S ?); sie enthält Ferroeisen. Dagegen bildet sich aus Methämoglobin u. H_2S eine dissoziabile Verb. mit charakterist. Absorptionsspektrum: α (schmal u. schwach) $578 m\mu$, β (breiter u. stärker) $545 m\mu$. Es wird eine spektroskop. u. eine manometr. Methode beschrieben, die die quantitative Verfolgung der Dissoziationsverhältnisse gestatten; zur Bldg. der Methämoglobin- H_2S -Verb. ist pro Atom Fe ein Mol. H_2S erforderlich. Die Dissoziationskonstante, deren Werte von $0,5 \cdot 10^{-5}$ bis $2,17 \cdot 10^{-5}$ schwanken, wird auf $1,3 \cdot 10^{-5}$ geschätzt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 118. 393—404. 1/9. 1933.) ORTH.

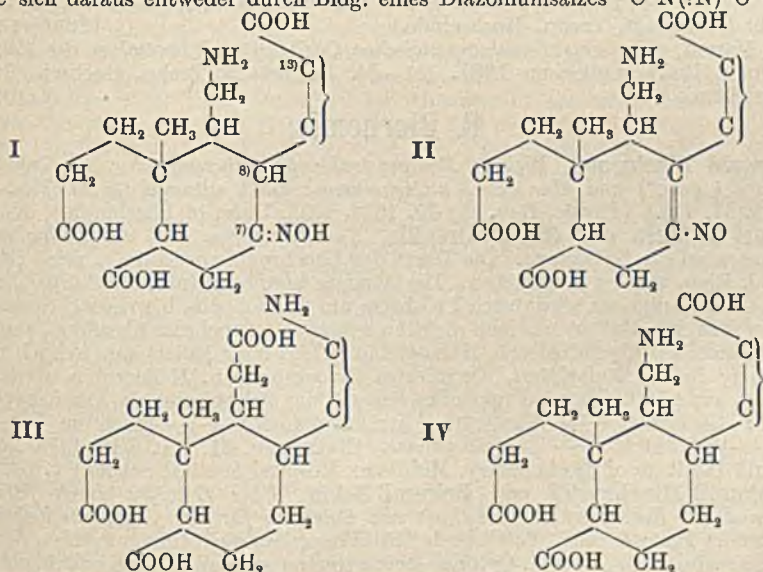
Eugen Müller und Irvine H. Page, *Über die Darstellung von aliphatischen Cholesteryläthern und von Cholesterylen*. Aliphat. Cholesteryläther werden in guter Ausbeute durch Erhitzen von Monocholesterylphosphorsäure mit dem Alkohol u. H_2SO_4 erhalten. — Cholesterylen wird in guter Ausbeute durch Abspaltung von Phosphorsäure aus Mono- oder Dicholesterylphosphorsäure dargestellt. — Durch Spaltung von Monocholesterylphosphorsäure durch Erhitzen zum F. entsteht nach I Cholesterylen; dabei entsteht

aber nach II auch *Dicholesteryläther*. — Aus *Dicholesterylphosphorsäure* entsteht nach III nur *Cholesterylen*. Die Absorptionskurven von *Cholesterylen* aus *Dicholesterylphosphorsäure* wurden durch W. MENSCHICK gemessen.

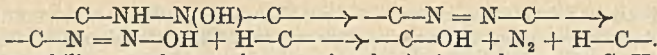


Versuche. *Monocholesterylphosphorsäure*, F. 193–193,5°; $\alpha_D^{20} = -35,64^{\circ}$ (in Chlf.). — *Dicholesterylphosphorsäure*, aus Cholesterin in Pyridin + POCl_3 + Aceton; aus Hexan- CH_3OH , F. 203–203,5°; $\alpha_D^{23} = -34,5^{\circ}$ (in Chlf.). — *Methylcholesteryläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$; Krystalle aus Ä.-A., F. 84,5–85°; $\alpha_D^{20} = -45,82^{\circ}$ (in Chlf.). — *Äthylcholesteryläther*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$; F. 88,5°; $\alpha_D^{22} = -39,37^{\circ}$. — *n-Propylcholesteryläther*, $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$; Nadeln, aus Ä.-A., F. 100–100,5°; $\alpha_D^{23} = -34,78^{\circ}$. — Wenn *Monocholesterylphosphorsäure* in Propylalkohol mit 10 Vol.-% H_2SO_4 verseift wird, entsteht anscheinend ein *dimeres Cholesterylen*, $(\text{C}_{27}\text{H}_{41})_2$; leicht gelblich, aus Chlf. u. Ä.-A., F. ca. 320°; ist anscheinend aus dem Propyläther gebildet; entsteht auch aus Cholesterin in h. Propylalkohol + 10 Vol.-% konz. H_2SO_4 . — *Isopropylcholesteryläther*, $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$, aus Cholesterin + h. Isopropylalkohol + 10 Vol.-% konz. H_2SO_4 ; Krystalle, aus Ä.-A., F. 132–132,5°; $\alpha_D^{21} = -34,45^{\circ}$ (in Chlf.). — *Cholesterylen*, $\text{C}_{27}\text{H}_{41}$, aus *Monocholesterylphosphorsäure* im Rohr bei 200°; F. 76–78°; $[\alpha]_D^{20} = -68,99^{\circ}$; daneben entsteht anscheinend der *Dicholesteryläther*, F. ca. 190°. — *Cholesterylen* entsteht auch aus *Dicholesterylphosphorsäure* ebenso; F. 78,2°; $\alpha_D^{18} = -77,53^{\circ}$. (J. biol. Chemistry 101. 127–32. Juni 1933. München, Kaiser-Wilhelm-Inst.) BUSCH.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. 40. Mitt. (39. vgl. C. 1933. II. 554.) Die farblose Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ oder $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$, welche aus der Oximinosaure $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ (I) durch Einw. von HNO_3 hervorgeht, läßt sich mit NaOH 3-bas. titrieren u. spaltet bei Ggw. von überschüssiger Lauge N ab. Dabei tritt eine 4. Carboxylgruppe in Erscheinung. Das N-freie Prod. ließ sich bis jetzt nicht analysieren erhalten. Die bei der Einw. von HNO_3 auf I vorübergehend auftretende Grünfärbung deutet auf die intermediäre Bldg. einer Nitrosoverb. (II). Die farblose Verb. könnte sich daraus entweder durch Bldg. eines Diazoniumsalzes $-\text{C}-\text{N}(\text{:N})-\text{O}-\text{CO}-\text{C}-$



ableiten oder durch Bldg. eines γ -Lactons — in dem die Doppelbindung von II mit einer der beiden Carboxylgruppen in γ, δ -Stellung reagiert — unter gleichzeitiger Entstehung eines Tetrahydro-o-diazins durch Anlagerung der Aminogruppe an die Nitrosogruppe. In letzterem Falle, der für wahrscheinlicher gehalten wird, würde unter dem Einfluß von NaOH gleichzeitig mit der Spaltung des Lactonringes eine Abspaltung von W. zwischen den beiden N-Atomen u. Lösung dieser von den beiden C-Atomen erfolgen, nach dem Schema:



Die aus Desoxybiliansäurelactam hervorgehende Aminocarbonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{NO}_8$ liefert nach v. SLYKE wie andere Aminocarbonsäuren der Gallensäurereihe infolge des reduzierenden Einflusses der entstehenden Carbinolgruppe auf die HNO_2 mehr als 100% N. Nimmt man an, daß die zur Red. erforderliche Carbinolgruppe primär oder sekundär sein muß, so kommt für die Desoxybiliansäureaminocarbonsäure IV u. nicht III in Betracht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 61—68. 7/9. 1933. Leipzig, Vet.-physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Harold William Buston und **Homi Ruttonji Nanji**, *Darstellung von Methylestern der Pektinsäure*. Die auf synthet. Wege bereiteten Methyl ester der Pektinsäure erweisen sich nach ihrem Verh. den natürlich vorkommenden außerordentlich ähnlich. Von den 3 Darstellungsverf.: 1. Ca-Salz + Methyloxalat, 2. Ag-Salz + CH_3J , 3. Na-Salz + Dimethylsulfat war nur 2. brauchbar. Optimale Bedingungen: Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 96° 5—12 Std. Bei höherer Temp., schon bei 100° starke Verkohlung. Nach dem gleichen Verh. ließen sich Äthyl ester der Pektinsäure nicht gewinnen. (Biochemical J. **26**. 2090—95. South-Kensington.) OHLE.

M. Laporta, *Isoelektrischer Punkt und Dissoziationskonstante von natürlichem und denaturiertem Globin*. Bei $\text{pH} = 7,33$ ist der isoelektr. Punkt von natürlichem Globin aus dem Blut von Ochsen, Pferden, Hunden u. Schweinen prakt. gleich. Bei $\text{pH} = 8,37$ ist er auch bei denaturiertem Globin obiger Tiergattungen gleich. Die Dissoziationskonstanten (sauer u. bas.) von natürlichem Ochsenblutglobin liegen bei $\text{pH} = 6,34$ bzw. 8,30, bei denaturiertem Globin bei $\text{pH} = 6,53$ bzw. 10,27. Unter gewissen Bedingungen (s. Original) kann Harnstoff als Lösungsm. für denaturierte Proteine in der Elektrotitration dienen. (Arch. Scienze biol. **16**. 575—88. Neapel.) GRIMME.

F. Nauen, *Über eine Beziehung zwischen Quellung und Proteolyse des Kollagens*. STIASNY u. ACKERMANN (C. 1923. IV. 429) haben festgestellt, daß Neutralsalze den proteolyt. Eiweißabbau des Kollagens fördern u. daß dies auf die durch die Salze erfolgte Quellung zurückzuführen ist. Die gleiche Wrkg. in weit stärkerem Grade üben Salze der Benzoesäure, Salicylsäure u. *p*-Oxybenzoesäure aus. (Biochem. Z. **231**. 441—45. Darmstadt, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

F. Nauen, *Über eine Beziehung zwischen Quellung und Proteolyse des Kollagens*. (Vgl. vorst. Ref.) (Collegium 1931. 151—54. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. Gerbereichemie.) WADEHN.

E. Biochemie.

Oswald Blackwood, *Weitere Röntgenstrahlenfeststellungen über die Größe einer Erbanlage („gene“) und über die Mutationsenergie durch ultraviolette Strahlen*. (Vgl. C. 1932. II. 719.) (Physic. Rev. [2] **40**. 1034. 1932. Univ. of Pittsburgh.) KLEVER.

Kurt G. Stern und **Guy D. Greville**, *Über Urochrom und die Teilnahme von Lyochromen an der Zellatmung*. Die Darst des Urochroms aus Harn u. seine chem. u. physikal. Eigg. werden beschrieben. Die Atmung kernloser, roter Blutkörperchen von Menschen u. Kaninchen wird durch Urochrom um das doppelte bis vierfache gesteigert, Erythrocyten von Ratten scheinen nicht zu reagieren. Urochrom überführt, aerob wie anaerob, gelöstes, krystallisiertes Hämoglobin (Pferd oder Ratte) sehr schnell u. fast quantitativ in Methämoglobin. Oxydiertes Cytochrom-c u. Helicorubin werden von Urochrom reduziert. Es wird folgendes Schema der Zellatmung als Arbeitshypothese gegeben: Sauerstoff \longrightarrow WARBURGS Atmungsferment \longrightarrow Cytochrom \longrightarrow Lyochrom \longrightarrow Substrat \longleftarrow Dehydrogenase. (Naturwiss. **21**. 720. 6/10. 1933. London, Courtauld Institute of Biochemistry, Middlesex Hospital Medical School.) v. GIZYCKI.

Bohumil Hluchovský und **Bohumil Sekla**, *Über Cytolyse durch fettlösende Mittel und die Bedeutung des Lecithins und Calciums für das physikalisch-chemische Verhalten des Protoplasmas*. Fettlösende Mittel brauchen nicht immer cytolys. Agenzien zu sein, so wird z. B. A.- u. Ä.-Cytolyse durch Aceton gehemmt. Da Lecithin ein antagonist. Verh. gegen Ä. u. A. einerseits u. Aceton andererseits zeigt, ist es der mutmaßliche Angriffspunkt für die Cytolyse. Auch Ca-bindende Salze hemmen die Cytolyse, so daß sich ein Lecithin-Ca-Gleichgewicht im Protoplasma annehmen läßt. (Protoplasma **18**. 130—40. 1933. Prag, Inst. für allgem. Biologie u. experim. Morphologie, med. Fakultät, Karls-Univ.) v. GIZYCKI.

Conway Zirkle, *Cytologische Fixierung mit den niederen Fettsäuren, ihren Verbindungen und Derivaten*. Die fixierenden Eigg. von 4 zusammenhängenden Reihen

organ. Säuren u. die ihrer Cu- u. Ni-Salze werden untersucht, zunächst jede Verb. für sich, dann ihre Gemische mit Formaldehyd. Außerdem wurden Gemische von den Cu-Salzen mit Kupferbichromat u. von den Ni-Salzen mit Nickelbichromat untersucht. Keine der genannten Verb. bietet einen vollwertigen Ersatz für Essigsäure, aber eine Menge von Kombinationen ergibt sich, die für Spezialprobleme äußerst geeignet sind. (Protoplasma 18. 90—111. 1933. Pennsylvania, Department of Botany, Univ.)

v. GIZYCKI.

E₁. Enzymchemie.

Caecilia Elisabeth Mary Pugh, Notiz über die scheinbare Oxydasewirkung der Kobaltamine mit besonderer Berücksichtigung der Tyrosinase. Die Wrkg. der Tyrosinase kann durch komplexe Metallsalze (Kobaltamine) nicht nachgeahmt werden. — Die Farbänderung in Lsgg. von Tyrosin u. von p-Kresol durch Dichromkaltchlorid erfolgt ohne Ggw. von O₂. Dagegen ist O₂ bei Färbung von Brenzcatechin durch Dichromkaltchlorid u. andere Salze erforderlich. (Biochemical J. 27. 480—85. 1933. Manchester, Univ.)

HESSE.

Pietro Rondoni und Luisa Pozzi, Über den Einfluß reduzierender und oxydierender Behandlung auf die Funktion der Organokathepsine. In Bestätigung früherer Ergebnisse (vgl. C. 1933. I. 243) wurde festgestellt, daß Cystein die Autoproteolyse, d. h. die Wrkg. der Kathepsine auf die eigenen Organproteine, begünstigt. Das erfolgt bei Anwendung von Extrakten n. Organe (Kaninchenleber) wie auch von Extrakten aus Mäusekrebs. Ferrosalz steigert die Wrkg. von Cystein deutlich. — Die Selbstverdauung der Leber verläuft zwischen pH 4,7 u. 4,3 mit derselben Geschwindigkeit. Ein Einfluß des Cysteins im Wege einer, wenn auch leichten, Verschiebung der Rk. erscheint also unwahrscheinlich. — Glykogen, das die Rk. ebenfalls nicht ändert, hemmt die Autoproteolyse etwas. — Aus weiteren Verss. ergab sich, daß oxydierende Wrkgg. (Zusatz von H₂O₂) sowie Abnahme der [H⁺] der Proteolyse ungünstig sind u. eine Synthese von solchen Stoffen begünstigen, die mit Trichloressigsäure fällbar sind. — Nach VOEGTLIN, MAVER u. JOHNSON (C. 1933. I. 3098) soll durch hohe O₂-Spannung die Proteinsynthese aus Verdauungsprodd. begünstigt werden. Vff. konnten beim Durchleiten von O₂ durch die Extraktverdünnungen häufig eine Hemmung der Proteolyse u. in einigen Verss. (bei nicht allzu wirksamen Extrakten) eine Zunahme des Eiweißnd., d. h. wahrscheinlich einen Wiederaufbau von höheren, durch Trichloressigsäure fällbaren Komplexen feststellen. — Es ist möglich, daß starke Oxydationsmittel (z. B. H₂O₂) einen Teil der Abbauprodd. zerstören u. sie dadurch der Synthese entziehen; auf diese Weise konnte ein Teil einer Synthese bzw. einer mehr physikal. Aggregatbildg. bei Verss. in vitro nicht in Erscheinung treten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219. 22—30. 31/7. 1933. Mailand, Univ.)

HESSE.

Hiroshi Takata, Einfluß der Gallensäure auf die enzymatische Spaltung von Lecithin. Lecithin wird durch Chloroformwasserextrakte von Leber u. Niere des Kaninchens unter Abspaltung von Phosphorsäure hydrolysiert, welcher Vorgang durch Zusatz von Cholsäure etwas gesteigert wird. Die Abspaltung der säurelöslichen Phosphorsäure aus Lecithin mittels der dialysierten Fermentlsg. von Leber u. Niere nach ASAKAWA (C. 1929. I. 1702) wird durch Zusatz von Cholsäure stark gehemmt, was bei Leberferment stärker als bei Nierenferment in Erscheinung tritt. Bei Vermehrung der Cholsäure wird die Hemmung größer. Bei Autolyse der Leber des Kaninchens findet man eine von der Zeit abhängige Zunahme der anorgan. Phosphorsäure u. der säurelöslichen Phosphorsäure. Dies wird durch Cholsäure gefördert, u. zwar um so mehr, je größer die Menge der Cholsäure ist. (J. Biochemistry 18. 63—74. Juli 1933. Okayama, Physiol.-chem. Inst.)

HESSE.

E. Keeser, Morphin und Fermente. II. Mitt. (I. vgl. C. 1933. I. 949.) *Lecithase* wird durch *Morphin* u. *Kodein* in Konz. von 0,5—0,05 mg-% gehemmt, durch *Heroin* gefördert. In niedrigeren Konz. ist *Heroin* u. *Kodein* ohne Wrkg., *Morphin* fördert nach vorübergehender Hemmung. *Phosphatase* wird durch *Morphin* u. *Heroin* (0,2 bis 0,005 mg-%) gehemmt, *Kodein* fördert zwischen 0,01 u. 0,005 mg-%. *Tyrosinase* wird durch alle 3 Alkaloide in 47,8—12,1 mg-% Konz. gehemmt; in 6,05—0,3 mg-% fördern *Morphin* u. *Heroin*, während *Kodein* hemmt oder wirkungslos ist. — Unter *Morphineinfluß* wird im Blut des Menschen *Lecithin* abgebaut u. *Cholin* frei gemacht. Der Geh. an *Methylguanidin* steigt. Einige *Morphinwrkgg.* lassen sich als *Cholin-* bzw. *Methylguanidinwrkgg.* deuten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 311—16. 22/7. 1933. Rostock, Univ., Pharmacol. Inst.)

OPPENHEIMER.

Sanmatsu Munemura, *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Phosphomonoesterase und Pyrophosphatase*. Vf. teilt ausführlich die Ergebnisse mit, welche mit sehr reinen Lsgg. von Phosphomonoesterase u. Pyrophosphatase in Ggw. folgender Elektrolyte erhalten wurden: Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Natriumfluorid, Arsenat, Phosphat, Sulfat, Molybdat u. Oxalat. Die beiden Fermente verhalten sich gegenüber Elektrolyten sehr verschieden. (J. Biochemistry 17. 343—66. Mai 1933. Chiba, Medizin. Akad.) HESSE.

Sanmatsu Munemura, *Beiträge zum Studium der Phosphatasen und über die phosphatatische Hämolyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß folgende Phosphorsäureester kernbromierter Aromat. Oxyverb. durch tier. Phosphomonoesterase schnell aufspaltbar sind: β -Naphthylphosphorsäure; Tetrabrom- β -naphthylphosphorsäure, Thymylphosphorsäure, Monobromthymylphosphorsäure, Dibromthymylphosphorsäure. Das Optimum der Wrkg. liegt bei $p_H = 10$. Die genannten Ester werden auch durch die Monoesterase der Erythrocyten gespalten; dabei liegt das Optimum der (auch bei neutraler Rk. ziemlich großen) Spaltung bei $p_H = 5$. — Es wurde auch die hämolyt. Wrkg. der Alkohole geprüft; diese lassen sich hinsichtlich dieser Wrkg. in folgender absteigender Reihe ordnen: Dibromthymol > Monobromthymol > Tetrabromnaphthol > Thymol, Naphthol. (J. Biochemistry 18. 23—32. Juli 1933. Chiba, Mediz. Akad.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

A. Meunier, *Über die Gegenwart von Maltose in den frischen Knollen von Lathyrus tuberosus*. Maltose wurde in geringen Mengen vorgefunden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 98—100. 3/7. 1933.) LINSER.

W. Z. Hassid, *Über das Vorkommen von Dulcitol bei Irideae laminarioides (Rhodophyceae)*. (Vgl. auch HAAS u. HILL, C. 1932. I. 1104.) (Plant Physiol. 8. 480—81. Juli 1933. Berkeley, California, University of California.) LINSER.

A. A. Bass und Felix Saunders, *Eine vergleichende Studie über die Proteine der Citrusamen*. Die Samen aller Citrus-Pflanzen (Grapefruit, Orange, Citrone) scheinen dasselbe Protein, dasselbe kristallisierte Globulin *Pomelin*, zu enthalten. Zu seiner Darst. werden die gemahlene Samen entfettet, mit Salzlg. von 55° (n. bis gesätt.) extrahiert, daraus durch Sättigen mit Ammonsulfat gefällt u. abfiltriert, worauf das Protein in wenig W. gel. u. gegen strömendes W. von 6—10° dialysiert wird. Das so kristallisiert erhaltene Protein wird mit von 30—100% Konz. steigenden Alkoholsgg. gewaschen u. schließlich mit Ä. nachgewaschen u. getrocknet. Die Analysenzahlen sind für das Pomelin von Grapefruit: Total-N: 16,21. Amino-N: 78,71. Amid-N: Humin-N: 15,76. Diamino-N: 13,20. Monoamino-N: 51,84. Nichtamino-N: 5,54. Total-S: 0,50. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 30. 445. Jan. 1933. Chicago, Univ., Dep. of physiol. Chem.) LINSER.

A. Orechow und R. Konowalowa, *Über die Alkaloide von Convolvulus pseudocantabricus*. (I. Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 3459 ref. Arbeit. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyschlenost] 1933. 52—54. März/April.) DEGNER.

V. Hasenfratz, *Über die Gegenwart eines sauerstofffreien Alkaloids in Gelsemium sempervirens*. Im Rhizom u. in den Wurzeln von *Gelsemium sempervirens* findet sich das von STEVENSON u. SAYRE 1915 entdeckte *Sempervirin*: $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2O$. In konz. Schwefelsäure fluoresziert es blau, ist an sich von rötlicher Farbe. Das Chlorhydrat kristallisiert mit 2 H_2O u. schm. bei 258—260°. Das Nitrat ist wasserunl. u. kann aus wss. Chlorhydrat mit HNO_3 dargestellt werden. Ferner ist ein *Pikrat* n. ein *Chloroplatinat* zu erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1530—32. 15/5. 1933.) LINSER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie

L. Kratschmer, *Beobachtungen und Erfahrungen über pathologische Kalimangelerscheinungen*. (Ernährg. d. Pflanze 29. 264—65. 15/7. 1933.) LINSER.

G. T. Nightingale, *Der Einfluß der Temperatur auf den Stoffwechsel der Tomate*. Bei 13° überwiegt die Assimilation die Atmung, so daß große Mengen Kohlehydrate, hauptsächlich Stärke, gespeichert werden. Nitrat wurde stark aufgenommen u. war darin nachweisbar. Es wurde nur in geringen Mengen in organ. N überführt. Auch in nitratgefütterten Pflanzen sammelten sich die Kohlehydrate an, da nur wenig zur Aminosäuresynthese gebraucht wurde. Bei 21° wurde Nitrat ebenso schnell aufgenommen aber auch schnell weitergeleitet u. assimiliert, so daß eine geringere Anhäufung der

Kohlehydrate eintraf. Bei 35° verloren die Pflanzen schnell ihre Kohlehydrate, ob sie nun mit Nitrat gefüttert wurden oder nicht, da die Atmung die CO₂-Assimilation bei weitem übertraf. Die Nitrataufnahme war stark, ebenso die Leitung der Nitrate u. die Nitrate wurden anfänglich stark assimiliert, nach wenigen Tagen aber setzte sie aus. Die Proteine wurden dann zu niederen Körpern abgebaut. (Bot. Gaz. 95. 35—58. Sept. 1933. New Brunswick, New Jersey, New Jersey Agric. Exp. Station, Dep. of Horticultural Science.) LINSER.

Henri Coupin, *Über die Zuckerassimilation der Pollenschläuche*. Der Pollen von *Narzissus pseudonarzissus* kann sich von verschiedenen Mono-, Di- oder Polysacchariden ernähren, nicht aber von Glycerin, Mannit etc. Auch ist Lävulose, Inulin u. Glykogen für sie nicht verwertbar u. Lactose nur schwer. Am besten werden Saccharose u. Dextrin verwertet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1529—30. 15/5. 1933.) LINSER.

J. Oserkowsky, *Quantitative Beziehungen zwischen Chlorophyll und Eisen in grünen und in chlorotischen Blättern bei der Birne*. Chlorot. u. n. grüne Blätter desselben Baumes unterscheiden sich nicht in ihrem Eisengeh. Nur die Blätter von Bäumen, die in chlorosefreien Gegenden wachsen, haben einen höheren Fe-Geh. als die von chlorot. Bäumen. Zwischen dem W.- oder HCl-extrahierbaren Eisen u. dem Chlorophyllgeh. besteht kein quantitativer Zusammenhang. Nur ein Teil des vorhandenen Eisens ist als „akt. Eisen“ an der Chlorophyllbildg. beteiligt. Es wird eine Methode angegeben, das akt. Eisen, das im 1,0-n. HCl-Extrakt aus getrockneten Blättern vorhanden ist, zu bestimmen. Der Chlorophyllgeh. chlorot. Blätter ist der Menge dieses akt. Eisens proportional. Das Verhältnis von akt. Eisen u. Chlorophyllgeh. schwankt bei verschiedenen Blättern, was zeigt, daß keine stöchiometr. Beziehung zum Chlorophyll vorhanden ist. (Plant Physiol. 8. 449—68. Juli 1933.) LINSER.

Gabriel Bertrand und M. Rosenblatt, *Über ungleichen Mangangehalt grüner und etiolierter Blätter*. (Vgl. C. 1933. I. 1303.) Der Mangangeh. grüner Blätter verschiedener Gemüsepflanzen ist höher als der der etiolierten Blätter. Bei *Aucuba japonica* enthalten die panaschierten Blätter in ihren grünen Partien ein wenig mehr Mn als in den gelben Partien. (Ann. Inst. Pasteur 49. 492—94. 1932.) LINSER.

Karl Paul Link und J. C. Walker, *Die Isolierung von Brenzcatechin aus pigmentierten Zwiebeln und seine Bedeutung bei der Widerstandsfähigkeit der Zwiebel*. In den gefärbten Zwiebeln findet sich Brenzcatechin u. daneben Protocatechusäure. Beide Substanzen scheinen diejenigen tox. Substanzen zu sein, die die Zwiebel gegen *Colletotrichum circinans* schützen. (J. biol. Chemistry 100. 379—83. April 1933.) LINSER.

Carl G. Deuber, *Stimulierende Effekt von Gas auf kleine Bäume*. Das Leuchtgas kann auf Pflanzen dreierlei Wrkgg. ausüben: 1. einen stimulierenden Effekt auf Knospen, Lentizellen u. Wurzelparenchym, 2. eine schädigende Wrkg. auf die Knospenentw., Chlorophyllgeh. der Blätter usw. u. 3. abtötende Wrkg. Die Arten der Einw. richten sich nach der Dauer der Gaseinw. (Amer. Gas Ass. Monthly 15. 380—83. Sept. 1933. Yale Univ.) LINSER.

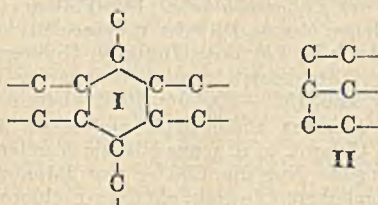
M. Mascré und M. Pousset, *Über die Einwirkung der Dämpfe von Chloroform, Äther und Benzol auf die Zucker und Glucoside der Blätter von Aucuba japonica Thunb.* In allen Fällen konnte u. a. eine Vermehrung der reduzierenden Zucker beobachtet werden, die um so stärker war, je länger die Narkose andauerte. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 257—71. Mai 1933. Lab. de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.) LINSER.

Marcel Mascré und Pierre Picard, *Wirkung von Äther und Chloroform auf die Struktur der Pflanzenzelle*. (Wurzeln von *Allium sativum* L.) Die strukturellen Veränderungen nach Äther- oder Chloroformnarkose werden an Hand von Abbildungen erklärt. Nach Beendigung der Narkose können die strukturellen Veränderungen wieder rückgängig gemacht werden. (Bull. Soc. bot. France 80. 326—33. 10/9. 1933.) LINSER.

L. R. Blinks, *Über die Wanderung des Anthocyanins in den pflanzlichen Zellen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes und deren Umkehr durch Säuren und Alkalien*. Bei Anlegen von 10 bis 20 V an eine anthocyanführende Zelle von *Rhoeo* oder *Tradescantia zebrina* etc. wird eine Wanderung des Anthocyanins zu der Anode erzielt. Taucht man die Zelle in Alkalien ein, so wird das Pigment blau u. wandert ebenso zur Anode. Taucht man die Zelle aber in Säuren, so daß das Pigment grell rot wird, so wandert es zur Kathode. Die Lage dieses „isoelekt. Punktes“, bei dem die Umkehr der Wanderungsrichtung erfolgt, ist bei verschiedenen Pflanzen verschieden. Niedrigere Potentiale rufen den Effekt nur in etwa durch Chloroform oder anderswie geschädigten

Zellen hervor. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1186—88. 1932. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) LINSER.

A. Quilico, *Über die Natur des Farbstoffes der Sporen von Aspergillus niger*. III. Mitteilung über Aspergillin. (II. vgl. C. 1933. II. 893.) Der saure Farbstoff enthält nach neueren Unterss. Carboxylgruppen, spaltet aus Carbonaten der Alkalien u. alkal. Erden CO₂ ab u. verliert beim Erhitzen auf 150—250° ohne sichtbare Zers. CO₂ u. H₂O unter Verlust der Löslichkeit in Alkalien. Hierdurch ist seine Natur als Oxy-carbonsäure bewiesen. Red. mit Zn-Staub führt nicht zur Bldg. von flüchtigen Prodd., Oxydation mit H₂O₂ führt zur Bldg. von *Mellitsäure*, Oxalsäure entsteht nicht. Konz. HNO₃ löst in der Kälte zu braunen Verb., fällbar mit W., ll. in organ. Solvenzien. Verd. HNO₃ (1:1) führt in der Wärme zur Bldg. von Mellitsäure u. geringen Mengen *Oxalsäure*. Das ganze chem. Verh. des Aspergillins deutet auf das Vorhandensein



der Atomkomplexe I u. II, von denen letzterer auch der Citronensäure zukommt, einem biolog. Ausscheidungsprod. des Pilzes. Vf. kommt zu dem Schluß, daß es sich bei Aspergillin um eine *Huminsäure* handelt. (Gazz. chim. ital. 63. 400—10. Juni 1933. Mailand.) GRIMME.

A. G. van Veen und W. K. Mertens, *Über die Isolierung eines giftigen Bakterienpigments*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. haben aus *Bongkrek* u. *Semaji*, Prodd., die durch Einw. von *Rhizopus*-species auf Cocosnußpreßkuchen gewonnen werden, Bakterien isoliert, die das tödlich wirkende Gift produzieren, das die zuweilen vorkommenden Vergiftungen durch die erwähnten Prodd. verursacht. Zur Gewinnung des Giftstoffes ist schnelles Wachstum der Bakterien u. schnelle Giftbildung, wie sie z. B. auf geraspelten Cocosnüssen stattfindet, erforderlich, da das Gift unter dem Einfluß von Luft, W. u. anderen Mikroorganismen rasch wieder zerstört wird. In fettreichem Medium ist das Gift beständiger u. verträgt sogar Erhitzung. Unters. der Giftbildung ergab, daß die im natürlichen Medium enthaltenen Fette durch die Bakterien hydrolysiert werden, u. daß das Gift dann aus dem dabei frei werdenden *Glycerin* entsteht. Der gelb gefärbte Giftstoff konnte mit A. extrahiert werden; seine Isolierung in größeren Mengen u. Reinigung gelang jedoch nur bei Züchtung des Pilzes in synthet. Nährboden, der 1% Glycerin, 1/2% Pepton u. die notwendigen Nährsalze enthält. Aus 200 cem Nährlg. erhielten Vf. in 40 Stdn. eine tief gelbe Fl., die genügte, um 400—800 Ratten in wenigen Stunden zu töten. Die Darst. u. Reinigung des Giftstoffes beruht im wesentlichen darauf, daß er in k. W. ll., in gesätt. Na₂SO₄-Lsg. swl. u. l. in Chlf. u. Essigester ist. Die Reinigung wurde bei niedriger Temp. vorgenommen u. führte schließlich zu einer schön krystallisierten gelben Substanz von F. etwa 200°, die unl. in Pae., wl. in Ä., leichter l. in Bzl., Chlf. u. Essigester, ll. in W., A. u. Fetten ist. Die gelbe Farbe ist so intensiv, daß sie noch bei einer Verdünnung von 1:200000 deutlich ist. Der Giftstoff ist sehr zersetzlich, so daß es schwierig ist, ihn in analysenreiner Form zu erhalten. Er enthält N, gibt keine Alkaloidrk., hat amphoterer Charakter, dialysiert leicht u. gibt mit Bisulfit eine ziegelrote Additionsverb. Er wird in schwach saurer oder alkal. Lsg. durch Sulfit schnell entfärbt, die gelbe Farbe erscheint nach Zufügen von Br sofort wieder. Der Giftstoff ist in Bromwasser beständig. Seine Aktivität ist sehr groß, 5 γ töten eine Ratte innerhalb 1 Stde., beim Menschen beträgt die tödliche Dosis ca. 0,5 mg; er wirkt als Gehirngift. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36 666—70. 1933. Batavia, Niederl.-Indien, Central Medical Lab.) KOBEL.

Handbuch der Pflanzenkrankheiten. Begr. von Paul Sorauer. In 6 Bdn. hrsg. von Otto Appel. Bd. 1. Die nichtparasitären u. Virus-Krankheiten. Tl. 1. Berlin: Parey 1933. gr. 8°. 1. I. 6., neubearb. Aufl. (X, 592 S.) Lw. M. 46.—

E₁. Tierchemie.

H. Ramage, J. H. Sheldon und Wilfrid Sheldon, *Eine spektrographische Untersuchung über den Metallgehalt der Leber in der Kindheit*. Fe wird bis zu 2 Monaten nach der Geburt in der Leber gespeichert, später bis zum Gehaltsniveau des Erwachsenen vorwiegend durch die Galle ausgeschieden. Cu u. Ca laufen dem Fe proportional. Mn steigt besonders im letzten Teil der Schwangerschaft an. K u. Rb werden im intra-

uterinen Leben nicht gespeichert. *Ag* wurde nie gefunden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 113. 308—27. 1/8. 1933. London, King's Coll. Hosp.) OPPENHEIMER.

R. Klement, *Der Fluorgehalt der Knochen und Zähne*. Auf dem Lande lebende Säugetiere u. Menschen haben in den Knochen einen F-Geh., der 0,1% nicht übersteigt. Meerestiere haben einen wesentlich höheren Geh. an F. Den höchsten Geh. weisen die Knochen fossiler Tiere auf (2,3—2,8%). Erklärung durch den höheren F-Geh. des Meerwassers. F ersetzt im *Hydroxylapatit* der Knochen u. Zähne das Hydroxyl unter Mischkrystallbildung, da beide Apatite (F- u. OH-) infolge des gleichen Krystallbaus u. Ionenradius sich isomorph vertreten können. Fossile Knochen nehmen im Lauf der Zeit F auf u. verwandeln sich allmählich in *Fluorapatit*. (Naturwiss. 21. 662—63. 8/9. 1933. Frankfurt a. M., Univ., Chem. Inst., Anorg. Abt.) OPPENHEIMER.

N. K. Ranga Rao und **M. Sreenivasaya**, *Vorkommen von freiem Tyrosin im Lacksekt (Lakshadia mysorensis)*. In dem scharlachroten wss. Extrakt aus den Lackinsekten konnte Tyrosin in einer Menge von 2,5% bezogen auf den l. N nachgewiesen werden. Möglicherweise beruht auf dem Tyrosingeh. die antipyret. Wrkg. eines wss. Dekoktes der Lackinsekten. (Current Sci. 1. 378—79. Juni 1933. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

Hans v. Euler und **Harry Hellström**, *Ein Lyochrom aus Eiern von Myxine glutinosa*. Mit A.-Ä., Ä. u. PAc. entfettete Eier von Myxine glutinosa geben an W. einen Farbstoff ab (Absorption von 500 μ ab nach Ultraviolett, ohne deutliche Maxima, bei ganz verd. Lsgg. läßt sich ein intensives Band mit einem Maximum bei 275 $m\mu$ erkennen), der an acid clay quantitativ adsorbiert wird u. durch W.-haltiges Pyridin wieder eluiert werden kann. Beim Zusatz von Eg., A. u. Ä. zur Lsg. in solchen Verhältnissen, daß Schichtentrennung eintritt, geht der Farbstoff in die äth. Schicht. Er zeigt die Murexidrk. u. oxydiert Leukomethylenblau. (Svensk kem. Tidskr. 45. 180. Juli 1933. Kristineberg.) WILLSTAEDT.

M. Behrens und **Th. Asher**, *Untersuchungen an isolierten Zell- und Gewebsbestandteilen*. II. Mitt. *Isolierung und chemische Untersuchung des Hämosiderins in der Pferdemilz*. (I. vgl. C. 1932. II. 3255.) Gewisse, histolog. als „Eisengranula“ bezeichnete Zelleinschlüsse konnten mit Hilfe des Verf. von BEHRENS zur Isolierung von Zell- u. Gewebsbestandteilen rein dargestellt werden. Dieses Eisenpigment, histochem. „Hämosiderin“ genannt, besitzt keine einheitliche Zus. Der Fe-Geh. schwankt. Die Granula lassen sich auch in Fraktionen mit verschiedenem spez. Gewicht zerlegen; sie bestehen aus einem Eiweißstroma, in das *Eisenhydroxyd* u. *Calciumphosphat* eingelagert ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 97—105. 19/9. 1933. Gießen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

E₅ Tierphysiologie.

Fritz Kögl, **A. J. Haagen-Smit** und **Hanni Erxleben**, *Studien über das Vorkommen von Auxinen im menschlichen und im tierischen Organismus*. 7. Mitteilung *über pflanzliche Wachstumsstoffe*. (6. vgl. C. 1933. II. 1699.) Zur Feststellung der Herkunft u. der Bedeutung der *Auxine* für den menschlichen bzw. tier. Organismus haben Vff. die Auxinausscheidung im menschlichen Harn unter Berücksichtigung von Lebensalter u. Geschlecht, während der Schwangerschaft u. während des monatlichen Cyclus der Frau, bei Carcinom-, Tuberkulose- u. Diabetesfällen geprüft. Ebenso wurde der Zusammenhang von Auxinausscheidung u. Nahrungsaufnahme, einige Fälle mit anormal hoher Auxinausscheidung untersucht, sowie der Wuchsstoffgeh. von Ölen, Fetten, tier. Geweben u. Organen festgestellt. — Die Unters. haben ergeben, daß der von den Darmbakterien gelieferte Anteil des Harnauxins gering ist u. die Hauptmenge von den in der Nahrung enthaltenen pflanzlichen Wachstumsstoffen *Auxin a* u. *Auxin b* stammt. In den Lipoidfraktionen der pflanzlichen u. tier. Nahrungsmittel kommen Auxine in freier oder in esterartiger Bindung vor. Da dem Durchschnittswert der täglichen Auxinausscheidung (2 mg) keine genügende Deckung gegenübersteht, sind noch unbekannte Auxinquellen im menschlichen Organismus oder in der Nahrung anzunehmen. Hierauf weist auch die Konstanz der Auxinausscheidung hin, die im Gegensatz steht zu den Schwankungen des Auxingeh. der Nahrungstoffe. Für die Existenz unbekannter Auxinquellen sprechen auch die Fälle mit anormal hoher Auxinausscheidung, die als konstitutionelle Eigentümlichkeiten festgestellt worden sind. Da auch bei diesen nach den Mahlzeiten „Auxingipfel“ auftreten, muß die Synthese der Auxine unmittelbar mit der Verdauung der Nahrung gekoppelt sein. — Obwohl also eine „Totalsynthese“ nicht ausgeschlossen ist, neigen Vff. zur Annahme, daß im Organismus eine Bldg.

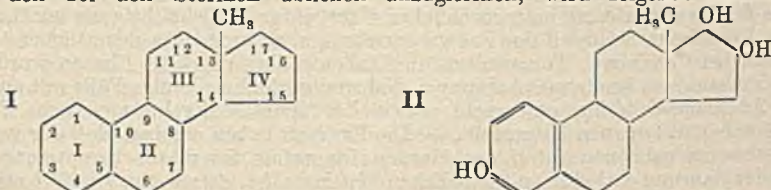
von Auxinen durch Umwandlung oder Abbau bisher unbekannter Derivv. oder Vorstufen erfolgen kann. — Die Bedeutung der Auxine für den menschlichen Organismus ist noch ungeklärt — so ob die Phytohormone *Auxin a* u. *b* die Funktion von Zoonormonen oder von Vitaminen besitzen. Ebenso unklar ist, ob die Umwandlung von *Auxin b* in *Auxin a* im Körper mit einer physiolog. Funktion zusammenhängt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 137—61. 19/9. 1933. Rijks-Univers. Utrecht.) SIEDEL.

Fritz Kögl, A. J. Haagen-Smit und Benno Tönnis, *Über das Vorkommen von Auxinen und von Wachstumsstoffen der „Bios“-Gruppe in Carcinomen*. 8. Mitteilung über pflanzliche Wachstumsstoffe. (7. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. über Auxinausscheidung in patholog. Fällen führten Vff. zu einer eingehenden Feststellung des Auxingeh. in Carcinomen. Es zeigte sich, daß in menschlichen Carcinomen pflanzliche Wachstumsstoffe in höherer Konz. vorkommen als in benachbartem Normalgewebe (gemessen an der Zellstreckung in der Haferkolleoptile) u. ebenso die Wachstumsfaktoren der „Bios“-Gruppe (gemessen an der bei Hefe hervorgerufenen Zellvermehrung). — Durch Verss. von A. FISCHER (Kopenhagen) wurde festgestellt, daß *Auxin a* u. *b* bei Gewebekulturen von Herzfibroblasten das Wachstum nicht befördern. Damit können die Auxine nicht ursächlich für das Tumorstadium verantwortlich sein. Ihre Wrkg. wird mit einer allgemeinen zellphysiolog. Funktion übereinstimmen. — Vff. erheben auf Grund ihrer experimentellen Befunde (keine Zellvermehrung bei Hefen mittels Auxinpräparaten) Einspruch gegen die Schlußfolgerungen MASCHMANN'S (vgl. C. 1933. I. 2426), der das ungeordnete Geschwulstwachstum durch den Einfluß des pflanzlichen Wachstumsstoffes erklärt. — Der Geh. von „Bios“-Faktoren in Carcinomen beträgt das 2,8-fache von dem des Normalgewebes. Die Rolle der „Bios“-Faktoren ist noch ungeklärt; auch hier nehmen Vff. keine spezif. Bedeutung für das Tumorstadium an. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**. 162—72. 19/9. 1933. Rijks-Univers. Utrecht.) SIEDEL.

A. E. Navez, *Wuchshormon und Belichtung*. Es wurden Samen von *Lupinus albus* im Dunkeln u. bei Belichtung (150 Watt Tageslampe, 35 cm Entfernung) keimen gelassen. Die Menge des in den belichteten Keimlingen gebildeten Auxins übertraf das in den unbelichteten Keimlingen gebildete um etwa das 2-fache. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **19**. 636—38. Juni 1933. Harvard Univ., Labor. of Gen. Phys.) WADEHN.

W. Scheidt, *Behandlung hormonal bedingter Uterusblutungen mit Ovarium Panhormon und Luteogan*. Zur Bekämpfung ovarigener Blutungen bewährte sich *Luteogan*-HENNING. Bei der Behandlung ovarier Insuffizienz erwies sich eine Kombination von Ovarium Panhormon u. *Luteogan* als vorteilhaft. (Med. Klinik **29**. 1181—82. 25/8. 1933. Berlin-Schmargendorf, Martin Luther-Krankenhh., geburtshilf. gynäkol. Abt.) WADEHN.

N. K. Adam, G. F. Marrian, J. F. Danielli, A. S. Parkes, E. C. Dodds, O. Rosenheim und H. King, *Nomenklatur der Östringruppe*. Nach Unterss. von BUTENANDT u. von MARRIAN bestehen enge Beziehungen zwischen den östruserregenden Substanzen u. den Sterinen. Um die Bezeichnungen der Verbb. der Östringreihe den bei den Sterinen üblichen anzugleichen, wird folgende Nomenklatur



in Vorschlag gebracht: Der gesätt. Stamm-KW-stoff des Östrins, der das Sterinskelett enthält u. eine Methylgruppe, aber keine Seitenkette, (C₁₈H₃₀), soll *Östran* (I) genannt werden. Die Bezeichnung der C-Atome erfolgt wie bei den Sterinen nach ROSENHEIM u. KING. Nach diesem Schema würde das Trioxyöstrin von MARRIAN, das Follikelhormonhydrat von BUTENANDT als 3,16,17-Trioxy-1,3,5-östatrien u. das Theelin (DOISY), Follikelhormon (BUTENANDT), Ketoxyöstrin (MARRIAN) als 3-Oxy-17-keto-1,3,5-östatrien zu bezeichnen sein. Als Abkürzungen werden für die erstere Verbb. *Östriol* u. für die zweitgenannte *Östron* vorgeschlagen. Für eine Reihe von weiteren Derivv. des Östrons werden die bisher üblichen u. die aus der neuen Nomenklatur sich ergebenden Bezeichnungen zusammengestellt. (Nature, London **132**. 205—06. 5/8. 1933. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay Labor.

of Physic. and Inorgan. Chem. and Dep. of Biochem. u. National Inst. for Medic. Research u. Middlesex Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.) WADEHN.

H. Lucke und **R. Hüchel**, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Wachstumswirkung von Hypophysenvorderlappensextrakten*. Ratten erhielten über 6 Monate einen Prähypophysenextrakt injiziert, unter dessen Einw. ihr Wachstum mäßig beschleunigt wurde. Die histolog. Unters. ergab nur an den Knochen Besonderheiten. Am Fugenknorpel (obere Tibiaepiphyse) wurde eine mehr oder minder stark ausgeprägte Knorpelwucherung nachgewiesen mit Hypertrophie u. Hyperplasie der Knorpelzellen u. Zunahme der Grundsubstanz. Am Gelenkknorpel fanden sich gelegentlich Wucherungen der Knorpelzellen in der Druckschicht u. rückläufige Vorgänge über diesen Wucherungsherden in den oberflächlichen Schichten. Diese Veränderungen entsprechen den Frühstadien der bei Akromegalie des Menschen auftretenden Arthritis. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **169**. 290—97. 1933. Göttingen, Univ., Med. Klin., Pathol. Inst.) WADEHN.

U. S. v. Euler, *Über die Gegenwart des „Novadrenins“ in Nebennierenextrakten*. SZENT-GYÖRGYI (vgl. C. **1932**. II. 392) hatte berichtet, daß die biolog. Aktivität von in besonderer Weise hergestellten Nebennierenauszügen erheblich höher war als der colorimetr. erfassbare Adrenalinh. dieser Extrakte erklärte. Diese Differenz wurde durch die Ggw. eines „Novadrenins“ erklärt. Es wurden Nebennierenextrakte nach den Vorschriften von SZENT-GYÖRGYI u. von FOLIN, CANNON u. DENIS hergestellt u. biolog. u. colorimetr. ausgewertet. Zur Colorimetrierung wurde die vom Vf. beschriebene Methode (vgl. C. **1933**. II. 404) benutzt. Die colorimetr. erhaltenen Werte stimmten in jedem Falle gut mit den auf biolog. Wege erhaltenen überein. Die von SZENT-GYÖRGYI erhobenen colorimetr. Befunde beruhten auf falscher Methodik. Die Vorstellung eines in den Nebennieren vorhandenen Novadrenins wird daher überflüssig. (J. Physiology **78**. 462—66. 10/7. 1933. Stockholm, Karol. Inst., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Hiroshi Sato und **Fumio Ohmi**, *Die Wirkung des Morphins auf die Adrenalinsekretion, den Blutzuckergehalt und den Blutdruck beim Hunde*. Nach subcutaner Injektion (10—40 mg pro kg Hund) oder intravenöser Injektion (2—8 mg) von Morphinhydrochlorid stieg die Adrenalinsekretion um das 5—25-fache an, wobei das Maximum bei subcutaner Injektion in $\frac{1}{2}$ Stde., nach intravenöser Injektion in 10 Min. erreicht wurde. Der Blutzucker erreichte seine höchste Höhe erst 2 Stdn. nach der Injektion, wobei die Art der Zuführung des Morphins ohne Einfluß war. Der Verlauf der Blutdrucksteigerung war ebenfalls vom Verlauf der gesteigerten Adrenalinsekretion unabhängig. (Tohoku J. exp. Med. **21**. 411—32. 22/9. 1933. Sendai, Tohoku Univ., Physiol. Labor. [Orig. engl.]) WADEHN.

Hiroshi Sato und **Fumio Ohmi**, *Die Adrenalinsekretion und der Blutzuckergehalt bei Hunden nach Zuführung von Chloralose*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Zuführung von Chloralose steigerte die Adrenalinsekretion nicht. Der Blutzucker sank; eine deutliche Beeinflussung des Blutdruckes bestand nicht. (Tohoku J. exp. Med. **21**. 433. 22/9. 1933. Sendai, Tohoku Univ., Physiol. Lab. [Orig. engl.]) WADEHN.

R. Prawochenski und **J. Slizynski**, *Über die Einwirkung von Thalliumsätzen und Schilddrüsenpräparaten auf das Gefieder der Ente*. Selbst nach großen Gaben Schilddrüsenpräparat (30 g pro Tag über 14 Tage) kam es bei der Ente nicht zu einem Abwerfen der Federn. Ebenso wenig war die Mauser nach Injektion von Thalliumacetat zu erreichen. Die Schilddrüse der Ente unterscheidet sich nicht unwesentlich in ihrem Aufbau von der Schilddrüse des Huhnes. Bei der Entenschilddrüse sind die Corpuscula epibranchiala außerordentlich stark entwickelt. Das unterschiedliche Verh. des Gefieders beider Tierarten gegenüber Schilddrüse u. Thallium dürfte auf dem verschiedenen Bau der Schilddrüse begründet sein. (Nature, London **132**. 482. 23/9. 1933. Krakau, Univ., Zootechnic. Lab.) WADEHN.

Teh-Jun Yen, **Tetsutaro Aomura** und **Tatsusaburo Inaba**, *Adrenalinsekretion während der Insulinhypoglykämie*. Bei Hunden wurde nach Insulininjektion Blut aus der Nebennieren- u. Ohrvene untersucht. Die Adrenalinsekretion betrug nach Injektion von 0,25 Einheiten Insulin pro kg das 3-fache des n. u. bei höheren Dosen Insulin das 10—50-fache. Die Steigerung setzte 30 Min. nach der Insulininjektion ein u. hielt nach Verabfolgung von 3 Einheiten u. mehr 2 Stdn. u. länger an. Nur in einem Teil der Fälle liefen die Hypernephriämie u. die Hypoglykämie parallel. Der arterielle Blutdruck sank nach der Verabfolgung von Insulin meistens ab. Die Körpertemp. stieg an, u. zwar verlief sie in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Adrenalinsekretion.

(Tohoku J. exp. Med. 21. 542. 22/9. 1933. Sendai, Tohoku Univ., Physiol. Lab. [Orig. engl.]) WADEHN.

Saburo Kimura, *Spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungsstoffe bei Anämien und Leukämien*. I. *Spezifisch-dynamische Eiweißwirkung bei Anämien und Leukämien*. Bei chron. Anämie ist der Grundumsatz leicht, bei chron. myeloischer Leukämie deutlich gesteigert. Die spezif. dynam. Wrkg. ist in beiden Fällen erniedrigt. Bei Chlorose sind Grundumsatz u. spezif. dynam. Eiweißwrkg. im Bereich des Normalen. (Tohoku J. exp. Med. 21. 613—28. 22/9. 1933. Sendai, Univ., Med. Klin. [Orig. dtsh.]) WAD.

Sigmund Fränkel und Gabriele Monasterio, *Über die Produkte der verlängerten tryptischen Hämoglobinverdauung*. Durch eine ca. 1½ Jahre lang durchgeführte Trypsinverdauung von Pferdebluthämoglobin erhielten Vff. nach näher beschriebenen Verf. eine *Tryptoporphyrin* genannte Verb. von roter Farbe, welche überhaupt kein Spektrum mehr gibt u. sehr wenig Fe enthält. In einer weiteren Mitteilung sollen die Herst. u. Eigg. genau beschrieben werden. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini 48. 25—43. Wien.) GRIMME.

Arthur E. Meyer, *Einfluß von Leber- und Eisenpräparaten auf die Blutregeneration bei Hunden*. Nach Aderlaß tritt Blutregeneration am raschesten ein, wenn eine *Ferrocchlorid*lsg. in Glycerin mit Zusatz von Leberextrakt u. Blut gespritzt wird. Leberextrakt allein ist bei dieser Art sekundärer Anämie unwirksam. (J. Lab. clin. Med. 18. 1127 bis 1135. Aug. 1933. Rockford, Ill., Lab. of Chappel Foundat. f. organo-therap. Res.) OPP.

Eldon M. Boyd, *Der Fettstoffgehalt der weißen Blutzellen bei normalen jungen Frauen*. Best. des abs. Geh. an *Gesamtfett*, *Phosphatiden*, *Cholesterin* u. *Cholesterinester* u. Festlegung deren Beziehungen zueinander in den Leukocyten. In Hinsicht auf die Bedeutung der Fettsubstanzen für die Funktion der Zellen werden mit dem Fettgeb. anderer Organe Vergleiche angestellt. (J. biol. Chemistry 101. 623—33. Aug. 1933. Rochester, Univ. of Roch., Dep. of Obstetr. a. Gynecol.) OPPENHEIMER.

Montague Maizels, *Bemerkung über die Permeabilität der Erythrocyten gegen Chlorid*. Werden rote Blutkörperchen in einer Lsg. suspendiert, die neben leicht permeierenden Anionen (Cl) schwerer permeierende Anionen (*Phosphat*) u. Nichtelektrolyte (*Glucose*) enthält, so hängt die Menge der Ionen, die durch die positiv geladene Membran in die roten Zellen permeieren, vom externalen p_H u. vom gesamtosmot. Druck der weniger diffundierenden Substanzen ab. Dabei kann die Konz. dieser Ionen in der Zelle manchmal größer sein als ihre Gleichgewichtskonz. in der externalen Phase. (Biochemical J. 27. 33—35. 1933. London, Dep. Pathol., Univ. Coll. Hosp.) MAHN.

Ronald Winston Brookfield, *Variationen in den Konzentrationen von Magnesium, Calcium und anorganischem Phosphor im Serum vom Kaninchen*. Verss. über den Einfluß verschiedener Fütterungsformen (Kohlblätter u. Hafer, gemischt u. einzeln) auf den Ca-, Mg- u. anorgan. *Phosphat*geh. des Serums beim Kaninchen ergaben, daß die Konz. von Ca u. Mg durch die Fütterungsweise beeinflusst wird u. daß weiterhin ein Parallelismus zwischen dem Ca- u. Mg-Geh. u., in Bestätigung von Literaturangaben, auch zwischen dem Ca- u. *Phosphat*geh. besteht, wobei sich Ca im entgegengesetzten Sinne zum Mg- u. *Phosphat*geh. verändert. Innerhalb von 4 Stdn. diffundiert bei 37° noch kein Mg aus den roten Zellen in das Serum. (Biochemical J. 27. 173—82. 1933. Liverpool, Dep. of Biochem., Univ.) MAHN.

Jerome Alexander, *Chemische Betrachtungen über das Leben; Nahrung und Entwicklung*. (Scientia 54 [3] 27). 252—63. 1/10. 1933.) OPPENHEIMER.

Izumi Kanai, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von vegetabilischer Nahrung in rohem und gekochtem Zustande auf die Oxydationslage des Körpers*. (Vgl. G. 1933. II. 1388.) Mit vegetabil. Rohkost wurde bei Ratten eine positive N-Bilanz erreicht, wobei die Harnquotienten C:N u. Vacat-O:N tiefer liegen als bei vegetabil. Kochkost. Bei letzterer ist die Nahrungsaufnahme höher als bei ersterer (größerer Sättigungswert der Rohkost). Die Körpergewichtszunahme ist bei wachsenden Tieren bei vegetabil. Rohkost besser als bei vegetabil. Kochkost. Bei ersterer ist die allgemeine Oxydationslage des Körpers erhöht. Milchzusatz zur vegetabil. Nahrung hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis. (Z. ges. exp. Med. 89. 131—40. 20/6. 1933. Berlin, Univ., Seminarist. Übgg. pathol. Physiol.) SCHWABOLD.

S. Leites und A. Koslowa, *Veränderungen des Calcium- und Kaliumgehaltes der Galle nach alimentären Belastungen*. Bei Hunden mit chron. Gallenblasenfistel ist die Ca-Konz. in der Leberzelle relativ konstant, die Schwankungen sind < 4 mg-%. Die K-Konz. der Lebergalle ist labil u. zeigt beträchtliche Schwankungen. Läsionen der Gallenblase bzw. der Gänge sowie entzündliche Vorgänge steigern das Ca-Niveau

der Galle u. besonders dasjenige des K. Alimentäre Belastungen bewirken keine bestimmten u. charakterist. Veränderungen des Ca- u. K-Niveaus der Lebergalle. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 169. 385—91. 1933. Smolensk, Med. Hochsch., Inst. pathol. Physiol.) SCHWAIBOLD.

J. Klein, *Vegetabilische Milch in der Kinderernährung*. Bericht über 2 Fälle von seborrhöischem Ekzem, die durch Sojabohnenmehldiät geheilt wurden. Hinweis auf Vorzüge u. Zus. von Cocosmilch u. ihre höhere biol. Wertigkeit als bei anderen Pflanzenproteinen. (Arch. Pediatrics 50. 205—10. März 1933. Chicago.) GROSZFIELD.

E. Bong, L. Hilgenberg und P. Junkersdorf, *Tierzexperimentelle Untersuchungen über den Einfluß unphysiologischer Ernährung auf die Organzusammensetzung und das Stoffwechselfgeschehen*. III. Versuche mit einseitiger Zufuhr von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten. Verss. an Hunden mit einseitiger Zufuhr von Eiweiß unter Zusatz von Pepton. Es ergaben sich in stoffwechselfysiolog. u. klin. Hinsicht bedeutsame Abweichungen wie Lebergewichtssturz mit fast völligem Glykogenschwund in Leber, Muskulatur u. Herz, Zunahme des Fettgeh. in Leber u. Muskulatur, beträchtliche Zunahme des Gesamt-N u. vor allem des Rest-N-Geh. der Leber u. des Blutes, Abfall des Blutzuckerspiegels auf hypoglykäm. Werte, außergewöhnliche Zunahme der relativen Gewichte des Pankreas u. der Nieren u. a. m. Als wesentlicher Grund für die vielfachen Reiz- u. Ausfallserscheinungen wird eine Resorption „unphysiol. Eiweißabbauprod.“ (Peptone) angenommen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 171. 16—37. 23/6. 1933. Bonn, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Alan Brown und Frederick F. Tisdall, *Über die Wirkung von Vitaminen und den anorganischen Elementen auf Wachstum und Widerstandsfähigkeit von Kindern gegen Krankheiten*. Zusammenfassender Bericht. (Ann. internal Med. 7. 342—52. Sept. 1933. Toronto, Univ., Dep. Paed.) SCHWAIBOLD.

M. van Eekelen, A. Emmerie, H. W. Julius und L. K. Wolff, *Über die Trennung von Formen von Vitamin A auf Grund der Antimontrichloridreaktion*. Die von KARRER (C. 1933. II. 1702) mitgeteilte Trennung von Vitamin A in zwei Fraktionen wurde von Vff. mit Fullererde schon 2 Jahre vorher durchgeführt. In Pae. gel. verseifte Leberextrakte wurden mit Fullererde behandelt, wobei das bei 580 μ absorbierende Chromogen viel schneller adsorbiert wird. Es kann mit A. aus der Fullererde ausgewaschen werden. Bei Zufügen von mehr Fullererde bleibt nur das „620“-Chromogen in Lsg., das wachstumsfördernd wirkt u. bei 328 μ adsorbiert. Die Lsg. des „580“-Chromogens mit einer Absorption bei 580 μ (mit SbCl_3) zeigte sehr bald Absorption bei 620 μ . (Nature, London 132. 171. 29/7. 1933. Utrecht, Univ., Lab. Hyg.) SCHWAIBOLD.

J. C. Spence, *Klinische Beobachtungen über die antirachitische Wirksamkeit von Calciferol*. Unterss. an 12 rachit. Kindern im Vergleich zu 7 rachit. Kindern ohne Behandlung mit Calciferol. Bei ersteren trat optimale Heilung ein, ebenso schnell u. wirksam, wie es bei der üblichen Therapie mit Lebertran der Fall zu sein pflegt. Ein quantitativer Vergleich ist nicht durchgeführt. Es wird angeführt, daß solche Verss. zwischen November u. Januar begonnen werden sollen. (Lancet 225. 911—15. 21/10. 1933. Newcastle-upon Tyne, Babies Hosp.) SCHWAIBOLD.

B. A. Lawrow, *Der heutige Stand des antiskorbutischen Vitaminproblems*. Ausführliche zusammenfassende Übersicht. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 2. Nr. 1/2. 13—34. 1933. Moskau.) KLEVER.

Gustaf F. Göthlin, *Die Bestimmung der antiskorbutischen Wirksamkeit von Pflanzenprodukten, hauptsächlich in Norrland gewachsener Beeren*. (Vgl. C. 1932. II. 2989.) Im allgemeinen wurden die Preßsäfte der Beeren verfüttert. Durch Zusatz von 1 g Na-Benzoesäure u. Aufbewahren unter geeigneten Bedingungen konnten die Säfte für die Dauer der Verss. unverändert erhalten werden (bei 1—4°). Die Säfte wurden den Verss.-Tieren (Meerschweinchen) per os eingegeben, wobei ein Vol. von 9 cm nicht überschritten wurde. Weniger wirksame Säfte wurden unter geeigneten Bedingungen konzentriert. Das Vorhandensein von Skorbut wurde röntgenolog. (Brustkorb) u. mikroskop. (Zähne) nachgeprüft. Folgendes sind die Mengen an Saft, die einen Erwachsenen von 60 kg Körpergewicht vor Skorbut schützen sollen, wobei für die menschliche Schutzdosis die 14—20-fache Schutzdosis des Meerschweinchen zugrunde gelegt wurde: Blaubeeren 364—520 ccm (oder 444—634 g Beeren), arkt. Erdbeeren > 266 ccm, Johannisbeeren 126—180 ccm, schwarze Johannisbeeren 28—40 g, Gartenerdbeeren 84—120 ccm, Preiselbeeren > 770 ccm, Brombeeren 49—70 ccm. Schwarze Johannisbeeren haben demnach einen höheren C-Geh. als Orangen. Zahlreiche Ab-

bildungen von Wachstumskurven u. Röntgenaufnahmen. (Acta med. scand. Suppl.-Bd. 53. 5—120. 1933. Upsala, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Über die normale Resorption und Ausscheidung von Blei*. In den Gegenden, deren Boden u. Anbauprodukt Pb enthalten, wie in den primitiven Gegenden Mexikos, wird auch im Blut, Urin u. den Faeces der Menschen Pb gefunden. (J. of ind. Hyg. 15. 257—72. Sept. 1933. Cincinnati, Ohio, Univ. of Cin., Labor. of appl. Physiol.) OPPENHEIMER.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Über die normale Resorption und Ausscheidung von Blei*. II. *Bleiresorption und Bleiausscheidung im neuzeitlichen amerikanischen Leben*. (Vgl. vorst. Ref.) Der n. Erwachsene in Amerika scheidet pro l Urin 0,02—0,08 mg Pb u. pro g Faeces Asche 0,03—1 mg Pb aus. Die mittlere tägliche Ausscheidung schwankt individuell zwischen 0,25 u. 0,38 mg. Die Zufuhr entspricht annähernd dem Pb-Geh. der Faeces, so daß die Annahme einer Pb-Anreicherung wenig gestützt ist. Trotzdem wurden in den Geweben zweier Verstorbener ansehnliche Pb-Mengen gefunden. (J. of ind. Hyg. 15. 273—89. Sept. 1933.) OPP.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Über die normale Resorption und Ausscheidung von Blei*. III. *Die Quellen der normalen Bleiresorption*. (II. vgl. vorst. Ref.) Pb-Analyse einer größeren Anzahl von Nahrungsmitteln. (J. of ind. Hyg. 15. 290—300. Sept. 1933.) OPPENHEIMER.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Über die normale Resorption und Ausscheidung von Blei*. IV. *Bleiresorption und -ausscheidung bei Säuglingen und Kindern*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. über den Pb-Geh. des Harns amerikan. u. mexikan. Kinder. Nachweis des Pb-Geh. der Muttermilch (0,05 mg pro l ohne besondere „Pb-Anamnese“ der Mütter) u. der Gewebe von Frühgeburten u. Totgeborenen (in einem Falle 0,41 mg Pb im ganzen Foetus). (J. of ind. Hyg. 15. 301—05. Sept. 1933.) OPPENHEIMER.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Bleiresorption und Ausscheidung in einigen Bleiwerken*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ausscheidungswerte für Pb liegen bei Arbeitern von Pb-Werken wesentlich höher als bei anderen Personen. Vergleichende Prüfungen, klin. Beobachtungen führen zu dem Ergebnis, daß die Gefahren eines Pb-Milieus gering zu bewerten sind, solange die Pb-Menge 0,6 mg pro Tag in den Faeces u. 0,15 mg Pb im Urin nicht übersteigt. Pb-Vergiftung ist zu befürchten, wenn die Pb-Ausscheidung im Harn 0,21 mg pro l im Harn u. 1,1 mg pro Tag in den Faeces erreicht. (J. of ind. Hyg. 15. 306—19. Sept. 1933.) OPPENHEIMER.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Bleiresorption und Ausscheidung und ihre Bedeutung für die Diagnose der Bleivergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. über die Ausscheidungs-Pb-Werte von akuten u. chron. u. abheilenden Pb-Intoxikationen. (J. of ind. Hyg. 15. 320—40. Sept. 1933.) OPPENHEIMER.

D. Breese Jones und Charles E. F. Gersdorff, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Eiweiß in vitro*. V. *Die Geschwindigkeit der Cystinabgabe bei der Caseinhydrolyse*. Einige Beobachtungen über die Farbreaktionen für Cystin in peptischen und sauren Verdauungsansätzen von Casein. (IV. Mitt. vgl. C. 1923. III. 1529.) Bestst. des Cystins mit der Methode von SULLIVAN ergeben andere Ergebnisse als nach dem Verf. von FOLIN u. MARENZI. So erhält man bei Hydrolyse von Casein mit 20% HCl nach 30 Min. 0,06%, nach 4 Stdn. 0,2% u. nach 6 Stdn. den höchst erreichbaren Wert von 0,33% nach der ersten Methode, während nach der zweiten Werte von 0,46% nach 15 Min., 0,55% nach 45 Min., 0,42% nach 1 Stde. u. nach 18 Stdn. erst den Endwert von wieder 0,33% bekommt. Bei pept. Verdauung tritt bestimmt nach SULLIVAN überhaupt kein Cystin auf, dagegen zeigt die Prüfung nach FOLIN nach 5 Min. 0,21%, nach 1 Stde. 0,4% u. eine Senkung auf 0,25% mit Konstanz nach 5 Stdn. (J. biol. Chemistry 101. 657—67. Aug. 1933. Washington, U. S. Dep. of Agric. Bur. of Chem. a. Soils.) OPPENHEIMER.

I. S. Ravdin, C. G. Johnston und P. J. Morrison, *Glucoseresorption aus dem Darm*. (Amer. J. Physiol. 104. 700—09. 1/6. 1933. Univ. of Pennsylvania, Labor. of surg. Res.) OPPENHEIMER.

James C. Andrews und Charles G. Johnston, *Die Resorption einiger Schwefelverbindungen aus Darmschlingen des Hundes*. Messung der Resorptionsgeschwindigkeit von l-Cystin, d,l-Cystin, Cystein, Cysteinsäure u. Na₂SO₄. Am schnellsten wird Cysteinsäure resorbiert, d,l-Cystein etwas rascher als l-Cystin. Letzteres wird innerhalb 4 Stdn. im Dünndarm nicht reduziert. (J. biol. Chemistry 101. 635—40. Aug. 1933. Philadelphia, Univ. of Pennsylv. Dep. of physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

J. A. Stekol und L. R. Cerecedo, *Die Wirkungen einiger Pyrimidine auf den Schwefelstoffwechsel von Hunden.* (Vgl. C. 1931. I. 961.) Bei einem im N-Gleichgewicht befindlichen Hund, der 2,5 g Isobarbitursäure erhielt, wurden 60—80% dieser Verb. als Harnstoff u. 20—25% in Form von Ätherschwefelsäuren ausgeschieden, nur ein kleiner Rest blieb unverändert. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Neutral-S vollkommen aus dem Urin verschwindet. Dasselbe wurde nach Verfütterung von Isodialursäure festgestellt. Eine S-haltige — normalerweise in der Neutral-S-Fraktion enthaltene — Verb. wird offenbar im Stoffwechsel der verfütterten Substanzen gebraucht. Eine entsprechende Verb. konnte aus dem Harn eines Hundes nach Einnahme von Isobarbitursäure als Xanthhydrilverb. — vermutlich Dixanthhydrilisobarbitursäuresulfat — gewonnen werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 79. Berkeley, Univ. of Calif. Med. School Div. of Biochem.)

OPPENHEIMER.

Bernhard Stuber und Konrad Lang, *Über den Rhodanstoffwechsel.* I. Mitt. *Über den Rhodangehalt des Blutes.* Mit der spezif. das Rhodan erfassenden Methode von LANG (vgl. C. 1933. II. 1559) wird der n. HSCN-Geh. des Blutes zwischen 100 u. 200 γ^0_0 festgestellt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 175. 564—67. 14/9. 1933. Kiel, Städt. Krankenanst.)

OPPENHEIMER.

Konrad Lang, *Die Rhodanbildung im Tierkörper.* II. (I. vgl. C. 1933. I. 3594.) Es werden die in der I. Mitt. beschriebenen, in Modellverss. gewonnenen Ergebnisse über die enzymat. *Rhodansynthese* aus HCN u. S in Organdurchströmungsverss. bestätigt. Der Tierkörper vermag auch aus *Senfölen* u. *Rhodanestern* Rhodan (I) zu bilden. Die Bilanz des I-Stoffwechsels ergab, daß die I-Ausscheidung größer ist als die I-Zufuhr. Es muß also im Organismus synthetisiert werden. Diese Neubldg. von I weist darauf hin, daß HCN ein regelmäßiges Prod. des intermediären Stoffwechsels ist. (Biochem. Z. 263. 262—67. 1/8. 1933. Kiel, Städt. Krankenanst.)

KOBEL.

M. W. Woerdeman, *Über den Glykogenstoffwechsel des Organisationszentrums in der Amphibiengastrula.* (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36. 189—94. 1933. Amsterdam, Anat. Inst. d. Univ.)

OPPENHEIMER.

Alfred K. Silberman und Howard B. Lewis, *Pentosestoffwechsel.* III. *Die Resorptionsgeschwindigkeit von l-Rhamnose und die Glykogenbildung im Organismus der weißen Ratte nach oraler Zufuhr von l-Rhamnose.* (II. vgl. C. 1933. I. 1804.) Die Aufnahmegeschwindigkeit pro 100 g Ratte u. Stde. liegt um 40 mg. Die Glucose-resorption wird in Ggw. von Rhamnose nicht gestört. *Glykogen* wird nach Rhamnose-zufuhr in der Leber nicht gespeichert. Als Glykogenvorstufe ist *Rhamnose der Xylose* keinesfalls überlegen. (J. biol. Chemistry 101. 741—51. Aug. 1933. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of physiol. Chem.)

OPPENHEIMER.

Georg Krause und H. Marx, *Zur Wirkung des Pyramidon auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Der Blutzucker des gesunden Menschen wird durch Pyramidon nicht wesentlich beeinflußt. Beim Diabetiker wirken kleine Dosen blutzuckerenkend, große Dosen blutzuckersteigernd. Die hypoglykäm. Wrkg. des Insulins wird verstärkt. Im Zuckerbelastungsvers. steigert Pyramidon bei gemeinsamer Gabe mit der Glucose die primäre Hyperglykämie u. verstärkt bei Darreichung während der hypoglykäm. Nachschwankung die Senkung. (Z. klin. Med. 125. 341—50. 23/9. 1933. Heidelberg, Med. Klin.)

WADEHN.

Leopold R. Cerecedo, *Untersuchungen des Intermediärstoffwechsels von Purinen und Pyrimidinen.* Nach Fütterung von *Formylozalursäure* u. *Oxalursäure* an im N-Gleichgewicht befindliche Hunde kommt es zu einer Vermehrung der Harnstoffausscheidung. Bei Injektionen erwies sich die Formylverb. als tox.; die Oxalursäure führte auch auf dem parenteralen Weg zu Harnstoffvermehrung. Die Verbrennung von *Uracil* über *Isobarbitursäure* zu Harnstoff scheint also, nicht wie meist angenommen über *Isodialursäure*, sondern, wie auch in vitro, über *Oxalursäure* zu gehen, wobei neben Harnstoff noch *Oxalsäure* ausgeschieden wird. *Parabansäure* wird unverändert ausgeschieden u. konnte als *Dixanthhydrilverb.* aus Harn isoliert werden. Nach *Alloxan*-fütterung steigt der anorgan. S im Harn, in dem Alloxan nur in sehr kleinen Mengen auftritt. Die Hauptmenge scheint mit der Galle wieder entfernt zu werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 77—78. Berkeley, Univ. of Calif. Div. of Biochem.)

OPP.

M. Luckiesh und L. L. Holladay, *Grundlegende Einheiten und Bezeichnungen für biologisch wirksame Strahlung.* (Vgl. C. 1932. II. 251.) Einheiten u. Bezeichnungen für erythemerzeugende Strahlungen werden besprochen. (J. opt. Soc. America 23. 197—205. Juni 1933. Nela Park, Cleveland, General Electr. Comp., Lighting Res. Lab.)

SKALIKS.

Paul Wels, *Die Entstehung eines reversibel oxydierbaren Körpers durch Bestrahlung von Eiweiß*. Unter Mitarbeit von **Margot Jokisch**. Vff. bestrahlten eine Eiweißlg. in N₂-Atmosphäre mit der Hg-Dampflampe. Es entsteht ein Körper, welcher durch O₂ oder Methylenblau leicht oxydiert werden kann. Nach der Oxydation wirkt der Körper seinerseits oxydierend, was mit Leukorosindulin GG nachgewiesen werden konnte. — Das in N₂-Atmosphäre bestrahlte Eiweiß gibt die für Sulphydrylkörper charakterist. Rk. mit Nitroprussidnatrium u. Lauge. — Bestrahlt man nicht in N₂-Atmosphäre, sondern unter mangelhafter O₂-Versorgung, so vermindert sich die Fähigkeit des bestrahlten Eiweißes, Methylenblau zu entfärben. Erfolgt die Bestrahlung des Eiweißes unter maximaler O₂-Versorgung, so wird Methylenblau nicht mehr entfärbt. Das bestrahlte Eiweiß verhält sich dann von vorneherein wie das in N₂ bestrahlte Eiweiß nach der Oxydation durch Methylenblau: Oxydation des Leukorosindulins zu Rosindulin. — Vf. nimmt an, daß auch bei der Bestrahlung der Haut in dieser ein Atmungskörper von der Art u. Funktion der Sulphydrylkörper entsteht. Es wird vermutet, daß die bestrahlte Haut eine physiolog. Quelle dieser Körper ist. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 480—95. 1933. Greifswald, Pharmakolog. Institut der Univ.)

KALTSCHMITT.

K. Zipf und **E. Bartscher**, *Die Inaktivierung von biogenen Aminen und anderen Stoffen durch Formaldehyd*. (Vgl. C. 1928. II. 1689. 1793.) Vff. suchten an einer Reihe von körpereigenen u. körperfremden pharmakolog. wirksamen Substanzen festzustellen: 1. ob der von KENDALL empfohlene Histamintest wirklich für Histamin spezif. ist u. 2. ob die Aufhebung der Histaminwrkg. durch Formol eine rein chem. Rk. ist. Es wird gezeigt, daß außer Histamin durch Formaldehyd inaktiviert werden: Pituglandol, Tyramin, Phenyläthylamin, Isoamylamin, Muskel- u. Hefeadenylsäure, Acetylcholin u. Leucin, Pilocarpin u. BaCl₂. — Die Formolinaktivierung setzt sich aus 2 Vorgängen zusammen: a) chem. Entgiftung durch Anlagerung von CH₂O an eine primäre u. sekundäre Aminogruppe, b) direkte intracelluläre Wrkg. auf das Zellsubstrat. — Beide Arten der Entgiftung treten bei Histamin, den anderen biogenen Aminen u. bei den adenosinartigen Stoffen auf. — Nur intracelluläre Entgiftung findet bei Acetylcholin, Pilocarpin u. BaCl₂ statt. — Die Anwendung des KENDALLSchen Formoltestes zum Histaminnachweis ist nur zulässig für Organextrakte, die Histamin allein in wirksamer Form enthalten. (Ausschaltung von adenosinartigen u. cholinähnlichen Stoffen.) (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 592—602. 1933. Münster [Westf.], Pharmakolog. Institut der Univ.)

KALTSCHMITT.

Howard H. Beard und **Robert A. Moore**, *Die Wirkung der kurzfristigen Zufuhr großer Mengen von Aminosäuren auf die Niere*. Zufuhr reiner oder gemischter Aminosäuren (1 g in 24 Stdn., u. zwar Phenylalanin, Glutaminsäure, Tyrosin, Glykokoll, Arginin, Asparaginsäure, Leucin, Cystin, Histidin, Kreatin, Glykosamin) ist ohne Einfluß auf die Niere der Ratten. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 30. Cleveland, Western Res. Univ., Inst. of Pathol.)

OPPENHEIMER.

Mamoru Tominaga, *Über die Wirkung des Pyrrols auf den Frosch*. Beim Sommerfrosch wirkt Pyrrol auf die intramedullären motor. Elemente des Reflexbogens erregbarkeitssteigernd, auf die intramedullären sensiblen Elemente lähmend. Bei großer Dose wird das Zentralnervensystem gelähmt. — Auf das Herz wirkt Pyrrol in kleiner Gabe durch seinen zentralen Angriff positiv chronotrop, in großer Gabe durch seinen peripheren Angriff negativ chronotrop u. inotrop. Die Sekretion der Hautdrüsen wird durch Pyrrol gehemmt. Pyrrol bewirkt bei direkter Anwendung durch seine Muskelwrkg. Gefäßkontraktion u. führt bei hoher Konz. durch seine direkte Wrkg. Steifheit der Skelettmuskeln herbei. (Tohoku J. exp. Med. 21. 444—57. 22/9. 1933. Sendai, Univ., Pharmakol. Inst. [Orig. dtseh.].)

WADEHN.

Mamoru Tominaga, *Über die Wirkung des Pyrrols auf die Allgemeinerscheinungen der Maus*. (Vgl. vorst. Ref.) Pyrrolinjektion bewirkt bei der Maus das Verschwinden der willkürlichen Bewegungen u. der Reflexbewegungen infolge zentraler Lähmung, ohne die Erregbarkeit des intramedullären motor. App. im Rückenmark zu steigern. Pyrrol führt infolge der Erregung der motor. Zentren in der Medulla oblongata Muskelzuckungen herbei. (Tohoku J. exp. Med. 21. 458—60. 22/9. 1933. Sendai, Univ., Pharmakol. Inst. [Orig. dtseh.].)

WADEHN.

Mamoru Tominaga, *Über die Wirkung des Pyrrols auf die Allgemeinerscheinungen des Kaninchens*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Kaninchen bewirkt die Zuführung kleiner Pyrroldosen nach vorübergehender Erregung die Lähmung des gesamten Zentralnervensystems. In größerer Dose führt das Gift neben der zentralmotor. Lähmung

auch Steifheit der Streckmuskeln im ganzen Körper herbei, als Folge der Reizung der z. B. in der Medulla oblongata liegenden motor. Zentren. Weiter treten klon. Krämpfe auf, die sich als Schwimm- u. Laufbewegungen äußern u. die durch die Erregung der motor. App. in der Brücke hervorgerufen werden. (Tohoku J. exp. Med. 21. 461. 22/9. 1933. Sendai, Univ., Pharmakol. Inst. [Orig. deutsch.]) WADEHN.

Juan Leon und Jorge Diradourian, *Wirkung der Chinininjektionen auf den tätigen Uterus*. Die intramuskuläre Injektion von Chinin (0,12—0,75 g) bei gebärenden Frauen hat keinen ausgeprägten Einfluß auf die Dynamik des Uterus. (Semana med. 40. 1503—24. 4/5. 1933.) WILLSTAEDT.

Hans Hanke, *Zur Pathogenese der experimentellen, akuten und erosiven Gastritis infolge parenteraler Zufuhr bestimmter Pharmaca [Morphin, Pilocarpin, Coffein]*. Es gelang, mit hohen subcutanen Dosen von *Morphin*, *Pilocarpin* u. *Coffein* bei der Katze akute u. wesensgleiche Erosionen im Magen, teilweise auch im Duodenum u. Oesophagus zu erzielen. Die Entstehung dieser Veränderungen ist weder rein tox., noch auf spasmogenem Wege zu erklären, es handelt sich um unmittelbar pept. bedingte Läsionen. Die *Pilocarpingastritis* kann nicht mehr als experimentelle Basis der VON BERGMANNschen spasmogenen Ulcustheorie dienen, der Begriff der pept. Gastritis ist auch nach diesen Befunden nicht mehr als hypothet. zu bezeichnen. (Klin. Wschr. 12. 1524—26. 30/9. 1933. Freiburg i. B., Univ., Chirurg. Klinik.) FRANK.

J. G. Dusser de Barenne, *Über den Mechanismus der Strychninwirkung auf das Nervensystem*. (Physiol. Rev. 13. 325—35. Juli 1933. New Haven, Conn. Yale Univ. Labor. of Neurophysiol.) OPPENHEIMER.

Franz Heimann, *Über Bilirubinbelastungen bei Herbivoren unter normalen und pathologischen Bedingungen*. Bei n. alkal. ernährten Kaninchen läßt sich *Bilirubin* (I) erst nach Belastung mit 20 mg I in quantitativ bestimmbarer Form im Serum nachweisen, bei Meerschweinchen noch nicht bei Belastung mit 10 mg I. Bei sauer ernährten Kaninchen genügt eine Belastung mit 5 mg I zur Auslösung der indirekten Diazork., die aber deutlicher erst bei 7,5 mg wird. — Durch Vergiftung mit 1%_{ig}. öliger P-Lsg. bei alkal. ernährten Kaninchen kann nach Belastung mit 10 mg I die indirekte Diazork. ausgelöst werden. Dagegen findet sie sich nicht bei ebenso vergifteten Meerschweinchen. — Nach Luftverd. ergibt sich auch nach Belastung mit größeren I-Mengen keine Diazork. bei Kaninchen u. Meerschweinchen. Pyrodingvergiftung beim n. alkal. ernährten Kaninchen, im Sinne der Ausldg. eines hämolyt. Ikterus, ergibt nach I-Belastung keine Rk., während beim sauer ernährten Kaninchen die indirekte Diazork. deutlich ist u. die Menge des Serum-I quantitativ bestimmbar wird. Die Abhängigkeit der Diazork. vom Zustande der Serumstruktur bei alkal. u. sauer ernährten Kaninchen wird diskutiert. (Biochem. Z. 263. 316—22. 1/8. 1933. Davos, Schweizer. Forsch.-Inst. f. Hochgebirgsklima u. Tuberkulose.) KOBEL.

A. V. Hill, *Die Veratrinwirkung auf die Wärmebildung des mit dem Rückenmark zusammenhängenden Nerven*. Die Wärmeblgd. des peripheren Frochnerven wird, so lange die O₂-Versorgung ausreichend ist, durch eine $\frac{1}{500000}$ -Lsg. Veratrin nicht beeinflusst. Nach Erstickung u. Erholung aber erreicht die Wärmeblgd. auf einen einzigen Reiz hin nach 2 Sek. ihr Maximum, hält lange Zeit an u. die Wärmemenge übersteigt das 1000-fache der Norm. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 113. 386—93. 1/9. 1933. London, Univ. Coll. Dep. of Physiol. a. Biochem.) OPPENHEIMER.

B. Minz, *Pharmakologische Untersuchungen am Blutegelpräparat, zugleich eine Methode zum biologischen Nachweis von Acetylcholin bei Anwesenheit anderer pharmakologisch wirksamer körpereigener Stoffe*. Vorbehandlung des in Ringerlsg. suspendierten Rückenhautschlauches des Blutegels mit *Physostigmin* erhöht, was bereits von FÜHNER beobachtet worden war, wohl die Empfindlichkeit auf *Acetylcholin* sehr beträchtlich, nicht aber die auf *Cholin*. Es wurde nun untersucht, ob sich diese erregbarkeitssteigernde Wrkg. des *Physostigmis* zum biol. Nachweis von *Acetylcholin* in Ggw. anderer pharmakolog. wirksamer körpereigener Stoffe eignet. *Histamin*, *Pepton*, *Adrenalin*, *Muskeladensäure* u. *Thyroxin* sind ohne Einfluß. *Hefeadensäure* wirkt in sehr hohen Konz. etwas tonuserniedrigend. *Neurin* kontrahiert den Muskel erst in sehr hohen Konz. *Atropin* wirkt nur in sehr hohen Dosen gelegentlich kontrahierend, schwächt aber die *Acetylcholin*wrkg. nicht ab. *Nicotin* macht den Muskel in großen Dosen gegen *Nicotin* u. *Acetylcholin* unempfindlich. Unterschwellige *Cholindosen* verstärken submaximale *Acetylcholin*indosen. Am ganzen Blutegelsegment sind alle untersuchten Pharmaka mit Ausnahme von *Adrenalin* unwirksam. Diese Steigerung der *Acetylcholin*wrkg. am Blutegelmuskel durch *Physostigmin* wird auf Hemmung

einer Esterasewrkg. durch Physostigmin zurückgeführt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 292—304. 1932. Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.) MAHN.

K. Zipf und J. Bräkling, *Zur Pharmakologie der Hefesubstanzen*. (Vgl. C. 1931. II. 1595. 1933. I. 1304.) Es wurden eingehende pharmakolog. Analysen von verschiedenen Hefeextrakten vorgenommen. Als Ausgangsmaterial diente frische Preßhefe u. Brauereitrockenhefe (Kulmbach). Es wurde festgestellt, daß Extrakte aus Preßhefe u. Trockenhefe mit absol. A. Aceton u. Ä. keine gefäßakt., darm- oder uteruswirksamen Stoffe enthalten. Wss. u. wss.-alkoh. Extrakte zeigen entweder reine Adenosinwrkg. oder eine Mischwrkg., hervorgerufen durch die gleichzeitige Anwesenheit von adenosinartigen Stoffen u. Cholin. Auch bei den Mischwrkkg. überwiegen quantitativ die adenosinartigen Stoffe. — Acetylcholin, Histamin u. die depressor. Substanz von EULER-GADDU sind in wss. u. wss.-alkoh. Hefeextrakten in biolog. nachweisbarer Menge u. in wirksamer Form nicht enthalten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171. 603—11. 1933. Münster [Westf.], Pharmacolog. Inst. der Univ.) KALTSCHMITT.

O. Gebner, J. Klenke und F. R. Wurbs, *Die Lokalanästhetika Pantocain (I. G. Farben) und Larocain (Roche) im Vergleich zu Novocain*. (Vgl. C. 1929. II. 1816.) Mit *Pantocain*, *Larocain* u. *Novocain* wurden an Fröschen, Mäusen, Amphibienlarven, isolierten Organen, Einzelzellen, an der Kaninchenhornhaut, an Menschen (Quaddelvers.), Blutgefäßen u. an der Pupille vergleichende pharmakolog. Unterss. durchgeführt. Außerdem wurden von allen drei Verb. die wichtigsten physikal.-chem. Eigg. geprüft. *Pantocain* u. *Larocain* sind fast ebenso gut in W. u. Salzlsgg. l. wie *Novocain*. Die *Pantocain*lsgg. sind deutlich sauer ($pH = 4,8-4,9$). Die *Larocain*lsgg. sind nur schwach sauer ($pH = 6,1$). In gepufferten Lsgg. sind beide Lokalanästhetika nicht sterilisierbar, da die freien Basen beim Erwärmen ausflocken. *Pantocain* ist je nach Tierart (Frosch, Maus, Amphibienlarve) 10—16-mal, *Larocain* 2—2 $\frac{1}{2}$ -mal giftiger als *Novocain*. Bei *Larocain* fehlen im Gegensatz zu *Pantocain* stets örtliche Reizerscheinungen. An isolierten Organen (Nervenmuskelpräparat, Sartorius u. Herz vom Frosch) ist *Pantocain* je nach Organ 5 $\frac{1}{2}$ —30-mal, *Larocain* 2 $\frac{3}{4}$ —5-mal giftiger als *Novocain*. Außer in der Toxizität weisen die 3 Anästhetika meist auch im Wirkungseintritt u. in der Erholung Unterschiede auf. Für rote Blutkörperchen (defibriniertes Rinderblut), gemessen an der hämolyt. Schwellenkonz., ist *Pantocain* 50-mal, *Larocain* 15—30-mal giftiger als *Novocain*. Die spezif. Quellung der roten Blutkörperchen in blutisoton. Ringerlsg. beginnt bei *Pantocain* u. *Larocain* in wesentlich schwächeren Konz. als bei *Novocain*. Als Oberflächenanästhetikum (Kaninchenhornhaut) ist *Pantocain* 195-mal, *Larocain* 7 $\frac{1}{2}$ -mal wirksamer als *Novocain*. 5 $\frac{0}{10}$ ig. *Larocain*-u. 1—2 $\frac{0}{10}$ ig. *Pantocain*lsgg. lösen am Kaninchenauge keine Reizerscheinungen aus. Als Infiltrationsanästhetikum (Quaddelvers. am Menschen) ist *Pantocain* 16-mal, *Larocain* 2-mal wirksamer als *Novocain*. 1 $\frac{0}{10}$ ig. *Pantocain*-u. 2 $\frac{0}{10}$ ig. *Larocain*lsgg. üben keine Reizwrkkg. aus. Auf den Warmblütergefäßstreifen (Carotis vom Kalb) wirkt *Pantocain* verengend, *Larocain* erweiternd. Beide Anästhetika lassen sich zwar mit Adrenalin paaren, schädigen aber im Gegensatz zum *Novocain* allmählich die Ansprechbarkeit des Gefäßes für Adrenalin. Während *Pantocain* an der Pupille des isolierten Froschauges eine mäßige Pupillenerweiterung auslöst, bleibt es selbst in hohen Konz. an der Pupille des Katzenauges in situ wirkungslos. *Larocain* wirkt weder auf die Pupille des Warmblüterauges, noch auf die des Kaltblüterauges ein. Auf Grund dieser Verss. sind *Pantocain* u. *Larocain* nicht als vollwertige *Novocain*-Ersatzmittel anzusehen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 447—72. 1932. Marburg, Pharmacol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Otto Fürth und Rudolf Scholl, *Über kolloidale Veränderungen nach Einwirkung von einigen Fieber- und Schmerzmitteln und deren Beziehung zu der Erregbarkeit von nervösen Zentren*. Bei den Unterss. über das physikal.-chem. Verh. von Gehirnproteinen, Muskeleiweiß, Fibrinogen, Gelatine, Lecithin ergaben sich bei Anwendung von Phenylchinolincarbonensäure, Na-Salicylat, Chinin, Phenokoll, Melubrin, Morphin, *Novocain*, *Cocain* eine Reihe von Synergismen u. Antagonismen, die sich jedoch nicht gleichsinnig am biol. Objekt zeigten. Vorerst kann deshalb die Theorie von BANCROFT u. Mitarbeitern (vgl. C. 1933. I. 2429), nach der die physikal.-chem. Veränderungen des Gewebeeiweiß die Grundlage für die biol. Wrkg. darstellen, nicht gestützt werden. Damit wird die Bedeutung der kolloidalen Zustandsänderung nicht abgestritten. Atophan kann für mehrere Tage an sich unwirksame Chinindosen zu wirksamen gestalten (Meerschweincentemp. als Testobjekt), umgekehrt können Na-Salicylat oder *Neobornival* die Temp.-Senkung nach Atophan verhindern. Die *Novocain*-Temp.-

Senkung wird durch Vorgabe von Chinin oder Salicylsäure verstärkt. (J. Lab. clin. Med. 18. 1089—1102. Aug. 1933. Wien, Inst. f. med. Chem.) OPPENHEIMER.

N. P. Schichobalowa und **M. S. Bransburg**, *Dosierung von Santonin*. Die beste Wrkg. von russ. *Santonin* gegen die *Ascarirose* von Kindern wurde bei 0,015 g pro die u. Lebensjahr in 3 Dosen mit 1-std. oder 2 Dosen mit 2—3-std. Unterbrechung erzielt. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyschlenost] 1932. 173—74.) BERSIN.

B. Wottschal, *Goldpräparate in der Tuberkulose- und Syphilistherapie*. Übersichtsreferat. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyschlenost] 1932. 168—73.) BERSIN.

Harry Beckman, *Wismut bei der Syphilisbehandlung*. Klin. Unters. der Wirksamkeit von Bi-Na-Tartrat, Bismosol, Thio-Bismol, Jodobismitol, Mesurol, Olio-Bi-Roche, K-Bi-Tartrat, Tatro-Quiniobin, Bi-Salicylat u. Bismo-cymol. W. l. u. fettl. Bi-Präparate werden im Gegensatz zu den Emulsionen, leicht u. ohne Infiltrate resorbiert. (J. Lab. clin. Med. 18. 1136—43. Aug. 1933. Marquette Univ. Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

Akira Miyama, *Pharmakologische Versuche über die Erholung des Kreislaufsystems nach Ermüdung von körperlicher Anstrengung*. III. *Der Einfluß von Traubenzucker bei körperlichen Anstrengungen*. (I. vgl. C. 1932. I. 2483.) Blutdruckuntersuchung nach einmaliger u. fortgesetzter Dextrosezufuhr. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 14. 243—45. Kioto, Univ., III. Med. Klin.) OPPENHEIMER.

Akira Miyama, *Pharmakologische Versuche über die Erholung des Kreislaufsystems nach Ermüdung von körperlicher Anstrengung*. IV. *Vitamin B-Effekt bei körperlich angestregten Tauben*. (III. vgl. vorst. Ref.) Blutdruck- u. Elektrokardiogramm-Veränderungen lassen erkennen, daß die Vitamin B-Zufuhr die Erholung nach Ermüdung beschleunigt. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 14. 248—51.) OPP.

Robert Sterling Palmer, *Die drucksenkende Wirkung von Kaliumsulfocyanat bei Hochdruck*. Klin. Beobachtungen. (Amer. J. med. Sci. 184. 473—79. Boston, Massachusetts Gen. Hosp., Med. Clin.) OPPENHEIMER.

René Hazard, *Sparteineffekt auf die vasokonstriktorischen Wirkungen einiger Adrenalin derivative*. Spartein verhindert nicht die sich vermindernde Wrkg. wiederholter Ephedrinosen u. verstärkt die Ephedrin-, BaCl₂-, α-Phenyläthanolamin- u. Tyramin-Wrkg. nicht, wohl aber die des Sympatol. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 196. 1696 bis 1698. 29/5. 1933.) OPPENHEIMER.

Leonard Hill, *Der Einfluß von Kohlensäure auf die Entstehung einer Sauerstoffvergiftung*. Die bei reiner O₂-Zufuhr auftretenden Krämpfe sind auf einen Anstieg der CO₂-Spannung in den Geweben zurückzuführen. (Vers. an Ratten.) (Quart. J. exp. Physiol. 23. 49—50. 10/8. 1933.) OPPENHEIMER.

Anthony M. Ambrose, **Francis W. Power** und **Carl P. Sherwin**, *Weitere Untersuchungen über die Entgiftung von Phenyllessigsäure*. 95% der vom Menschen aufgenommenen Phenyllessigsäure (bei Einnahme von 1—7 g) wird durch Glutamin u. etwa 5% durch Gluconsäure entgiftet. Bei den höheren Einnahmemengen verschiebt sich der Prozentsatz zugunsten der letzteren Paarung. Die verschiedentlich beobachtete Unvollkommenheit der Paarung ist nur eine scheinbare u. ist bedingt durch die hydrolyt. Vorgänge bei der Eindampfung des Urins auf dem W.-Bad. (J. biol. Chemistry 101. 669—75. Aug. 1933. New York, Fordham Univ. Chem. Res. Lab.) OPPENHEIMER.

John Staige Davis jr., *Neocinchophen und die Frage der Cinchophengiftigkeit*. Der Harn von Mensch u. Hunden dreht nach Phenylchinolincarbonensäure-Einnahme polarisiertes Licht nach links. Der linksdrehende Körper ist unbekannt. Es handelt sich nicht um einen Glucuronsäurepaarling. Nach Einnahme von *p*-Methylphenylchinolincarbonensäureäthylester kommt es zu keiner Linksdrehung. Auf Grund der Literatur u. 200 beobachteten Fällen scheint der letztere Körper ungiftiger zu sein als Cinchophen (Atophan). (Amer. J. med. Sci. 184. 555—67. New York, Cornell Univ. Med. Coll. Dep. of surg. Res.) OPPENHEIMER.

Maurice Copisarow, *Ist Methylenblau anticarcinogen?* Bei der Fortführung einer früheren Unters. (C. 1933. II. 556) weist Vf. auf die Möglichkeit hin, daß die Wrkg. von carcinogenen Substanzen, wie Benzanthracen, Benzpyren u. andere mehr auf die Atmungsfermente, durch MB paralytisiert wird. (Science, New York [N. S.] 78. 212. 8/9. 1933.) NORD.

F. Pharmazie. Desinfektion.

M. Koranyi, *Bemerkungen zur Durchführung der Diakolation*. Theoret. Betrachtungen über die Modifikationen von IHBE (C. 1933. II. 1214 u. früher) u. REINICKE (C. 1933. II. 248) zum Diakolationsverf. von BREDDIN (C. 1932. II. 1471 u. früher). Ergebnis: die Röhrenbatterie IHBEs, nach dem Prinzip REINICKES berechnet u. mit gleichmäßig vorgefeuchtem Drogenpulver beschießt, unter Rückgewinnung des Letztexttraktes mittels Saugpumpe, wird für die richtige Anordnung gehalten. (Pharmaz. Mh. 14. 196—97. Sept. 1933. Budapest, Univ.) DEGNER.

Ludvik Schwaer, *Polarographische Reinheitsprüfung einiger Präparate*. Einige officinelle Halogensalze wurden nach der Methode von HEYROVSKY untersucht u. Spuren von BrO_3' u. JO_3' sowie Zn festgestellt. (Časopis českoslov. Lékárnictva 8. 213—18. 20/7. 1933. Prag, Karls-Univ.) MAUTNER.

K. Bodendorf, *Natürliche und synthetische Heilmittel*. Vortrag über die geschichtliche Entw. (Standesztg. dtsh. Apotheker, Apotheker-Ztg. 48. Nr. 76. Dtsch. pharmaz. Ges. 1. 1. 22/9. 1933.) DEGNER.

Max Irgang, *Magnyltableten*. Vorschrift zur Herst. haltbarer Tabletten. (Dansk Tidsskr. Farmac. 7. 157—64. Sept. 1933. Amagerbro-Apotheke.) E. MAYER.

G. Kögel, *Über die Lichtempfindlichkeit der chemotherapeutisch wichtigsten Antimonverbindungen*. Folgende Sb-Verbb. wurden photochem. untersucht: Mit Sb^{V} : Stibosan (m-Chlor-p-acetylaminophenylstibinsäures Na; I) u. Neostibosan (p-aminophenylstibinsäures Diäthylamin; II); mit Sb^{III} : Brechweinstein (III) u. Antimosan (Sb-bisbrenzcatechindisulfosaures K; IV). Die ausgesprochenste Wrkg. nach dem Verf. (Gelatine + Prüfling)—Licht— Ag' -Metol zeigte III, geringe Wrkg. I, schon im Dunkeln reagierte II, dagegen IV nach d i e s e m Verf. gar nicht, was nur beweist, daß hier keine Ag' unmittelbar reduzierende Verb. entsteht; die wss. Lsg. von IV zeigt schon bei schwacher Sonnenbestrahlung bald Gelbfärbung. — Es wird die Möglichkeit erwogen, daß die Wrkg. dieser Verb. auf das Metol einer Wrkg. derselben im Sinne Phenol \rightarrow Chinon auf solche Phenole analog ist, die Stammkörper von Pigmenten sind; daß also diese Sb-Heilmittel ihre Wrkg. durch Eingreifen in die Pigment- u. Atmungskörper der Parasiten (Trypanosomen) selbst entfalten. (Strahlentherapie 47. 786—88. 9/8. 1933. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) DEGNER.

L. Nobili, *Schmelzpunktbestimmungen an Mischungen analgetisch wirkender Substanzen*. F.-Diagramme der binären Gemische Acetanilid-Pyramidon, Antipyrin-Esalgin, Diäthylbarbitursäure-Pyramidon u. Acetylsalicylsäure-Pyramidon. Näheres durch die Figg. des Originals. (Boll. chim. farmac. 72. 361—67. 30/5. 1933. Turin.) GRIMME.

Virgilio Lucas, *Calciumgluconat*. Physikal. Eigg. u. analyt. Rkk. werden angegeben. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. 14. 264—65. Juni 1933.) WILLSTAEDT.

B. E. Wottschal und **G. M. Polonski**, *Trypaflavin und seine Bewertung im Verhältnis zu Rivanol*. Literaturübersicht. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimikofarmazewitscheskaja Promyschlennost 1932. 335—36.) BERSIN.

Robert Potonié, *Das Muttergestein des Ichthyols*. Das Muttergestein des Ichthyols ist der *Dirschelit* (HRADIL), ein aus besonders weichem, stark organ. Schlamm hervorgegangener, auf Grund des Jahresrhythmus der Ablagerung abwechselnd tonig-bituminös u. kalkig geschichteter, fossiler, in den Hauptdolomit um Seefeld in Tirol eingeschalteter Saprolith. Dies Vorkommen ist bisher das einzige in ähnlicher Weise therapeut. verwendete. (Pharmaz. Ztg. 78. 908—10. 2/9. 1933. Berlin.) DEGNER.

A. Beythien, *Der Kampf gegen die Geheimmittel*. Schilderung der verschiedenen Mißstände u. ihrer Bekämpfung. Zahlreiche Einzelangaben über Zus., so von Universal-, Verjüngungs-, Nerven-, Kräftigungs-, Asthma-, Krebs-, Menstruations-, Trunksuchts- u. kosmet. Geheimmitteln, Aufbausalzen, Lukutate, Präparaten zur Sauerstofftherapie, diätet. Präparaten, Mitteln gegen Zuckerkrankheit, Hals-, Lungen- u. Augenleiden u. a. (Z. Untere. Lebensmittel 66. 10—20. Juli/August 1933. Dresden.) GROSZFELD.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten*. *Acciomyl* (CHRISTOPH u. Co., Berlin W9): Urethan, Ceriumoxalat, aktivierte SiO_2 , physiolog. Salze. Gegen Hyperemesis gravidarum. — *Carbodenal* (C. 1931. II. 271): Hersteller ist jetzt ASTA A.-G., Brackwede. — *Crinolsalbe* (CHEM. FABR. GEBEKA, Weinböhla bei Dresden): Acid. boric. 0,2; Acid. salicyl. 0,2; Bals. peruv. 0,4; Ol. Paraffini 4,2; Cera flava 5,5; Terebinth. venet. 17,0; Vitell. ovi 2,0; Xeroform 0,2; Anthrasol 0,3. Brandsalbe. — *Cur-*

cumen-Pillen (C. 1927. I. 2105) werden jetzt von den TEMMLER-WERKEN, Berlin-Johannisthal hergestellt. — *Deriphyllin* (CHEM.-PHARM. A.-G. Bad Homburg): chem. Verb. von Theophyllin mit einem gut verträglichen Oxyamin. Bei cardialer Dekompensation, Myodegeneratio cordis, Ödemen usw. Intravenös, intramuskulär oder in Zäpfchen. — *Dr. Andreäs diätet. Frühstückstee* (MÜNCHENER PHARM. FABR., München 25): Mischung oxymethylanthrachinonhaltiger u. gastroton. wirkender Drogen, ohne jodhaltige Drogen oder Chemikalien. — *Fissan-Kataplasm* (DEUTSCHE MILCHWERKE A.-G., Zwingenberg a. d. Bergstr.): homogene Emulsion aus 4 verschiedenen kolloiden SiO₂-Präparaten, Glycerin, B(OH)₃, Salicylsäure u. Bolus alba in Tuben. Antiphlogisticum. — *Gigantes* (CHEM. FABR. HELFENBERG A.-G., Helfenberg b. Dresden): Riesensuppositorien aus einem bei 30° schm. Gemisch konsistenter Fette, meist Cacao butter, die ein kleines Ölklysma ersetzen sollen (Nr. I). Auch mit Ammon. sulfoicthyolicum (Nr. II) gegen entzündliche Prozesse im Enddarm u. Sennatin-Helfenberg gegen chron. Obstipation (Nr. III). — *Hucomin-Tabletten* (HUMIN-CHEMIE G. M. B. H., Münchön-Pasing): krystallisierte Huminsäureverb. mit Hexamethylentetramin, Methylamin u. Harnstoff. Bei rheumat. Erkrankungen, Gicht usw. — *Igeneu* nach Dr. med. KORN (CHEM.-PHARM. LABOR. EDUARD LYSS, Dresden-A I): Lsg. von Phenyl dimethylisopyrazolem in durch Ag-Katalyse behandeltem Aqua dest. physiologica u. Anaestheticum. Subcutan bei Neuralgien, Knochenhautentzündung usw. — *Polymalan* (Dr. SIDLER u. Co. G. M. B. H., Freiburg i. Br.): alkoh.-äth. Bor-Glycerin-Salicyl ester-Lsg., Tot. capsicocomp. u. Balsam. peruv. Äußerlich bei Rheuma, Gicht usw. Außerdem sind Polymalankapseln im Handel. — *Tunisan* (WENDALINUS-APOTHEKE, St. Wendel, Saar). Schweinehautpulver. Zur Therapie des Ulcus ventriculi. — *Vegetamin* (PRANA-HAUS, Pfellingen, Wttbg.): neuer Name für Vitam-R. (C. 1926. I. 2380.) (Pharmaz. Ztg. 78. 722—23. 12/7. 1933.) HARMS.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten*. *Bisflatan* (CHEM. FABR. FRANZ ITING, Probstzella): Bi₂O₃ u. Fe₂O₃, gebunden an „organ. indifferenten Kern“; MgO u. Kombination von Abführmitteln in niedrigster Dosierung. Bei Meteorismus, Flatulenz u. Gärungsdyspepsie. — *Cardiodoron* (WELEDA A.-G., Stuttgart) A: Primula offic., Onopordon Acanth. u. Hyoscyamus nig. D 4. B: Primula offic., Onopordon Acanth. u. Hyoscyamus niger D 3. — *Delial* „Bayer-Meister Lucius“, Leverkusen): Lichtschutzsalbe gegen Sonnenbrand, die die natürliche Hautbräunung nicht beeinträchtigt. *Delial H* mit verstärkter Schutzwirkg. für Höhenlagen über 2000 m u. besonders bei Gletschertouren. — *Desitin-Strahlensalbe* (DESITIN-WERK CARL KLINKE, Hamburg): Ol. Iecor. Aselli, Cl (0,03% organ. gebunden), Lac, Talc., Vas. Zur Hautpflege vor u. nach Bestrahlungen mit Röntgenstrahlen, Höhensonne usw., bei Röntgen dermatitis, Hyperkeratosen usw. — *Peremesin* (CHEM. FABR. VON HEYDEN, Radebeul-Dresden): kolloid löslicher Ceroxalatkomplex, frei von Narcoticis u. Alkaloiden. Bei Hyperemesis gravidarum; See-, Luft- u. Eisenbahnkrankheit usw. — *Pertudoron II* (vgl. C. 1929. I. 2331) wird nur noch als Dilutio hergestellt (WELEDA A.-G., Stuttgart). — *Prominaleten* („BAYER-MEISTER LUCIUS“, Leverkusen a. Rh., u. E. MERCK, Darmstadt): Tabletten mit je 0,03 g Prominal (C. 1933. I. 3738), Tagessedativum für berufstätige Kranke, besonders zur Bekämpfung innerer Unruhe bei psych. Alterationszuständen usw. — *Splendothelan* (GEBR. PATERMANN, Teltow b. Berlin). Organpräparat aus Milz u. reticulo-endotheliale System zur immuniol. Krebsprophylaxe. Bei Verdacht auf Carcinom, nach operativer Beseitigung von Geschwülsten usw. — *Tampovagan I* u. III (AKTIENGESSELLSCHAFT F. MEDIZIN. PRODD., Berlin N 65): I enthält je Kugel 0,1 Mkg Ra-Element, III 0,3 Mkg. Bei chron. gynäkolog. Entzündungen der Adnexe, des Para- u. Perimetrium usw. — *Trilysin-Öl* (PROMONTA G. M. B. H., Hamburg): Ergänzungspräparat für den Trilysingebrauch. — *Vilatona* (CURTA U. CO., Berlin-Neukölln): in 100 ccm 5 mg As als Heptinchlorarsensäure; 2,5 mg Strychnin. nitr., 1 cg Racedrin (Racem-Ephedrin), 1 dg Orexin. tannic.; 1,25 g Extr. fluid. sem. Colae; Extrakt aus 5,2 g Trockenhefe (Vitamin B). Zur allgemeinen Kräftigung des Gesamtorganismus bei Schwäche u. Erschöpfung. (Pharmaz. Ztg. 78. 910. 2/9. 1933.) HARMS.

Zernik, *Neu eingeführte Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten*. *Blastolysin* (Labor. WOLFGANG SCHMIDT, Danzig): Vakzine Schmidt (*Blastolysin V*) u. Immunserum Schmidt (*Blastolysin I. S.*) gegen bösartige Geschwülste. Soll auch bei inoperablen Krebsfällen noch Aussicht auf Wiederherst. bieten u. den Erfolg von Operationen dauerhaft machen. — *Chloramint-Tabletten* (CHLORAMINT G. m. b. H., Berlin-Grünwald): Mund- u. Rachendesinfiziens, wahrscheinlich auf Basis von Chlor-

amin. — *Gastrase* (IMPFFSTOFF-GES. „PHAVA“, Leipzig): Lsg. von kolloidalem Ag mit Schutzkoll. Bei infektiösen Magen- u. Darmerkrankungen, zur Wundbehandlung. — *Novocain-Lösung* 2%ig. mit *Corbasil* 0,02% (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen): 1 ccm enthält je 0,02 g Novocain, 0,0002 g Corbasil (C. 1933. I. 2841), 0,002 g NaCl; 0,004 g K_2SO_4 . Lokalanästhetikum. — *SiOzwo* (F. BLUMHOFFER NACHF., Köln): Heilsalbe aus kolloidaler Kieselsäure, Ichthyol, Hamamelisextrakt, Borax, ZnO, Wismutsubgallat, Wollfett. Bei Hautentzündungen aller Art. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1006—07. 30/6. 1933.) HARMS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Erich Gofh, Wuppertal-Elberfeld), *Verflüssigung von Tribromäthylalkohol*, gemäß D. R. PP. 479520 u. 494731 (C. 1930. I. 3237), dad. gek., daß an Stelle der dort genannten sekundären u. tertiären Alkohole höhere primäre oder höhere mehrwertige Alkohole, sowie Ester, Äther oder Acetale von ein- u. mehrwertigen Alkoholen, sowie Ketone u. Oxyketone verwendet werden. — 2. dad. gek., daß die genannten Verflüssigungsmittel in Mischung untereinander oder in Mischung mit den im Haupt- u. 1. Zusatzpatent bezeichneten Stoffen verwendet werden. — 3. dad. gek., daß die genannten Verflüssigungsmittel in Mischung mit den im Patent 469625 (C. 1929. I. 2902) u. seinem Zusatzpatent 581846 (C. 1933. II. 2163) bezeichneten Stoffen verwendet werden. Von den höheren primären oder mehrwertigen Alkoholen haben sich diejenigen besonders geeignet erwiesen, die bei den einwertigen mindestens 3 u. bei den höherwertigen mindestens 4 C-Atome enthalten. Die Ester der Alkohole können sich auch von substituierten Carbonsäuren, z. B. Oxy- oder Alkoxy-carbonsäuren, ableiten. Beispielsweise verwendet man *Butanol*, *Butylenglykol*, *Glykolmonomethyläther*, *Dioxan*, *Essigsäureäthylester*, *Milchsäureäthylester* u. a. Die Verwendung der verflüssigten Gemische für die *Rektalnarkose* soll in jedem Fall dadurch ausgezeichnet sein, daß schädliche Nebenwrkkg. nicht auftreten. (D. R. P. 582 520 Kl. 30h vom 31/10. 1930, ausg. 16/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 479 520; C. 1929. II. 1467.) SCHÜTZ.

Fritz Lange und **Kurt Felix**, München, *Blutgefäßerweiternder und blutdruckherabsetzender Stoff*, dad. gek., daß man die wss. Lsgg. der vom Eiweiß befreiten Extrakte blutgefäßhaltiger Körperorgane, z. B. Schweinenieren, durch Ausschütteln mit geeigneten organ. Lösungsmm. von Phosphatiden befreit, die Extraktlsg. zur Trockne bringt, dann mit höheren Alkoholen ansieht, das Lösungsm. abdampft, den Rückstand wiederholt mit Äthylalkohol, der mit Salzsäure gesätt. ist, behandelt u. aus dem Filtrat in bekannter Weise über die Silberverb. die wirksame Verb. in Form eines kristallinen Salzes (Pikrat, Flavianat oder Aurat) gewinnt. (D. R. P. 584 014 Kl. 30h vom 25/10. 1932, ausg. 13/9. 1933.) SCHÜTZ.

Salomo Gerhard Tekla Bendien, Zeist, Holland, *Mittel zur Behandlung bösariger Geschwülste*. *Cholesterinfreie* oder nach bekannten Verff., z. B. durch *Extraktion mit A.* vom *Cholesterin* befreite *Seren gesunder Menschen* oder *Tiere* werden durch Zugabe von *Verb. des Ca u. Mg, kolloid. S* u. dgl., die die Labilität der darin enthaltenen *Eiweißstoffe* beeinflussen, in ihrer elektr. Ladung derart eingestellt, daß bei Zusatz von 0,0 bis 1,3, besonders 1,1 Raumteilen 0,1-n. *Na-Vanadat* u. 8,7—10,0, besonders 8,9 Raumteilen 0,1-n. *Essigsäure* auf einen durch einen Teil *dest. W.* verd. Raumteil Serum Ausflockung der in diesem enthaltenen Eiweißstoffe eintritt. Den erhaltenen Prodd., können noch *Lecithin*, *Vitamin D* u. dgl. zugesetzt werden. (E. P. 397 516 vom 23/2. 1932, ausg. 21/9. 1933. D. Prior. 2/3. 1931.) SCHÜTZ.

Smith, Kline & French Laboratories, übert. von: **Fred P. Nabenhauer**, Philadelphia, *Heilmittel gegen Ekzeme, Heufieber* u. dgl. Das *Mittel* besteht aus einer *Ölsg.* eines *substituierten Benzylamins* von der Formel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot NH_2$, in dem *X* eine *Alkyl-* oder *Alphylgruppe* bedeutet. Beispielsweise besteht das *Mittel* aus 0,5 bis 3% eines *Dibenzylamins* u. 99,5—97% *Öl*, z. B. *Mineral-* oder *Pflanzenöl*. (A. P. 1 921 424 vom 8/3. 1930, ausg. 8/8. 1933.) SCHÜTZ.

Harold Ward Dudley, London, *Reinigungsverfahren für den antidiabetischen Wirkstoff*. Man löst das unreine spezif. antidiabet. Prod. in soviel *W.*, daß eine 1,5%ig. Lsg. entsteht, worauf man eine konz. *Pikrinsäurelsg.* zusetzt, den erhaltenen Nd. mit *HCl* behandelt u. das gereinigte Prod. abfiltriert. (Can. P. 283 849 vom 24/3. 1924, ausg. 9/10. 1928.) SCHÜTZ.

„*Tres*“ **Chemisch-Pharmazeutische Industrie- und Handels-A.-G.**, Ungarn, *Eiweißreiche Nahrungsmittel für Diabetiker*. Man unterwirft die *embryonale* Substanz der Kerne von *Johannisbrot (Ceratonia Siliqua)* oder ähnlicher Pflanzen, z. B. *Cercis siliquestra*, *C. canadensis*, einem mehrfachen Auslaugungsprozeß mit *W.* oder *wss. Lsgg.*

saurer oder bas. Salze. Auf diese Weise werden die *Polysaccharide* entfernt. Nach Beendigung der Auslaugung wird der Rückstand getrocknet, zerkleinert u. gegebenenfalls in Flockenform übergeführt. An Stelle von *W.* kann auch verd. *A.* oder ein anderes zuckerlösendes Mittel benutzt werden. (F. P. 749 309 vom 20/12. 1932, ausg. 22/7. 1933. Oc. Prior. 21/7. 1932.) SCHÜTZ.

Einar Bergersen, Bergen, *Herstellung von Kieferabdrücken für das Gießen von künstlichen Gebissen.* Für die Schablone verwendet man *Wachs* oder *Stearin*, die in plast. Zustand gegen die Kieferpartie gedrückt werden. Der Abdruck wird mit weichem Gips überzogen u. nochmals gegen den Kiefer gedrückt. Man erhält auf diese Weise einen genauen Abdruck, weil infolge des geringen aufzuwendenden Druckes auch die Muskeln ihre Form behalten. (N. P. 50 929 vom 3/11. 1930, ausg. 30/5 1932.) DREWS.

Ransom & Randolph Co., Boston, übert. von: **Thomas E. Moore**, Ohio, V. St. A., *Masse zur Herstellung von Zahnformlingen.* Das Mittel besteht im wesentlichen aus *Pariser Pflaster* u. SiO_2 unter Zusatz von *Na-*, *K-* u. *Li-Chloriden*. (A. P. 1 924 874 vom 7/11. 1932, ausg. 29/8. 1933.) SCHÜTZ.

Heinrich Hollmann, Dortmund, *Auflagekörper für zahnärztliche Zwecke*, 1. dad. gek., daß auf *Kiefer*, *Zähne* oder *Zahnwurzeln* als Abdruck- oder Auflagekörper eine formbare, schwammige *M.* aus *Au*, anderem *Metall* oder *Metalllegierungen* unmittelbar aufgepreßt wird. — 2. dad. gek., daß die formbare, schwammige *M.* auf einem dünnen *Metallplättchen*, z. B. mittels ausgestanzter Zungen, befestigt wird. — 3. dad. gek., daß das *Metallplättchen* mit seiner formbaren *M.* an einem *Wurzelstift* in Form eines *Kragens* befestigt wird. (D. R. P. 584 317 Kl. 30b vom 5/9. 1931, ausg. 18/9. 1933.) SCHÜTZ.

Société Industrielle de Thérapeutique Scientifique appliquée (S. I. T. S. A.), Frankreich, *Behandlung von Legierungen für zahnärztliche Zwecke.* Man pulvert die *Legierungen* u. führt sie unter Druck in *Tabletten-* u. dgl. Form von bestimmtem Geh. über, die *Tabletten* können mit *Rillen* versehen werden, um sie in gleiche Teile zerlegen zu können. (F. P. 751 425 vom 27/5. 1932, ausg. 4/9. 1933.) SCHÜTZ.

L. Vandenbussche, Pro pharmacia. Menin: Vandenbussche 1933. (XXXX, 538 XIV. S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

Friedrich Emich, *Einige Bemerkungen über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen.* Theoret. Erörterung der vom Vf. geprägten Begriffe „Multiplikations-“ u. „Potenzierungsverf.“ Anwendungsbeispiele an anorgan. Fällungsanalysen, Gasmessungen u. anderen. (Mikrochemie 13 [N. F. 7]. 283—88. 1933. Graz.) ECKSTEIN.

Harlan L. Baumbach, *Herstellung von Schlißverbindungen.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 349. 15/9. 1933. Los Angeles, Calif., Univ.) ECKSTEIN.

C. C. Furnas, *Eine Gaswaschflasche für sehr geringen Überdruck.* Die Gaswaschflasche besteht aus einem 30 cm langen, liegenden Rohr (3 cm i. Durchmesser) mit geringer Neigung (1 cm). Das Gas tritt am tieferen Ende durch eine kleine Öffnung in das nahezu völlig mit der Absorptionsfl. gefüllte Rohr ein u. verläßt das Rohr durch einen kleinen Gassammler, der auf das obere Ende des Rohres aufgesetzt ist. Das Gas kommt auf diese Weise hinreichend lange mit der Absorptionsfl. in Berührung u. hat doch nur einen sehr geringen Überdruck zu überwinden. Es hat sich bei Füllung mit KOH-Lsg. eine gute Absorption der CO_2 u. bei Füllung mit konz. H_2SO_4 eine gute Trocknung gezeigt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 250. 15/7. 1933. New Haven, Conn., Yale Univ., Dept. of Chemical Engineering.) WOECKEL.

Warren L. Beuschlein und William M. Dehn, *Dampfbad mit Vorrichtung zum gleichzeitigen Eindampfen mehrerer Gefäße.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 327. 15/9. 1933. Seattle, Wash., Univ.) ECKSTEIN.

Ray P. Chapman und Louis P. Hammett, *Ein kontinuierlich mit einem Luftstrom arbeitender Extraktionsapparat.* Der App. gestattet ein ununterbrochenes Zirkulieren des Lösungsm. durch die zu extrahierende Lsg. u. durch eingestellte NaOH mittels eines durch diese Lsgg. geleiteten Luftstroms. Er eignet sich besonders zur Best. organ. Säuren oder Basen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 346—47. 15/9. 1933. New York, Columbia Univ.) ECKSTEIN.

R. Mc Intyre, *Fraktionierte Destillation. Ein Beitrag zur Technik der Fraktionierung im Laboratorium.* Nach einer Diskussion der verschiedenen Fraktioniermethoden empfiehlt Vf. für den Laboratoriumsgebrauch die in Amerika techn. ver-

wendete „single condenser“-Methode, bei der der Dampf aus dem Kopf der Kolonne statt durch den Dephlegmator in einen höherliegenden Einfachkühler geleitet u. dort vollständig kondensiert wird; das Kondensat fließt zu einem mittels Hahn regelbaren Teil als Rückfluß in die Kolonne, zum anderen Teil als Destillat in die Vorlage. Durch die Einstellung des Verhältnisses von Rückfluß u. Destillat auf Grund der Thermometerablesung kann der Fraktionierungsgrad innerhalb weiter Grenzen reguliert werden, wie an Beispielen gezeigt wird. Der App. wird geliefert durch NATIONAL GLASS INDUSTRY, Lawrence Road, Tottenham. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 578—79. 14/7. 1933.) R. K. MÜLLER.

Robt. G. W. Eadie, *Fraktionierte Destillation*. Vf. schlägt Verbesserungen in der Anordnung des Dampfrohres des von MCINTYRE (vorst. Ref.) beschriebenen App. vor u. verweist auf nichtberücksichtigte Erfahrungen in der Anwendung von Einfachkühlern in Fraktionierkolonnen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 618. 28/7. 1933. Glasgow.) R. K. MÜLLER.

H. B. Gordon, *Einfacher automatischer Wasserdestillierapparat*. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 357. 15/9. 1933. Auburn, Ala., Polytechn. Inst.) ECKSTEIN.

S. C. Rothmann, *Regulierbarer Aufsatz. Destillieraufsatz*. Ausführliche Beschreibung eines Dest.-Aufsatzes, der unter Vermeidung von Metall-, Kork- oder Gummistopfen die quantitative Trennung von Fl. gestattet, deren Kpp. sehr nahe beieinander liegen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 338—40. 15/9. 1933. Charleston, W. Va.) ECKSTEIN.

Hermann Brantner und Friedrich Hecht, *Eine neue Apparatur zur Mikroelektrolyse*. In einem Al-Heizblock (110×70×48 mm) befinden sich 2 Bohrungen, eine für das Thermometer u. eine größere zur Aufnahme der Pt-Tiegelelektrode, die bis 12 ccm Elektrolytsg. aufnehmen kann. In diese ragt die Scheibenelektrode hinein, die mittels Öse an dem äußeren Haken eines Pt-Drahtes federnd aufgehängt ist, der seinerseits in ein mit Hg gefülltes Glasrohr eingeschmolzen ist. Die Verb. mit der Stromquelle bildet ein in das Hg tauchender Cu-Draht u. eine in den Al-Block eingelassene Klemmschraube. Eine auf dem Pt-Tiegel sitzende Glaskugel verhindert Verdunstung des Elektrolyten. Der Metallblock gewährleistet Konstanz der Temp. u. kann zur Trocknung der Metallüberzüge verwandt werden. (Mikrochemie 14 [N. F. 8]. 27—29. 1933. Wien, Univ.) ECKSTEIN.

Hermann Brantner und Friedrich Hecht, *Beitrag zur mikroelektrolytischen Bleibestimmung*. Die Best. wird in der im vorst. Ref. erläuterten Apparatur ausgeführt. Zunächst suchen Vff. den genauen analyt. Faktor für PbO₂ zu ermitteln. Die gefundenen Werte weichen aber trotz Einhaltung der gleichen Arbeitsbedingungen um 1,5—2,4% voneinander ab. Bei der Pb-Best. zeigte sich, daß das elektrolyt. gefällte PbO₂ für das Mikroverf. als Wägungsform ungeeignet ist, weil die Methode in hohem Maße von der Konz. der HNO₃, der Stromdichte, der Rk.-Temp. u. der Elektrolysendauer abhängig ist. Auch Zusatz von Harnstoff verbessert die Ergebnisse nicht. Zur Mikrobest. des Pb in Mineralien kommt demnach nur die Fällung als PbS u. die Best. als Sulfat in Frage. (Mikrochemie 14 [N. F. 8]. 30—40. 1933. Wien, Univ.) ECKSTEIN.

A. B. Cummins und M. S. Badollet, *Prüfung von Filtraten mittels des „Tyndallmeters“*. Beschreibung u. Abbildung eines App., der gestattet, den Geh. einer Lsg. an Suspensionen quantitativ festzustellen. Das Verf. beruht auf der photometr. Messung der Intensität des TYNDALL-Effektes eines Lichtstrahles, der durch die filtrierte oder geklärte Lsg. geschickt wird. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 328—32. 15/9. 1933. Manville, N. J., Johns-Manville Res. Lab.) ECKSTEIN.

Charles R. Naeser und B. S. Hopkins, *Mikro-Absorptionsspektren*. Durch eine dünnwandige, außen versilberte Capillare aus Glas oder poliertem Pt, die die zu prüfende Lsg. enthält, läßt man der Länge nach den Strahl der Lichtquelle fallen. Der austretende Strahl wird durch ein kleines Spektroskop mit Vergleichsprisma beobachtet. 0,05 mg Neodym sind damit noch zu erkennen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 358. 15/9. 1933. Urbana, Ill., Univ.) ECKSTEIN.

Rudolf Seifert, *Eine einfache Anordnung zur photoelektrischen Absorptionsmessung*. Beschreibung einer an der C. 1933. I. 3599 referierten Anordnung angebrachten Verbesserung, die einen weitgehenden Verzicht auf die Kompensation apparativer Störungen gestattet. Einzelheiten, Schaltplan u. Eichkurve im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 501—03. 17/8. 1933. Zwickau [Sa.]) DEGNER.

A. Pospelow und B. Jampolski, *Ein photographisches Photometer für den ultravioletten Bereich des Spektrums*. Das beschriebene Photometer ist nach dem Prinzip

des EDER-HECHTSchen Keilphotometers konstruiert, wobei als Keilmedium photograph. Gelatine verwendet wurde. Um das sichtbare Spektralgebiet auszuschalten, wurde die Gelatine mit Lsgg. von Nitrosodimethylanilin (Konz. = 0,0005) u. Methylviolett (Konz. = 0,0002) gefärbt. Mit dieser Anordnung läßt sich das ultraviolette Gebiet des Spektrums im Wellenlängenbereich von 300—400 $\mu\mu$ u. bei entsprechender Veränderung im Bereich von 250—400 $\mu\mu$ bequem photometrieren. Weiter wird eine Methode zur Registrierung der Summe der im genannten Bereiche gefundenen Strahlungsenergien, einschließlich der Best. der Papier- u. Keilkonstante, angegeben. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 514—20. 1932. Woronesh, Agro-Ing. Inst. Physikal. Lab. [Orig.: russ. Ausz.: dtsh.].) KLEVER.

G. Gollnow, *Über die vereinfachte colorimetrische $\mu\mu$ -Messmethode nach Dr. Tödt.* (Melliands Textilber. 14. 502. Okt. 1933. — C. 1933. II. 252.) SÜVERN.

Paul L. Kirk, *Quantitative Tropfenanalyse. I. Allgemeines, Apparaturen und Anwendungsgebiet.* Zur Ausführung von Analysen an Materialmengen von höchstens Tropfengröße benutzt Vf. ausführlich beschriebene Capillarpipetten mit einem Fassungsvermögen von 0,01 bis 0,2 ccm, Titrier- u. Fällungsgefäße von 0,5 bis 1 ccm Inhalt, kleines elektr. Rührwerk, Capillarbüretten von 0,5 mm lichter Weite zum Ablesen von 0,02 bis 0,03 cbmm, als Heizvorr. einen elektr. Zigarrenanzünder, zum Filtrieren Capillarrohre mit an dem einen Ende angeschmolzenem Glasfilter u. einen mit Preßluft getriebenen Zentrifugierapp., der 25000 Umdrehungen/Min. ausführt. Das Anwendungsgebiet für die Tropfenanalyse liegt hauptsächlich im Bereich der physiol. u. klin. Chemie. (Mikrochemie 14 [N. F. 8]. 1—14. 1933. Berkeley, Univ. of California, Med. School [Orig. engl.].) ECKSTEIN.

R. P. Miller und Paul L. Kirk, *Quantitative Tropfenanalyse. II. Bestimmung des Calciums.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Best. von Ca in Blutsrum, Plasma oder anderen biol. Fl. erfolgt nach der von KIRK u. SCHMIDT (C. 1929. II. 3240) ausgearbeiteten Methode, nur unter Verwendung der im vorst. Ref. beschriebenen Apparaturen. Die angewandten Voll. schwankten von 0,025 bis 0,1 ccm. Die Titration erfolgt mit 0,01-n. KMnO_4 -Lsg. Die durchschnittliche Abweichung der gefundenen Ca-Werte vom wirklichen beträgt 0,05 γ . (Mikrochemie 14 [N. F. 8]. 15—22. 1933. Berkeley, Univ. of California, Med. School [Orig. engl.].) ECKSTEIN.

A. Karsten, *Die neuzeitlichen Meßinstrumente zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Beschreibung einiger neuerer potentiometr., konduktometr. u. colorimetr. App. (Metallbörse 23. 1230—31. 1263. 1295. 11/10. 1933. Berlin.) R. K. Mü.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Chao-Lun Tseng, *Apparat zum qualitativen Nachweis der Elemente durch Soda-aufschluß.* (Kupferverbrennungsrohr und Kugelpresse.) Vf. verwendet ein etwa 10 cm langes, 20 mm weites Cu-Rohr als Aufschlußgefäß, dessen Boden etwa 5 mm stark ist. (Wandstärke 2 mm.) Die zu untersuchende Substanz wird nach Mischen mit reinem Naphthalin in kleine Kügelchen gepreßt u. in dieser Form der Sodaschmelze zugesetzt. Beschreibung der vom Vf. verwandten Kugelpresse. (J. Chin. Chem. Soc. 1. 37—45. Aug. 1933. Peking, National Univ. [Orig. engl.].) ECKSTEIN.

Fr. Hahn, *Die Bestimmung von Spuren Brom in Gegenwart eines großen Chlorüberschusses.* 1 ccm der zu prüfenden Lsg. wird mit 10 Tropfen Fluoresceinlg. (0,1 g Fluorescein in 5 ccm 0,1-n. NaOH auf 1 l W.), 3 Tropfen einer Na-Acetatlg. ($\text{pH} = 5,5$ bis 5,6) u. 1 Tropfen 0,1-n. Lsg. des Na-Salzes von p-Toluolsulfonsäurechloramid („Chloramin“) versetzt u. geschüttelt. Nach 1½ Min. gibt man 1 Tropfen der Lsg. von 10 g Na_2CO_3 u. 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 200 ccm W. hinzu. Der Farbumschlag von grün nach rosa gestattet, leicht 0—2 γ Br zu erkennen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 245—47. 17/7. 1933.) ECKSTEIN.

W. D. Armstrong, *Colorimetrische Fluorbestimmung.* Das Verf. beruht auf der Entfärbung einer Lsg. von Fe^{+++} -Acetylaceton durch F⁻. Enthält die Lsg. Carbonate, so wird sie zunächst in der Hitze mit 0,1-n. HCl neutralisiert (Phenolphthalein!), dann mit 0,1-n. NaOH leicht alkal. gemacht u. abgekühlt. Darauf wird wieder mit 1 Tropfen HCl (1 : 100) angesäuert. 2 Meßkolben von 25 ccm werden mit je 1 ccm FeCl_3 -Lsg. (0,3 mg Fe/ccm) u. 1 ccm 0,5%ig. wss., frisch dest. Acetylacetonlg. beschickt; zu der einen Lsg. wird ein bekannter Teil der zu prüfenden Fl. hinzugegeben u. beide Meßkolben auf 25 ccm aufgefüllt. Beide Lsgg. werden im DUBOSQ-Colorimeter (Blaufilter!) verglichen. Ein 2. Teil der unbekannt. Lsg. wird mit 1 ccm eingestellter NaF-

Lsg. (0,1 mg F/cem) versetzt u. ebenfalls mit der F-freien Lsg. verglichen. 0,05 g NaCl oder 0,1 g Na_2SO_4 , sowie 0,4 g NaNO_3 u. SiO_2 stören nicht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 300—02. 15/9. 1933. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

W. D. Armstrong, *Die Destillation von Siliciumfluorid*. Beschreibung eines einfachen App. zur quantitativen Verflüchtigung u. Sammlung von SiF_4 , der vollkommen trocken gehalten werden kann u. keine toten Räume besitzt. Er gestattet genaue Temp.-Kontrolle, so daß F-Verluste durch Hydrolyse vermieden werden. Auch bei evtl. eintretender Hydrolyse werden die F-haltigen Verb. quantitativ in der Vorlage aufgefangen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 315—17. 15/9. 1933. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

Henry E. Wirth und Rex J. Robinson, *Photometrische Untersuchung der Nesslerischen Reaktion und die Bestimmung des Ammoniaks in Seewasser nach Witting*. Vff. untersuchten 4 Modifikationen des NESZLERSCHEN Reagens auf ihre Brauchbarkeit zur photometr. NH_3 -Best. Mit Hilfe des ZEISS-PULFRICH-Photometers wurde festgestellt, daß die von TREADWELL angegebene Zus. des Reagens (15 g HgJ_2 , 80 g KJ in 500 cem W. u. 500 cem 6-n. NaOH) sowie die von der AMER. PUBL. HEALTH ASSOC. empfohlene Zus. (in Lsg. von 50 g KJ in 35 cem k. W. gesätt. Lsg. von HgCl_2 , dazu 400 cem 9-n. KOH, aufgefüllt auf 1 l) es gestatten, den NH_3 -N-Geh. in Seewasser bis zu 0,003 mg/l zu bestimmen. Arbeitsvorschrift für die WITTING-Methode: 250 cem des Seewassers werden mit 10 cem BaCl_2 -Lsg. u. 20 cem NaOH- NaHCO_3 -Lsg. unter Schütteln versetzt. Bei geringerem Cl-Geh. des W. verwendet man entsprechend weniger dieser Lsgg. Nach 3 Tagen wird die überstehende klare Lsg. abgehebert u. der NH_3 -Geh. photometr. bestimmt. Die Empfindlichkeit des TREADWELLSCHEN Reagens steigt mit wachsendem Cl-Geh. des W. Vff. zeigen, daß bei N-Gehh. unter 0,02 mg/l das BEERSCHE Gesetz nicht mehr gilt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 293—96. 15/9. 1933. Seattle, Wash., Univ.) ECKSTEIN.

E. M. Emmert, *Eine indirekte Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Calcium*. Wenn zu einer Lsg. von Eisen, Mg, Ca u. Phosphat in Abwesenheit von Ammonsalzen ein Überschuß von Natronlauge gegeben wird, so werden Fe u. Mg als Hydroxyde, das Ca aber als Tricalciumphosphat gefällt. Die Phosphate des Fe u. Mg werden nicht gefällt, weil sie leichter l. als die betreffenden Hydroxyde sind. Dagegen ist das Ca-Hydroxyd leichter l. als das Phosphat, weshalb nur durch die Fällung des Calciums Phosphat aus der Lsg. entfernt wird. Die Phosphatverminderung kann mit empfindlicher Methodik colorimetr. bestimmt u. daraus die Menge des gefällten Calciums berechnet werden. (Plant Physiol. 8. 469—73. Juli 1933. Lexington, Kentucky, Kentucky Agricultural Experiment Station.) LINSER.

Beverly L. Clarke und Leland A. Wooten, *Die Calciumbestimmung in Blei-Calciumlegierungen mit geringem Calcium-Gehalt*. 20 g der feingemahlene Probe werden in 100 cem HNO_3 (1 : 3) gel. In der Lsg. wird das Pb mit 20 cem H_2SO_4 (1 : 1) gefällt, das PbSO_4 durch Asbestfilter filtriert u. mit h. W. ausgewaschen. Das Filtrat neutralisiert man mit NH_3 , gibt 15 cem im Überschuß hinzu, kocht auf u. filtriert die Hydroxyde durch Asbestfilter. Das Filtrat wird nochmals mit 10 cem NH_3 , 30 cem A. u. 2 g reinstem Ammonoxalat versetzt, 3 Min. aufgeköcht u. darauf 5 Min. auf Eisemp. abgekühlt. Durch Glasfiltertiegel filtrieren, 6-mal mit k., 1 $\frac{1}{2}$ ig. NH_3 auswaschen u. den Nd. nach Lösen in h., 10 $\frac{1}{2}$ ig. H_2SO_4 mit 0,05-n. KMnO_4 -Lsg. titrieren. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 313—15. 15/9. 1933. New York, N. Y., Bell Telephone Laboratories.) ECKSTEIN.

F. Pavelka und Hermine Morth, *Quantitative Mikroschnellanalyse von Reinaluminium*. I. Mitt. *Bestimmung des Eisens, Kupfers und Mangans*. 0,1 g Al wird in 10 cem-Meßkölbchen in 50 $\frac{1}{2}$ ig. H_2SO_4 unter Erwärmen gel., mit 1 Tropfen H_2O_2 oxydiert u. die Lsg. aufgefüllt. 1. *Fe-Best.* 1—3 cem der Lsg. werden im 5 cem-Kölbchen mit 1 cem $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. [0,2 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gel. in 1 l W.] versetzt, aufgefüllt u. nach 10 Min. im Keilcolorimeter von AUTHENRIETH mit einer gleichzeitig hergestellten Vergleichslsg. mit bekanntem Fe-Geh. verglichen. — 2. *Cu-Best.* Man bestimmt zunächst unter gleichen Bedingungen die Entfärbungszeit eines Gemisches von $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Anwendung variabler bekannter Cu-Mengen. So erhält man für die vorhandenen Lsgg. eine Eichkurve, aus der die Cu-Werte unbekannter Lsgg. durch Best. der Entfärbungszeit abgelesen werden können (vgl. HAHN, C. 1923. II. 76). Die Rk. ist von den Reagenzienmengen, den Konz. u. der Temp. abhängig, daher ist genaueste Einhaltung der Arbeitsvorschriften erforderlich. Es gelingt, wenige Hundertstel % bei weniger als 0,1 g Einwaage zu bestimmen. — 3. *Mn-Best.* Hier

ist die Trennung des Mn u. Fe von dem großen Al-Überschuß notwendig. 2—3 cem der Lsg. werden mit 1 cem 1%ig. FeSO_4 -Lsg., 5 Tropfen gesätt. Br.-W. u. 10%ig. NaOH bis zum Lösen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ versetzt. Durch Mikrofilterröhrchen filtrieren, gut auswaschen, den Nd. mit wenig H_2O_2 anfeuchten, in 2 cem 2-n. H_2SO_4 lösen u. nach Zusatz von Ammonpersulfat u. AgNO_3 als MnO_4' colorimetrieren. (Mikrochemie 13. [N. F. 7.] 305—12. 1933. Wien, Radiowerk E. SCHRACK A.-G.) ECKSTEIN.

I. M. Korenmann, *Zur Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf Chrom*. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Cr als Ag_2CrO_4 , wobei man die niedrigen Oxydationsstufen des Cr erst zu CrO_3 oxydieren muß, läßt sich nach BEHRENS u. KLEY durch Sulfatzusatz steigern. Dabei erhält man gelb gefärbte isomorphe Mischkrystalle von Ag_2SO_4 u. Ag_2CrO_4 , wobei Ag_2CrO_4 die farbgebende Komponente ist. Vf. bestimmt die Empfindlichkeit dieser Rk. mit einer Erfassungsgrenze von 0,0035 μg Cr u. einer Grenzkonz. von 1 : 571 000. Zu 1 Tropfen der zu prüfen, schwach sauren, mit etwas Na_2SO_4 versetzten Lsg. wird ein Körnchen AgNO_3 gebracht. Bei zu großem Sulfatüberschuß bleibt die Rk. aus, da die große Menge des farblosen Ag_2SO_4 die geringe Menge an gelbem Ag_2CrO_4 verdeckt. Das Grenzverhältnis ist: $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 1 : 50$ bis $1 : 200$. Außer größerer Empfindlichkeit besitzt die Rk. den Vorteil, daß der Nd. stets unmittelbar krystallin ausfällt. Auf die Makroanalyse übertragen ergibt sich folgende Vers.-Technik: 1 cem der zu untersuchenden Lsg. wird mit einigen Na_2SO_4 -Kryställchen versetzt u. nach deren Auflsg. tropfenweise gesätt. AgNO_3 -Lsg. zugegeben. Erfassungsgrenze: 0,52 μg Cr in 1 cem Lsg., Grenzkonz.: 1 : 1 920 000. Vf. beweist auch die Zus. des aus schwach HNO_3 -saurer oder nicht angesäuertem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. mit AgNO_3 fallenden Nd. als Ag_2CrO_4 u. nicht als $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wie andere Autoren behaupten (vgl. Chem. News 101 [1910]. 209), durch jodometr. Best. von CrO_3 u. die Best. von Ag_2O nach VOLHARD. (Z. analyt. Chem. 93. 268—71. 1933. Odessa, U. S. S. R.) WOECKEL.

Hobart H. Willard und Philena Young, *Indicatoren zur Bestimmung von Chrom und Vanadin in legierten Stählen*. Die Benutzung von Diphenylsulfonsäure als Indicator bei der Chrom- u. Vanadintitration, die Bereitung der Lsgg., die Genauigkeit des Indicators bei verschiedenen V-Gehh. u. Indicatormengen wird beschrieben. Ferner wird durch Verss. die Empfindlichkeit der Cr-Titration in Ggw. von WO_3 festgestellt. Die Bestst. sind genau genug, wenn der Indicator vor dem Zusatz oxydiert wird. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 154—58. 15/5. 1933. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) WENTRUP.

R. Lang und J. Reifer, *Jodometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium nebeneinander*. Es wird eine Abänderung einer von R. LANG (C. 1930. I. 1185) beschriebenen Methode zur Best. von Cu, Fe u. Zn nebeneinander gegeben, wobei es ermöglicht wird, Cu, Fe u. Zn nacheinander in einer Probe zu titrieren u. hierauf noch Al nach BERG (C. 1928. I. 946) mit Oxychinolin zu bestimmen. Prinzip der Ausführung: Das H_2SO_4 -saure, chloridfreie Lsg.-Gemisch der Nitate oder Sulfate neutralisiert man mit NH_4OH , verd., kühlt nötigenfalls, fügt KHF_2 u. nach dessen Auflsg. KJ hinzu u. titriert unter Zugeben von Stärkelsg. mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. auf Cu. Nach Zusatz von H_2SO_4 , H_3BO_3 kryst. u. KCNS titriert man weiter auf Fe. Nun wird Na_2SO_3 hinzugefügt, zum Sieden erhitzt u. h. filtriert. Man wäscht u. gibt zum Filtrat w. H_3PO_4 -Lsg., dann Br.-W. oder J.-Lsg. zwecks Oxydation des Sulfits u. Fe^{II} ; man erhitzt dann eben zum Sieden, kühlt ab u. bringt die vom J.-Überschuß herrührende Blaufärbung genau mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. fort. Unter anteilweisem Zusatz von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. wird mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. auf Zn titriert. Nach Auffüllen im Meßkolben wird in einem aliquoten Teil mit Seignettesalz u. NH_4Cl versetzt, schwach ammoniakal. gemacht u. nach Zusatz von etwas Na_2SO_3 zum Sieden erhitzt. In der farblos gewordenen Lsg. wird das Al mit o-Oxychinolinacetatlg. gefällt. Nach Zusatz von etwas NH_4OH u. 5 Min. langem Erwärmen auf dem W.-Bad wird eine Stde. stehen gelassen. Dann wird filtriert, gewaschen u. der Nd. in w. HCl gel. Nach dem Versetzen mit einigen Tropfen einer Indigolsg. wird mit Bromid-Bromatlg. bis auf Strohgelb titriert u. nach Zugabe von KJ u. Stärkelsg. mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zurücktitriert. In bezug auf Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. 93. 161—72. 1933. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. analyt. Chemie.) WOECKEL.

K. Braddock-Roggers und K. A. Krieger, *Untersuchungen über das Bunsensche Aufschlußverfahren*. Vf. beschreiben einen zur Zers. u. Best. von KMnO_4 , PbO_2 u. MnO_2 geeigneten, ganz aus Glas bestehenden App., ähnlich dem von WAGNER (C. 1924. II. 1489) angegebenen. Die Zers. erfolgt in CO_2 -Atmosphäre mit HCl oder HBr; für

die Titration der Vorlage eignet sich $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ besser als As_2O_3 . (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 342—44. 15/9. 1933. Philadelphia, Pa., Univ.) ECKSTEIN.

I. E. Orlow, *Methoden der Untersuchung von Manganat- und Permanganatgemischen*. Zur Best. von techn. Gemischen aus KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , Carbonat u. Lauge wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 1. Die Summe des akt. Sauerstoffs wird nach Ansäuern mit einer bekannten Menge H_2SO_4 jodometr. (ohne Stärke) ermittelt. 2. In der gleichen titrierten Probe wird durch Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in Ggw. von Alizarinsulfosäure die Gesamttalkalinität ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) bestimmt. 3. In einer neuen Probe wird mit CaCl_2 das Carbonat gefällt, samt dem suspendierten MnO_2 abzentrifugiert u. $\text{MnO}_4' + \text{MnO}_4''$ jodometr. ermittelt. Die Differenz zu 1. ergibt MnO_2 . 4. Anschließend wird in der gleichen Probe wie unter 2. die Lauge titriert. Die Differenz zu 2. ergibt das Carbonat. — Zur Best. des Verhältnisses $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{MnO}_4$ wird die zentrifugierte Lsg. von 3. mit 10% ig. KOH -Lsg. auf ca. $\frac{1}{10}$ -n. (ber. auf O) verd. u. mit frisch bereiteten Standardmischungen von $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ verglichen. Genauigkeit $\pm 2\%$. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promschlennost] 1932. 316—20.) BERSIN.

Landon A. Sarver, *Die volumetrische Bestimmung von Kobalt mit Hilfe von Ferrosulfat und Kaliumdichromat*. Die volumetr. Best. von Co mit FeSO_4 nach WILLARD u. HALL (J. Amer. chem. Soc. 44 [1922]. 2219. 2237), die um 4% zu niedrige Werte ergibt, wird vom Vf. durch Arbeiten unter Luftabschluß, Benutzung einer nur schwach sauren FeSO_4 -Lsg. mit erst nachträglicher starker Ansäuerung u. Verwendung von Diphenylaminsulfosäure als Indicator quantitativ gestaltet. Als Rk.-Gefäß dient ein Erlenmeyerkolben mit einem Tropftrichter, der entweder mit Hilfe eines paraffinierten Gummistopfens auf den Kolben aufgesetzt oder besser eingeschliffen ist. Die Co-Salzlsg., die mindestens 5 ccm 6-n. H_2SO_4 u. 1—2 g Na-Perborat enthält, wird mit soviel 6-n. NaOH versetzt, daß 10 ccm Lauge im Überschuß vorhanden sind. Das Rk.-Gemisch mit dem ausgefallenen Co(OH)_3 wird zur Zerstörung des überschüssigen Perborates u. zur Verdrängung der Luft 10 Min. gekocht, nachdem vorher der Tropftrichter mit geöffnetem Hahn auf den Kolben aufgesetzt worden ist. Dann wird der Hahn geschlossen u. die Erhitzung unterbrochen. Mit Hilfe des entstandenen Unterdruckes wird die FeSO_4 -Lsg. ($\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1-n.) unter sorgfältiger Vermeidung von Luftzutritt in den Kolben gesaugt. Man spült mit W. nach, schüttelt den Kolben einige Sekunden u. gibt 25—30 ccm 6-n. H_2SO_4 hinzu. Der Nd. löst sich augenblicklich. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wird der Trichter entfernt u. das überschüssige FeSO_4 mit 0,1-n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unter Zufügen von 10 ccm 25% ig. H_3PO_4 u. 5 Tropfen einer $0,2\%$ ig. wss. Lsg. von Ba-Diphenylaminsulfosäure bis zum Umschlag auf Violett zurücktitriert. Nitrate u. andere oxydierende Substanzen stören, da sie mit Diphenylaminsulfosäure Färbungen geben. Mn, Cr, Vd usw. sind zweckmäßig vorher zu entfernen (J. Amer. chem. Soc. 44 [1922]. 2219. 2237). Ni stört nicht. Die Analysen, die mit Co-Mengen von 0,0495 u. 0,0990 g durchgeführt wurden, wiesen Fehler zwischen $-0,4$ bis $+0,6\%$ auf. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 275—76. 15/7. 1933. Minneapolis, Minn., School of Chemistry, Univ. of Minnesota.) WOECKEL.

Friedrich Cucuel, *Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber*. Sammelreferat. (Mikrochemie 13. (N. F. 7.) 321—64. 1933. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

Seikichi Miyagi, *Bruicin als Indicator bei Bichromattitrationen*. Vf. empfiehlt zur Titration von Fe^{2+} - u. Sn^{2+} -Lsgg. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an Stelle des bisher üblichen Diphenylamins eine Lsg. von 1 g Bruicin in 100 ccm konz. H_2SO_4 . Die damit erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit denen der Standardmethoden überein. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 146B—47B. April 1933. Tokyo, Ministry of Communication. [Orig.: engl.]) ECKSTEIN.

N. A. Isgaryschew u. **A. F. Prede**, *Über die elektrolytische Abscheidung von metallischem Niob und seine Trennung von Tantal*. (Unter Mitarbeit von G. E. Kaplan.) (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] 2. Nr. 2. 41—47. März-April 1933. — C. 1933. II. 255.) KLEVER.

Victor Schwarz, *Eine neue volumetrische Niobbestimmung bei Gegenwart von Tantal*. Das Scheitern aller bisherigen Verss., Nb in Ggw. von Ta maßanalyt. zu bestimmen, ist darauf zurückzuführen, daß Nb_2O_5 nicht zu Nb_2O_3 , sondern nur ungefähr zu dem Werte $\text{Nb}_2\text{O}_{3,17}$ reduziert werden konnte (Z. anorg. allg. Chem. 62 [1909]. 383). Das ist nach Ansicht des Vf. hauptsächlich dadurch zu erklären, daß nicht unter absol. Luftabschluß gearbeitet wurde. Dieser Übelstand wird durch Verwendung eines von

SOMEYA (C. 1924. II. 2191) angegebenen Reduktors beseitigt, der auf dem Prinzip des geschlossenen Raumes beruht. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Nb_2O_5 wird durch $KHSO_4$ -Schmelze u. Aufnehmen in konz. H_2SO_4 in $Nb_2O_4 \cdot SO_4$ übergeführt, das auch verd. haltbar ist u. sich zur Best. des Nb-Ions eignet. Die Red. zu Nb_2O_3 geschieht mit 3%ig. Zn-Amalgam. Dann wird das Nb_2O_3 mit $FeCl_3$ im Überschuß oxydiert u. das überschüssige $FeCl_3$ mit $TiCl_3$ in Ggw. von KCNS als Indicator im CO_2 -Strom zurücktitriert. Da Ta_2O_5 nur bei Weißglut im H_2 -Strom zu grauem Ta_2O_4 reduziert wird, während alle sonstigen Red.-Mittel versagen, läßt sich die Nb-Best. auch in Ggw. von Ta durchführen, wie die angeführten guten Analysenergebnisse zeigen. Einzelheiten über die Apparatur u. den Analysengang im Original. (Angew. Chem. 46. 552—53. 26/8. 1933. Wien, Inst. f. analyt. Chemie d. T. H.) WOECKEL.

Arthur L. Crawford, *Mikroskopische Bestimmung von Gold in gewissen Vorkommen*. Es wird eine Methode zur Best. des Au-Geh. in Gesteins- bzw. Sandproben angegeben, die darin besteht, daß die Au-Körnchen, die möglichst frei von Legierungsbestandteilen sein müssen, u. Mk. nach der üblichen Vorbehandlung aus einem bestimmten Vol. Au-haltigen Materials ausgesucht u. direkt gewogen werden. Die Methode gibt auch einen gewissen Anhalt für die möglicherweise einzuschlagenden Gewinnungsverf. Die Vork. von Blanding-Utah, West-Jordan Bingham-Creek, Drum Mountain u. Green River werden gesondert besprochen. (Min. and Metallurgy 14. 372—74. Sept. 1933. Salt Lake City, Utah, Engineering Experimental Station.) WOECKEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Keyssner und **K. Tauböck**, *Die Stickstoffbilanz. Bestimmung der Stickstofffraktionen in der Pflanze*. Die Arbeit wird durch eine ausführliche u. objektive Diskussion der Bezugsgrößenfrage eingeleitet. Anschließend eine ausführliche u. von prakt. Gesichtspunkten krit. ausgearbeitete Darst. der bewährtesten u. brauchbarsten Analysemethoden zur Best. von Gesamt-N, Eiweiß-N, löslichem N, Nitrat-N, NH_2 -N, Amido-N u. Amino-N sowie Angaben über die erreichbare Genauigkeit der Bestst. Zum Abschluß wird ein Überblick über einen Gesamt-Analysengang gegeben, der 1 bis 2 g Trockensubstanz als Ausgangsmaterial benötigt. (Handb. Pflanzenanalyse 4. 1345—1402. 1933. Ludwigshafen a. Rh. Sep.) LINSER.

Karl Tauböck und **Alfred Winterstein**, *Amide*. Besprechung der pflanzenphysiolog. Bedeutung, der Eigg. u. der qualitativen u. quantitativen Bestimmungsmethoden für Asparagin, Glutamin u. vor allem für Harnstoff, sowie für seine Verb. mit Aldehyden etc. (Ureide), ferner von Thioharnstoff, Guanidin, Kreatinin, Spilanthol, Pellitorin, Capsaicin u. Fagaramid. (Handb. Pflanzenanalyse 4. 190—221. 1933. Ludwigshafen a. Rh. u. Heidelberg. Sep.) LINSER.

Sophia J. Kanewskaja und **Alexandra M. Fedorowa**, *Eine quantitative Bestimmung des Cumarins und der Melilotsäure im Melilotus officinalis*. Die Best. bedient sich der Tatsache, daß Cumarin bei Behandlung mit einer sd. Lsg. von Alkali unter Öffnen des Lactonringes in Form von Salzen der Cumarinsäure in Lsg. geht, die so beständig sind, daß das Cumarin aus ihrer Lsg. durch Ä. nicht extrahiert werden kann. Zur Best. werden die gepulverten Blätter bzw. Stengel des *Melilotus officinalis* im Soxhlet mit Ä. extrahiert. Aus dem vom Ä. befreiten Rückstand werden die in W. l. Bestandteile (darunter Cumarin u. die Melilotsäure) herausgel. u. die wss. Lsg. mit einer sd. Lsg. von KOH oder NaOH versetzt. Die folgende Extraktion mit Ä. bezweckt die Befreiung des Cumarins u. der Melilotsäure von den übrigen in die wss. Lsg. übergegangen in Ä. l. Substanzen. Zur Trennung der beiden, jetzt noch in der wss. Lsg. vorhandenen Stoffe wird die Lsg. angesäuert u. dann mit Soda bis zur alkal. Rk. versetzt. Jetzt läßt sich das aus der freiwerdenden, unbeständigen Cumarinsäure sofort entstehende Cumarin allein mit Ä. extrahieren, während die Säure als Salz in Lsg. bleibt. Nach dem Ansäuern kann auch diese mit Ä. extrahiert werden. Beide Bestandteile können nach dem Verdunsten des Ä. gewichtsmäßig bestimmt werden. Die Methode wurde sowohl an reinen Präparaten von Cumarin u. Melilotsäure geprüft, als auch an verschiedenen Proben von *Melilotus officinalis*, die zur Kontrolle mit alkoh. Lsgg. durchtränkt wurden, in denen gewogene Mengen dieser zwei Verb. gel. waren. (Z. analyt. Chem. 93. 176—80. 1933. Moskau, Lab. f. Alkaloid-Chem. d. Wissensch. Soja-Inst. u. Lab. f. äth. Öle d. Chem.-technolog. Inst.) WOECKEL.

S. Hilpert und **H. Hofmeier**, *Über den örtlichen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorophyll in Pflanzenteilen*. (Nach Versuchen von **K. Heidrich**.) Durch Behandlung von vergilbtem Pflanzenmaterial mit 5% SO_2 in wss. Lsg. in Ggw.

von Kupfer (etwa Kupferacetat) bei 1—2-std. Erhitzen auf 100° wird an jenen Plätzen, wo sich noch Chlorophyll befunden hat, die grüne Färbung des Kupferphäophytins sichtbar. Diese Verb. ist in 100%ig. Aceton lösbar u. läßt sich durch 40% Aceton von gelben Farbstoffen reinigen. Der Chlorophyllnachweis ist, da die Verb. auch wasserunl. ist, genau lokalisiert. Zur quantitativen Best. kann im PULFRICH-Photometer mit Filter S 61 colorimetriert werden. Die Extinktionskoeff. sind dann so wie bei 1,167-mal stärker konz. Chlorophyllin-Kaliumlsgg. Die Methode greift nicht nur Chlorophyll selbst, sondern offenbar auch Abbauprodukt., die als solche nicht mehr grün gefärbt sind, an. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1443—45. 11/10. 1933. Braunschweig, Inst. f. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) LINSER.

S. Wehrli, *Mikrobürette zur Kohlenoxydbestimmung*. Beschreibung mit Abb. einer *Mikrobürette zur CO-Best.*, bei der der Wassermantel sowie Metallteile vermieden sind. Hierdurch wird eine gründliche Reinigung des App. mit Säure möglich gemacht. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 665—73. 21/7. 1933. Zürich, Univ., Gerichtl.-mediz. Institut.) FRANK.

Theodore Felix Bloem, *Der relative Wert der klinischen Blutproben*. Von Hämoglobin u. seinen Derivv. (Carboxy-, Met-, Sulf- u. reduziertem Hämoglobin, Acid-, Alkalihämatin, Hämochromogen, Acid- u. Alkaliporphyrin) wurde die Konz. bestimmt, die sich spekt. gerade noch nachweisen ließ. Die hierbei erhaltenen Werte wurden als quantitative Basis verwendet. Für den spekt. Nachweis der Hämoglobinderivv. im Blut, Harn oder in den Faeces war es nötig, die Technik der Methode etwas abzuändern. Anschließend wurde die Empfindlichkeit der spekt. Methode mit der einiger chem. Rkk. (Phenolphthalein, Pyramidon, Benzidin) u. mit der des mkr. Nachweises von roten Blutkörperchen verglichen. (Biochemical J. 27. 121—31. 1933. St. Bartholomews Hosp., Lab. of Chem. Pathol.) MAHN.

Antonino Neri, *Über Tryptophanbestimmung in Blutserum*. I. Kurze Besprechung des einschlägigen Schrifttums. (Biochim. Therap. sperm. 19. 1—11. Siena.) GRIMME.

Evelyn B. Man und John P. Peters, *Gravimetrische Bestimmung des Serumcholesterins durch die Fettsäuremethode von Man und Gildea, mit Bemerkungen über die Bestimmung des Lipoidphosphors*. Nach dieser Methode läßt sich in einem aliquoten Teil der Endlsg. Cholesterin als Digitonid fällen, der Nd. trocknen u. gravimetr. bestimmen. Besondere Wiegebehälter erleichtern die Mikrogravimetrie. Vorteil des Verf.: geringer Verbrauch des teuren Digitonins. Der A.-Ä.-Extrakt des Serums für die Fettsäurebest. ist nach Eindampfen zur Trockne für die Lipoid-P-Best. nach FISKE u. SUBBAROW geeignet. (Nach Hydrolyse Best. als anorgan. P colorimetr. durch Ammoniummolybdat u. Aminonaphthosulfonsäure). (J. biol. Chemistry 101. 685—95. Aug. 1933. New Haven, Yale Univ., Dep. of intern. Med.) OPP.

Rud. Wallner, *Aufgüsse und Abkochungen nach Rapp und Rosenthaler*. Vortrag über die mangelhaften Vorschriften der in Estland noch gültigen Pharmakopoen im Vergleich zu den Anforderungen der modernen galen. Pharmazie (R. RAPP u. L. ROSENTHALER). (Pharmacia 13. 157—66. Aug. 1933.) BERSIN.

Sanford M. Rosenthal und T. F. Probey, *Beziehung des „Arsenoxyd“ gehaltenes zur Toxizität frischer und alter Proben von Arsphenamin (Salvarsan). Neue chemische Reaktionen auf die Arsphenamine*. In Proben von Arsphenamin (Salvarsan) wurde der Geh. an seinem Oxydationsprod., dem 3-Amino-4-oxypheylarsenoxyd („Arsenoxyd“) nach C. 1932. II. 401 u. die Toxizität nach ROTH (Hygienic Lab. Bull. [1924]. Nr. 135) ermittelt. Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß die in einzelnen Proben gesteigerte Toxizität hauptsächlich auf Ggw. von „Arsenoxyd“ zurückzuführen ist: dieses trifft auch auf 3—10 Jahre alte Proben zu, die alle (außer einer) eine annähernd dem Alter proportional erhöhte Toxizität aufwiesen. — Der Geh. an „Arsenoxyd“ sollte 2,5% nicht übersteigen. — Farbbrkk.: 50 mg Neo- (Neosalvarsan; I) oder Sulfarsphenamin (Sulfosalvarsan; II) mit 1 ccm gesätt. Pb-Acetatlg. mischen: beide bleiben farblos u. ungel.; 100 mg der Verbb. mit 0,5 ccm gesätt. Pb-Acetatlg. mischen: I bleibt farblos, II wird tiefrot gel., andere Derivv. ebenfalls tiefrot oder braun. — Zu 50 mg eines Arsphenamins, gel. in 5 ccm W., 1 ccm Na-Wolframatlg. (10%) nach FOLIN-WU mischen, 1 ccm $\frac{2}{3}$ -n. H₂SO₄ zusetzen: mit Arsphenamin gelber Nd., II keine Rk., I in einigen Min. tief blaugrüne Färbung. (Publ. Health Rep. 48. 969—76. 11/8. 1933. U. S. Publ. Health Serv.) DEGNER.

F. E. Willson, *Bestimmung der Taurocholsäure in Gallensalzen*. Das auf der Best. des S nach HOFFMAN u. GORTNER (C. 1923. IV. 907) beruhende Verf. zur Best.

der Taurocholsäure nach KIRK (Proc. Amer. Drug Manufacturers Ass. 1929). in den als „Gallensalze“ im Handel befindlichen Mischungen der Na-Salze dieser u. der Glykocholsäure gibt, scheinbar wegen unzuverlässiger S-Oxydation, schwankende u. zu niedrige Werte. Empfohlen wird folgendes Verf.: 1 g in PARR-S-Bombe (C. 1916. I. 360) mit 1 g KClO₃, 10–15 g NaO₂ u. 0,2 g Benzoesäure, sämtlich S-frei, veraschen, Schmelze in 250 ccm W. w. lösen, mit HCl eben ansäuern, filtrieren, S-Best. im Filtrat als BaSO₄, S-Menge $\times 16,07$ = Taurocholsäuremenge in der Probe. Dauer: 20 Min. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 788–91. Aug. 1933.) DEGNER.

M. Langeron, Précis de microscopie. 5e éd. ref. Paris: Masson et Cie. 1933. (1205 S.) Br.: 86 fr.; cart.: 100 fr.

Fritz Reuter, Lehrbuch der gerichtlichen Medizin. Mit gleichmäßiger Berücks. d. dt. u. österr. Gesetzgeb. u. d. gemeinsamen Entwurfes 1927. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1933. (XIV, 609 S.) gr. 8°. M. 18.—; Lw. M. 20.—.

Victor Schilling, Das Blutbild und seine klinische Verwertung (mit Einschluß der Tropenkrankheiten). Kurzgef. techn., theoret. u. prakt. Anleitg. zur mikroskop. Blutunters. 9. u. 10. stark erw. Aufl. Jena: Fischer 1933. (XII, 468 S.) gr. 8°. M. 22.—; Lw. M. 23.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Hans Trapp, *Die Filtration*. Vf. behandelt verschiedene Probleme der Filtrationstechnik mit Beispielen aus der Praxis: Herst. von H₃PO₄ nach dem Eindickverf., Filtration wertvoller Laugen mit wenig wertlosem Schlamm, Nutschen, Steinfilter verschiedener Porosität, Form u. Anordnung, Sandfilter, Filterpressen, Zellen-, Scheiben-, Trommelfilter, Zentrifugen. (Metallbörse 23. 1037. 19 Seiten bis 1293. 11/10. 1933.) R. K. MÜLLER.

L. Piatti, *Der Azeotropismus in der Technik*. Die techn. Verff. (Entwässern von A., Konz. von Essigsäure), die von dem Azeotropismus Gebrauch machen, werden an Hand der Patent- u. Zeitschriftenliteratur besprochen. (Nitrocellulose 4. 159–61. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

Chemische Fabrik R. Baumheier Akt.-Ges., Zschöllau b. Oschatz, Sa. (Erfinder: Rudolf Kern, Oschatz, Sa.), *Verfahren zur Herstellung von Emulgatoren* entweder durch Vermischen von Alkali- oder Ammoniumcaseinaten mit Harz- bzw. Fettsäureseifen oder durch gleichzeitige Verseifung von Casein u. Harz mit Alkalien, insbesondere NH₃, 1. dad. gek., daß Casein mit Alkali oder NH₃ zum Quellen gebracht u. mit Harz- bzw. Fettsäureseife gemischt u. die erhaltene Mischung bis zur Bldg. einer viscosen spinnfähigen M. verrührt oder verknetet wird. — 2. dad. gek., daß der Emulgator nach dem Verrühren einer Reifezeit von mehreren Stunden unterworfen wird. (D. R. P. 584 949 Kl. 23c vom 7/8. 1930, ausg. 26/9. 1933.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Conrad Schöller, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und hierfür geeigneten Präparaten*, gek. durch die Verwendung von Di- oder Triäthylenglykoläthern aus höhermolekularen aliphat. Alkoholen, z. B. Dodecylalkohol, Oleylalkohol. (D. R. P. 573 048 Kl. 23c vom 3/1. 1932, ausg. 27/3. 1933.) RICHTER.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau, Anhalt, *Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen* wasserunl. Stoffe in W. mittels schutzkolloidartig wirkender, in W. kolloid l. Cellulosederivv., insbesondere Alkylellulose u. bekannter peptisierend wirkender Mittel, 1. dad. gek., daß als weiteres stabilisierend wirkendes Mittel höhere, bei Zimmertemp. feste Alkohole (Cetyl-, Octadecyl-, Myristylalkohol) zugefügt werden. — 2. dad. gek., daß das peptisierend wirkende Mittel in Mengen angewandt wird, die so gering sind, daß sie ohne Verwendung stabilisierender Zusätze eine beständige Dispergierung des W.-unl. Stoffes nicht ermöglichen. (D. R. P. 573 291 Kl. 23c vom 18/4. 1930, ausg. 30/3. 1933.) RICHTER.

Eugen Haber, Berlin-Grunewald, *Vorrichtung zum Trennen der Bestandteile unterschiedlichen spezifischen Gewichtes eines gasförmigen oder flüssigen Gemisches*, bestehend aus einer Leitung, die aus kon. Hülsen derart zusammengesetzt ist, daß jede Hülse über die vorhergehende herübergreift u. daß der Querschnitt der Leitung vom Eintrittsende bis zum Austrittsende abnimmt. (D. R. P. 583 261 Kl. 12e vom 3/12. 1931, ausg. 31/8. 1933.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Röstgasen*. Die Gase passieren zuerst eine elektr. Hochspannungsanlage, so daß sie vom Staub befreit werden. Hierauf wird indirekt bis auf eine unter 100° liegende Temp. gekühlt. Anschließend werden die Gase mit einem Sprühregen von W. behandelt — ein Waschvorgang darf sich hierbei jedoch nicht abspielen. Der entstandene Säurenebel wird sodann in Form von verhältnismäßig starker Säure zusammen mit anderen Verunreinigungen durch eine Hochspannungsanlage zur Abscheidung gebracht. (Hierzu vgl. D. R. P. 514318; C. 1931. I. 1336.) (E. P. 397 851 vom 29/2. 1932, ausg. 28/9. 1933. D. Prior. 1/5. 1931.) DREWS.

Tokyo Kogyo Shikensho, Tokyo (Erfinder: Goro Shima, Tokyo-fu, Chokan Matsuda, Tokyo-fu, und Kanichi Hasumi, Tokyo), *Herstellung von Katalysatoren für Gasreaktionen*. Oxyde oder Carbonate von Zn, Cu, Fe u. dgl. werden in Form von Pulver, feinen Stücken, Blättern usw. in der Wärme (100—105°) mit einer bestimmten Menge Chromsäure oder Chromat durch Besprühen oder Betropfen behandelt. (Japan. P. 101 609 vom 3/8. 1932, ausg. 7/8. 1933.) BUCHERT.

Mitsui Kosan K. K., Tokyo (Erfinder: K. Ikawa, Tokyo), *Herstellung eines Katalysators zur Ammoniaksynthese*. Pyrit wird durch Blasen mit überschüssigem Sauerstoff schnell verbrannt, die entstehenden Gase (CO₂, SO₂) werden entfernt. Dem Pyrit kann noch Eisen oder ein anderes Metall der Eisengruppe zugesetzt werden. (Japan. P. 101 780 vom 8/6. 1932, ausg. 27/1. 1933.) BUCHERT.

III. Elektrotechnik.

H. P. Seelye und **E. W. Spring**, *Geeignete Handelsnormen für Gummisolierungen*. Vff. besprechen die verschiedenen Ursachen des Auftretens von Fehlern bei Gummisolierungen (Oxydation, Angriff durch Ozon, Sonnenlicht, W., Öl u. hohe Temp.) u. empfehlen Prüfung in der O₂-Bombe u. durch einen O₃-Test, wobei die auf 15%₀ Länge gezogene Probe in einer Atmosphäre von 1 Vol. O₃ in 5000 Voll. trockener Luft in 2½ Min. keine Sprünge oder andere Fehler zeigen darf. (Electr. Wld. 102. 364—67. 16/9. 1933. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.) R. K. MÜLLER.

Frederick Harold Baggaley, Clayton, England, *Elektrisch leitende Überzugsmasse*. Lsg. A: 1,35 kg hochviscose Nitrocellulose, 1,1 l Amylacetat, 1,1 l Äthylacetat, 0,56 l Butylalkohol, 4,48 l Bzl. Lsg. B: 2,25 kg Esterharz (hergestellt durch Erhitzen von Harz mit Glycerin), 1,80 kg Dammar (frei von extrahiertem Wachs), 1,1 l Amylacetat, 1,1 l Äthylacetat, 0,56 l Butylalkohol, 4,48 l Bzl. Einer Mischung von 108 l A u. 27 l B werden 18,0 l Eg. u. 67—135 kg Kupferpulver zugegeben. Der Lack wird auf nichtleitende Oberflächen, z. B. Holz mittels Spritzpistole aufgetragen, ferner zum Umkleiden von Röhren u. zum Auskleiden von drahtlosen Stationen benutzt, sowie als Überzug auf Papier zwecks Verwendung als Kondensator angebracht. (E. P. 389 822 vom 21/9. 1931, ausg. 20/4. 1933.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Pungs und Karl Eisenmann, Ludwigshafen a. Rh.), *Elektroisoliermassen*, gek. durch die Verwendung von Gemischen, die Kondensationsprodd. von Harnstoff oder dessen Derivv. mit *Formaldehyd* oder anderen *Aldehyden*, *Celluloseester* oder *-äther*, sowie mit oxydierenden Gasen bei erhöhter Temp. vorbehandelte pflanzliche oder tier. Öle oder Gemische beider u. bzw. oder Öl-Harzlacke, sowie gegebenenfalls Weichmachungsmittel, Harze, Füll- oder Farbstoffe, oder Lösungsmm. oder mehrere dieser Zusätze enthalten. — Die Prodd. haben hohe Elastizität u., als Isolierlacke verwendet, große Haftfestigkeit auf der Unterlage; sie sind widerstandsfähig gegen W., verd. wss. Lsgg. von Säuren, Basen u. Salzen, gegen organ. Lösungsmm., sowie trotz ihres Geh. von an sich öllöslichen Bestandteilen auch gegen h. Öle, z. B. h. Transformatoröl — Beispiel: 66 Gewichtsteile einer 45,6%₀ig. Lsg. eines Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod. in *Isobutylalkohol* werden mit einer Lsg. von 30 Gewichtsteilen *Nitrocellulose*, 22,5 Gewichtsteilen eines 10 Stunden lang bei 140° mit Luft geblasenen *Ricinusoles*, 22,5 Gewichtsteilen *Trikresylphosphat* u. 8 Gewichtsteilen *Cumaronharz* in 350 Teilen einer Mischung aus gleichen Teilen *Glykolmonoäthyläther* u. *Toluol* vermischt. (D. R. P. 583 689 Kl. 21c vom 10/6. 1928, ausg. 7/9. 1933.) HEINRICHS.

Chemieprodukte G. m. b. H., Berlin, *Plastische Bandage für Isolationszwecke*. Zu Schwed. P. 72871; C. 1933. II. 320, ist nachzutragen, daß man als Unterlage für die plast. M. Schnüre aus beliebigem passendem Material, z. B. aus Hanf oder Jute,

verwendet, die in geeigneter Weise mit dem plast. Material gesätt. sind. (Hierzu vgl. E. P. 375433; C. 1932. II. 3807.) (N. P. 51 369 vom 26/1. 1931, ausg. 29/8. 1932. Zus. zu N. P. 47 766; C. 1932. II. 4422.) DREWS.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, *Stromunterbrecherkontakt*. Der Kontaktteil ist durch Zusammenpressen von fein verteilten Partikeln hergestellt. Man verwendet z. B. Graphit, fein verteilte Metalle, wie Ag, oder ein anderes geeignetes Metall, dessen Oxyd ein größeres Leitvermögen besitzt als CuO u. das sich ohne Bindemittel zu einer einheitlichen M. zusammenpressen läßt. Der Kontakt kann auch aus mehreren Lagen bestehen, wobei dann wenigstens eine Lage aus Graphit u. Ag u. eine andere Lage aus Graphit u. Cu besteht. Die kontaktgebende Oberfläche besteht aus einem wenig oxydierenden Metall, z. B. aus Ni. (N. P. 51 537 vom 12/11. 1928, ausg. 3/10. 1932. A. Prior. 30/11. 1927.) DREWS.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, New York, *Röntgenstrahlen-Verstärkungsschirm*. Der Schirm besteht aus einer ein fluoreszierendes Salz, wie *Ca-Wolframat*, enthaltenden aktiven Schicht u. einem Träger, z. B. Papier, der eine kleine Menge MnO₂ enthält. (A. P. 1 925 546 vom 27/10. 1931, ausg. 5/9. 1933.) GROTE.

Manfred von Ardenne, Berlin, *Herstellung besonders aktiver Leuchtschirmsubstanzen für Kathodenstrahlerregung*, 1. dad. gek., daß in einem Vakuum in die Grundsubstanzen vor dem Herst.- oder Glühprozeß Metalle durch Kathodenzerstäubung eingeführt werden. — Dauer u. Intensität der Kathodenzerstäubung wird so dosiert, daß eine Leuchtsubstanz mit hohem Wirkungsgrad u. bestimmter Nachleuchtzeit entsteht. (D. R. P. 584 563 Kl. 57 b vom 23/2. 1933, ausg. 21/9. 1933.) GROTE.

Radio Patents Corp., übert. von: **Alexander Nyman**, New York, *Herstellung elektrischer Kondensatoren*. Das zur Isolierung elektr. Kondensatoren dienende Fasermaterial wird mit Vaseline imprägniert, wobei die Hohlräume der Kondensatorteile ausgefüllt u. letztere gleichzeitig gleichmäßig miteinander verbunden werden. (Can. P. 294 555 vom 23/8. 1926, ausg. 5/11. 1929.) EBEN.

V. Anorganische Industrie.

Pietro Guareschi, *Über die Bleikammerreaktionen und die modernen Intensivsysteme zur Schwefelsäurefabrikation*. Vf. untersucht den Mechanismus der in den verschiedenen Teilen des Bleikammersystems stattfindenden Rkk. unter Verwendung der Literaturangaben. Die Rk.-Geschwindigkeit im Glover ist proportional

dem Partialdruck des SO₂ u. umgekehrt proportional \sqrt{T} , die Rk. ist daher besonders im oberen Teil des Glover wirksam, wo die Gastemp. abnimmt. Für die Rk. in der Bleikammer läßt sich auf theoret. Wege feststellen, daß sie innerhalb gewisser Grenzen vom Partialdruck des SO₂ unabhängig u. demjenigen des SO₃ proportional sein muß, was mit einigen prakt. Erfahrungen in Einklang steht. Die Folgerungen für den Betrieb werden in mehreren Leitsätzen zusammengefaßt. (Ind. chimica 8. 964—73. 1119—27. Sept. 1933. Genua, Univ.) R. K. MÜLLER.

Lucien Mauge, *Fortschritte der Ammoniumsulfatindustrie*. Bericht über neuere Verf. (Ind. chimique 20. 642—43. Sept. 1933.) R. K. MÜLLER.

Ulrich Hofmann und **Walter Lemcke**, *Die aktiven Eigenschaften von Kohlenstoff. Untersuchungen über aktive Kohle*. (Vgl. C. 1933. I. 397. 1265.) Zusammenfassende Darst. (Gasmasken 5. 129—34. Sept. 1933. Berlin, Techn. Hochschule, Anorg. Lab.) R. K. MÜLLER.

Eduard Deisenhammer, *Die Herstellung gasadsorbierender Kohlen durch Wasserdampfaktivierung*. Vf. beschreibt die Vorbereitung des Rohstoffes durch Mahlung, Verarbeitung zu einer plast. M., Pressen u. langsames Verschwelen u. die eigentliche Aktivierung unter Berücksichtigung der Einflüsse von Temp., Wasserdampfkonz., Gasgeschwindigkeit u. Ofenform. Im Drehofen kann die Aktivierung der verschwelten Preßkörper bei ca. 800° in etwa 8—16 Stdn. beendet sein. (Chemiker-Ztg. 57. 781—82. 4/10. 1933. Wien.) R. K. MÜLLER.

Y. H. Li, **T. S. Ma**, **J. Y. Yen** und **S. H. Lei**, *Herstellung und Prüfung von aktiver Kohle mit besonderer Berücksichtigung des Chlorzinkverfahrens*. Das Rohmaterial (Holz oder Rinden) wird in einem Cu-Kessel mit dem ZnCl₂ enthaltenden Imprägnierungsmittel (16 verschiedene Zuss.) gekocht u. in einem besonders beschriebenen Ofen $\frac{1}{2}$ Stde. verkohlt. Zur Prüfung wird die akt. Kohle einem Gemisch von Luft u. Chlor-

pikrin ausgesetzt. Nicht mehr adsorbiertes Chlorpikrin gibt sich durch Blaufärbung einer vorgelegten KJ-Stärkelsg. zu erkennen. Als Maß für die Aktivität der Kohle gilt die Zeit, die — bei gleichbleibendem Unterdruck, also bei gleicher Menge Chlorpikrindampf — vom Beginn der Adsorption bis zum Auftreten der Blaufärbung verstreicht. ZnCl₂-Lsgg. sind allen andern weit überlegen. Vergleiche mit den bekanntesten deutschen akt. Kohlen, die zur Füllung von Gasmasken verwendet werden. Patentverzeichnis. (J. Chin. Chem. Soc. 1. 64—78. Aug. 1933. National Tsing Hua University. [Orig.: engl.])

ECKSTEIN.

Yun Hua Li und Tsu Sheng Ma, *Die entfärbende Wirkung der aktiven Kohle*. Die nach vorst. Ref. hergestellten akt. Kohlen wurden auf ihre Entfärbungskraft von Methylblausgg. u. von salzsaurer Glutaminsäurelsg. geprüft. Zum Vergleich diente MERCK'S „Carbo animalis“. Dabei stellte sich heraus, daß stark entfärbende Wrkg. nicht gleichzeitig hohe Gasadsorptionsfähigkeit bedingt. Als Grund dafür wird die verschiedenartige Struktur der Kohleteilchen angegeben. Die Entfärbungskraft hängt von der Menge der angewandten Kohle ab. Gegenüber den beiden Farblsgg. verhalten sich die einzelnen Kohlesorten verschieden. Die meisten Kohlen zeigen höhere Entfärbungskraft als die MERCK'Sche Tierkohle. (J. Chin. Chem. Soc. 1. 79—91. Aug. 1933. National Tsing Hua University. [Orig.: engl.])

ECKSTEIN.

A. Travers, *Über die Aktivierung der Erden*. Es wird der Mechanismus der Aktivierung von Bleicherden mit Säuren untersucht. Verss. mit Bentonit, französ. Tonen, einer in Pechelbronn zur Ölraffination verwendeten Bleicherde u. Pyrophyllit lassen erkennen, daß die Aktivierung mit verd. Säuren mindestens zum großen Teil auf Freisetzung von SiO₂ beruht, die als SiO₂-Gel wirkt. Als Maß für die Wrkg. wird die Adsorption von Anilin u. Phenol benutzt. Auch von verd. Säuren nicht angreifbare tonige Erden können von stärkerer Säure aktiviert werden. Die von verd. Säure angreifbaren Tone werden zweckmäßig durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten oder Behandlung mit 10%ig. NaOH im Autoklaven (220°) in Permutite umgewandelt, die sodann mit verd., z. B. n. Säure aktiviert werden. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 793—96. Juni 1933.)

R. K. MÜLLER.

V. Charrin, *Der Diatomit. Seine Rolle in der chemischen Industrie*. Vork., Eig., Anwendungen, insbesondere in der Filtration. (Ind. chimique 20. 648—49. Sept. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Ken-ichi Yamamoto, *Physikalisch-chemische Eigenschaften von japanischem Säureton*. VII. Löslichkeit des japanischen Säuretones in alkalischen Lösungen und Hauptbestandteile von Säureton. 2. (VII. 1. vgl. C. 1933. II. 921.) Vf. untersucht die Löslichkeit einiger japan. Säuretone in Na₂CO₃- u. NaOH-Lsgg. verschiedener Konz. u. ermittelt den Geh. an „l. SiO₂“. Die Verss. ergeben, daß SiO₂ in den Säuretonen teils amorph, teils in Form von kristallinem Al-Silicat enthalten ist. Der Geh. an „l. SiO₂“ ist in allen Fällen größer als bei kaolin. Tonen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 460 B—66 B. Aug. 1933. Waseda Univ., Abt. f. angew. Chemie [Orig. engl.])

R. K. MÜLLER.

Canadian Industries, Ltd., Montreal, übert. von: **Grasselli Chemical Co.**, Cleveland, übert. von: **Henry Howard**, Newport, *Gewinnung von Natriumthiosulfat*. SO₂ enthaltende Brennergase sowie eine Na₂S enthaltende Lsg. werden in ein auf ca. 60° gehaltenes, Na₂SO₃ enthaltendes wss. Rk.-Gemisch unter solchen Bedingungen eingeführt, daß weder H₂S noch elementarer S in nennenswerten Mengen frei werden. (Can. P. 305 656 vom 24/1. 1930, ausg. 11/11. 1930.)

DREWS.

General Salt Co., Los Angeles, Calif., übert. von: **Frederick G. Cottrell**, Washington, D. C., *Gewinnung von Brom und Jod aus verd. Br- u. Jodsalslsgg.* durch Überleiten derselben über feste Stoffe, die sich mit den Salzen umsetzen u. dabei das Br oder Jod festhalten. Solch ein fester Stoff ist z. B. AgCl, das event. auf Träger-substanzen aufgebracht ist. Das gebildete Br- oder Jodsilber wird nachher zers., z. B. durch Red. mit H₂, wobei das Silber als Metall u. daneben die Halogene in Form von Halogenwasserstoff frei werden. Bei Behandlung mit Cl₂ wird AgCl unter Freimachen von Br u. Jod zurückgebildet. An Stelle von AgCl können auch Quecksilberchlorid, Kupferoxyd oder Kupferoxychlorid verwendet werden. (Zeichnung.) (A. P. 1 921 564 vom 15/7. 1931, ausg. 8/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

W. K. Nisowkin, U. S. S. R., *Ausscheidung von Jod aus den Lösungen der Jodide*. Die Lsgg. werden durch ein Filter filtriert, das unl. Salze des Ag oder Pb enthält. (Russ. P. 28 900 vom 4/1. 1930, ausg. 31/1. 1933.)

RICHTER.

Patentverwertungs A. G. „Alpina“, Soc. An. pour l'Exploitation de Brevets „Alpina“, Patents Exploitation Cy. Ltd., Basel, *Reinigung von Stickstoff-Wasserstoffgemischen für die Ammoniaksynthese*, dad. gek., daß das Gasgemisch über ein von dem Katalysator verschiedenes Alkali- oder Erdalkalimetall bei Anwendung von Temp. zwischen 200 u. 500°, also unter Bedingungen geleitet wird, unter denen das Metall als schlechter Katalysator wirkt. (D. R. P. 583 559 Kl. 12 k vom 11/8. 1927, ausg. 5/9. 1933.) MAAS.

Harry Pauling, Deutschland, *Herstellung von Ammoniumsalzen*. In mehrere Teilströme unterteilte Säure oder Säuren, wie HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl u. in mehrere Teilströme unterteiltes NH₃-Gas werden verschiedenen Böden einer Gegenstromkolonne zugeführt; vor ihrer Vermischung in der Kolonne werden die Säureanteile durch Rk. mit NH₃-haltigem Brüden, der aus dem unteren, mit örtlich überschüssigem NH₃ im Betrag von 5—20% des Gesamt-NH₃ betriebenen Teils der Gegenstromkolonne entnommen ist, auf Temp. unterhalb ihres Kp. erhitzt. Einzelne oder in beliebiger Kombination anzuwendende Zusatzmaßnahmen sind: Vermeidung von Verkrustungen durch Zusatz eines Brüdenanteils zum NH₃; Einführung der flüchtigeren Säure unterhalb der weniger flüchtigen; Rücklaufrektifikation der abziehenden Brüden; Vorwärmung der Säuren durch indirekte Berührung mit abziehenden Brüden; Erzielung ohne mechan. Rührung neutralisierbarer Salzlauge durch Bemessung der Säurekonz.; Nachtrocknung der erstarrten Salzlauge durch Brüdenwärme; Rückführung von Salzlauge aus mittleren Kolonnenböden zur Austrittsstelle der Brüden. Dem unteren Abschnitt der Gegenstromkolonne wird NH₃ durch eine mit Rühr- u. Austragflügeln für die zähe Salzlauge versehene, unter der mechan. Wrkg. des NH₃ oder mittels besonderer Antriebsvorrichtungen sich drehende Glocke zugeführt. (F. P. 751 128 vom 20/2. 1933, ausg. 28/8. 1933. D. Prior. 21/3. 1932 u. 19/1. 1933.) MAAS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich August Henglein, Köln-Deutz, und Friedrich Wilhelm Stauf, Leverkusen-Wiesdorf), *Herstellung von Phosphorsäure-Salzsäuregemischen in Lsgg.*, dad. gek., daß PCI₅ in gepreßter Form zur Auflösung gebracht wird. (D. R. P. 583 395 Kl. 12i vom 24/2. 1932, ausg. 2/9. 1933.) DREWS.

Walter Schopper, Hamburg, *Gewinnung von reinem Arsentrioxyd* aus Flugstaub, der neben As₂O₃ auch Sb₂O₃ enthält, durch Extraktion mit W., verd. H₂SO₄ oder verd. Alkalilauge, z. B. 0,2%ig. NaOH, im Autoklaven bei Temp. oberhalb 100°, z. B. bei 150°. Nach einigen Std. wird die Lsg. durch eine Filterpresse gedrückt. Beim Abkühlen kristallisiert As₂O₃ in 99,5% Reinheit aus. (A. P. 1 921 706 vom 12/11. 1930, ausg. 8/8. 1933. D. Prior. 26/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

Darco Corp., Wilmington, übert. von: Raymond G. Davis und Marshall T. Sanders, Wilmington, *Aktivieren von fein gemahlener kohlenstoffhaltigen Materialien*. Man läßt das Rohmaterial in verzögertem Gegenstrom durch aktivierend wirkendes Gas fallen. Die Zufuhr des Rohmaterials sowie der Auftrieb des Gases werden so geregelt, daß die größeren Teilchen des Rohmaterials durch den Gasstrom hindurchfallen u. dabei aktiviert werden, während die feineren Teilchen mit den bei der Aktivierung gebildeten Gasen fortgeführt u. später für sich aktiviert werden. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (A. P. 1 923 918 vom 5/4. 1930, ausg. 22/8. 1933.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstoftkieselskab, Norwegen (Erfinder: Henry Johnsen), *Gewinnung von Alkalinitrat* durch Umsetzung von Ca(NO₃)₂ u. CaCl₂ mit basenaustauschenden Stoffen gemäß dem Verf. des Hauptpatents, wobei die Lsgg. von Alkalichlorid u. Calciumnitrat abwechselnd durch die basenaustauschende Substanz geleitet werden, während dazwischen jedesmal ein Strom von reinem W. durchgeleitet wird, damit die Nitratlsg. nicht mit der Chloridlsg. zusammenkommt. (F. P. 42 410 vom 7/10. 1932, ausg. 19/7. 1933. Norw. 23/12. 1931 u. 23/2. 1932. Zus. zu F. P. 738 253; G. 1933. I. 2294.) M. F. MÜLLER.

Eugene P. Schoch, Austin, *Entfernen von Natriumchlorid aus Polyhalit*. Der Polyhalit wird mit einer konz. Lsg. von MgSO₄ ausgelaugt. (A. P. 1 924 519 vom 3/9. 1930, ausg. 29/8. 1933.) DREWS.

Magnesium Development Corp., Delaware, übert. von: Robert Suchy, Karl Staib und Wilhelm Moschel, Bitterfeld, *Gewinnung von wasserfreien, nicht flüchtigen Chloriden*. Ein brikkettiertes Gemisch des oxyd. Ausgangsmaterials mit Kohle, das eine zum Ausgleich der Vol.-Vergrößerung ausreichende Porosität aufweist, wird unterhalb des F. des zu gewinnenden Chlorides mit einem h. gasförmigen Chlorierungsmittel

behandelt. Das erhaltene Zwischenprod. wird sodann durch die kombinierte Einw. der Rk.-Wärme sowie der fühlbaren Hitze des Chlorierungsmittels geschm. u. anschließend durch Durchleiten durch eine erhitzte porige M. im Gegenstrom zu einem aufsteigenden Strom des Chlorierungsmittels weiter chloriert. — Im Beispielspiel wird die Chlorierung eines Gemisches von Magnesit u. Magnesia mit Torf u. Holzkohle beschrieben. Als porige M. wird Koks erwähnt. (A. P. 1 923 594 vom 23/4. 1929, ausg. 22/8. 1933. D. Prior. 24/4. 1928.) DREWS.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **John C. Michalek**, Niagara Falls, *Gewinnung von Chromchlorid*. Ein Gemisch von Chromo- u. Ferrochlorid wird in Ggw. von W. mit Luft oxydiert, wobei das Salzgemisch in Lsg. geht u. die Oxydation des Chromochlorids zu bas. Chromichlorid erfolgt. Das FeCl₂ wird durch Kühlen abgetrennt, während die zurückbleibende Lsg. mit Salzsäure behandelt u. anschließend das Chromichlorid durch Krystallisation gewonnen wird. (A. P. 1 924 129 vom 30/3. 1929, ausg. 29/8. 1933.) DREWS.

Spolek pro Chemickou a Hutni Výrobu, Aussig, *Titandioxyd*. Ti-Chlorid-u. W.-Dampf werden gesondert in den auf Spalttemp. erhitzten Rk.-Raum (300—400°) geleitet. (Tschechosl. P. 43 416 vom 9/7. 1930, ausg. 25/4. 1933.) SCHÖNFELD.

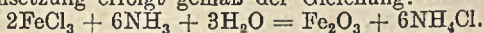
Joseph Blumenfeld, London, *Gewinnung von Titanoxyd oder -hydroxyd*. Eine hydrolyisierbare Titansalzlsg. wird bei erhöhter Temp. mit einem Verd.-Mittel derart zusammengebracht, daß die Fl. zuerst trübe wird u. erst danach den Nd. abscheidet. (Hierzu vgl. E. P. 310949; C. 1931. I. 667.) (Can. P. 304 089 vom 10/12. 1928, ausg. 16/9. 1930.) DREWS.

Herbert L. Rhodes, Oakland, *Krystallinisches Titandioxyd*. Das für die Fällung erforderliche, als Krystallkeim dienende Ausgangsprod. erhält man durch Erhitzen einer Mischung von reinem TiO₂ u. sulfatfreiem NaOH auf Temp. von ca. 700°. Nachdem diese Temp. ca. 1 Stde. aufrecht erhalten ist, läßt man abkühlen u. neutralisiert unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 10⁰/₁₀ig. HCl. Dieses Gemisch wird sodann in die das Ti-Sulfat enthaltende Lsg. gebracht. Man kocht die Lsg. hierauf 5 Stdn. Die bei diesem Verf. entstandenen rutilartigen Krystalle weisen eine um 50% höhere Deckkraft auf, als das nach den üblichen Methoden gewonnene krystall. TiO₂. (A. P. 1 922 328 vom 23/12. 1931, ausg. 15/8. 1933.) DREWS.

Enterprise Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Dana W. Bowers**, Philadelphia, *Verarbeiten von schwefelhaltigen Erzen*. Die Ausgangsmaterialien werden in Ggw. von O₂ geröstet. Die h. Röstprodd. werden abgekühlt u. mit einer wss., sulfithaltigen Lsg. behandelt. Diese Lsg. zirkuliert durch das System. Der im Erz enthaltene S wird auf diese Weise in Salz übergeführt. Zur Herst. von Bleiglätte verarbeitet man z. B. S enthaltendes Pb-Erz, kühlt u. wäscht die Röstprodd. mit einer angesäuerten, Sulfitradikale enthaltenden wss. Lsg. Diese Lsg. zirkuliert u. dient zur Anfangswaschung der Röstprodd. Die Endwaschung erfolgt mit einer nahe am Kp. gehaltenen Alkalihydroxydsg., wobei Bleiglätte ausgefällt wird. (A. P. 1 918 178 vom 14/1. 1932, ausg. 11/7. 1933.) DREWS.

Comstock & Wescott, Inc., Boston, *Aufarbeitung von Eisen und Schwefel enthaltenden Rohstoffen, insbesondere Pyriten durch Chlorierung*. Zu E. P. 321911; C. 1930. I. 1517 ist nachzutragen, daß die Chlorierung bei gerade zur Abtreibung des S als Dampf erforderlichen, unterhalb des Kp. von S liegenden Temp. durchgeführt wird. Die Chlorierung erfolgt mit einem Cl-N₂-Gemisch, das man durch Verbrennung des gebildeten FeCl₃ mit Luft erhalten hat. (D. R. P. 588 049 Kl. 12i vom 20/5. 1928, ausg. 28/8. 1933. A. Prior. 16/2. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Dohse**, Heidelberg), *Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem Eisen-3-oxyd*, dad. gek., daß FeCl₃ in A. mit NH₃ bei Anwesenheit geringer Mengen W. umgesetzt, der Nd. nach Wiedergewinnung des A. vom NH₄Cl befreit u. gegebenenfalls getrocknet wird. Beispielsweise wird wasserfreies FeCl₃ in hochprozentigem A. u. wasserfreies NH₃ verwendet. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Gleichung:



(D. R. P. 584 646 Kl. 22f vom 12/12. 1931, ausg. 22/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

Vereinigte Stahlwerke A.-G., Düsseldorf (Erfinder: **Leopold Brandt**, Dortmund), *Herstellung von reinem, zur Verwendung als Titermaterial geeignetem Eisenoxyd* aus Fe-Carbonyl, 1. dad. gek., daß aus dem Carbonyl durch therm. Zers. in bekannter Weise zunächst metall. Fe erhalten wird, welches nach Lsg. in Säuren auf dem Wege über das Nitrat oder über das Oxalat in bekannter Weise in Oxyd übergeführt wird. —

2. dad. gek., daß ein Teil des Fe-Carbonyls selbst die Wärme zur therm. Zers. des übrigen liefert, indem fl. Carbonyl in flachen, schalenförmigen Gefäßen angezündet wird, worauf die nach der Verbrennung verbleibende, aus Fe-Oxyden u. metall. Fe bestehende M. nach Lsg. in HCl zweckmäßig auf dem Wege über das Nitrat ebenfalls in Fe-Oxyd übergeführt wird. — 3. dad. gek., daß die in die Luft gewirbelten, verhältnismäßig geringen Oxydmengen abgesaugt, aufgefangen u. der in Säure gel. Hauptmenge zugesetzt werden. (D. R. P. 581 657 Kl. 12n vom 28/10. 1928, ausg. 31/7. 1933.)

DREWS.

Robert Winzer, Deutschland, *Herstellung von reinem und beständigem Silberpermanganat*. Zu genügend verd. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalipermanganaten u. Ag-Salzen fügt man während der Rk. eine mit den Komponenten der Lsg. nicht reagierende Säure, z. B. HNO₃, hinzu. — Beispiel: Zu einer Lsg. von 1610 g KMnO₄ in 45 l W. fügt man 5 g konz. HNO₃ hinzu. Alsdann wird die Lsg. auf 75° erwärmt. Zur gleichen Zeit stellt man eine Lsg. von 1700 g Ag-Nitrat in 5 l W. her, die gleichfalls auf 75° erwärmt wird. Beide Lsgg. werden unter lebhaftem Rühren vermischt. Während des langsamen Abkühlens scheidet sich das Ag-Permanganat in großen Krystallen ab, die nach dem Abtrennen im Vakuum getrocknet werden. Als weitere geeignete Säure wird die Übermangansäure angegeben. (F. P. 750 280 vom 7/2. 1933, ausg. 8/8. 1933. D. Prior. 20/1. 1933.)

DREWS.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

Krosta und Pfeiffer, *Phonolith als Emailrohstoff*. Phonolith eignet sich gut für Braunemails. Trotzdem Phonolith grobkörniger war, ließ sich der Emailversatz ebenso leicht schmelzen wie mit feinkörnigem Feldspat. (Glashütte 63. 606. 4/9. 1933.)

LÖFFLER.

Vielhaber, *Über säurefeste Emails*. Säurefest ist ein Email der Zus. 60 SiO₂, 12 Na₂O, 28 PbO. Boraxreiche Sätze sind im allgemeinen nicht gut säurebeständig, müssen aber, da sie nicht stehen, d. h. beim Mahlen nur wenig hydrolysieren, aufgedudert werden. (Emailwaren-Ind. 10. 311—12. 1933.)

LÖFFLER.

Vielhaber, *Untersuchung der Mühlenzusätze in gebrannten Emails durch Röntgenstrahlen*. Quarz, Feldspat u. Ton, zur Mühle zugesetzt u. aufgebrannt, ließen sich röntgenographisch nicht mehr nachweisen, dagegen traten unbekannte Linien auf. (Emailwaren-Ind. 10. 312. 1933.)

LÖFFLER.

A. I. Andrews, G. L. Clark und H. W. Alexander, *Die Bestimmung trübender kristallisierter Verbindungen in Email durch Röntgenstrahlen*. Nach dem Einschmelzen in Email erschienen SnO₂ als SnO₂, Sb₂O₃ u. NaSbO₃ als Sb₂O₅, ZrO₂ u. TiO₂ als bisher unbekannte Verbindungen, ZnS als ZnS in Begleitung einer weiteren nicht identifizierten Verb., NaF, Na₂SiF₆ u. Na₃AlF₆ als NaF, CaF₂ als CaF₂, Ca₃(PO₄)₂ als Ca₃(PO₄)₂, As₂O₃ als nicht identifizierte Verb. Die gleichzeitige Anwesenheit von SnO₂ u. CaF₂ sowie SnO₂ u. Na₃AlF₆ ließ die Fluoride verschwinden. Das gleiche trat ein bei Anwesenheit von Sb₂O₃ + CaF₂ + Na₃AlF₆, Sb₂O₃ + CaF₂, Sb₂O₃ + Na₃AlF₆, NaSbO₃ + CaF₂ + Na₃AlF₆, NaSbO₃ + CaF₂, NaSbO₃ + Na₃AlF₆, ZnS + CaF₂ + Na₃AlF₆, ZnS + CaF₂, ZnS + Na₃AlF₆, Ca₃(PO₄)₂ + CaF₂ + Na₃AlF₆, Ca₃(PO₄)₂ + CaF₂, Ca₃(PO₄)₂ + Na₃AlF₆ sowie bei den Kombinationen mit As₂O₃ u. TiO₂. SnO₂ + CaF₂ + Na₃AlF₆ ergab die Anwesenheit von SnO₂, CaF₂ u. NaF. Die nicht identifizierten Verbb. von ZrO₂ u. TiO₂ traten gegenüber den trübenden Fluoriden stark in den Hintergrund. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 385—92. Aug. 1933.)

LÖFFLER.

J. H. Partridge, *Eine Übersicht über das Problem der Glaswannensteine*. Ausführliche Monographie über Wannensteine. Behandelt werden: Rohmaterialien, Herst.-Methoden, Brennverf., Fehler des fertigen Prod., Prüfmethode mit neuen Vorschlägen des Vf. Am Schluß umfassende Literaturzusammenstellung. (J. Soc. Glass Technol. 17. Trans. 169—38. Juni 1933.)

RÖLL.

Eric Preston und W. E. S. Turner, *Eine Untersuchung über die Verflüchtigung von Kaliumoxyd-Kieselsäuregläsern*. (Vgl. Na₂O-SiO₂-Gläser C. 1933. I. 284.) In dem untersuchten Konz.- u. Temp.-Bereich verflüchtigt sich nur K₂O, kein SiO₂. Die extremen Zuss. der Gläser sind 10,12 u. 49,32% K₂O, meist wird bei 1400° gearbeitet (1200—1450°). Der zeitliche Verlauf ist wie bei dem System Na₂O-SiO₂ durch die Formel $\log(A - 2x)/A = -k \cdot t$ wiederzugeben. Wieder gibt log (anfänglicher Verlust bei 1400°) gegen 1/T gerade Linien. — Trägt man den Gesamtverlust an K₂O pro qcm Oberfläche als Funktion des Prozentgeh. auf, so ergeben sich Kurven, die einen fast

linearen Abschnitt haben; diese geraden Linien schneiden sich bei der Zus. $K_2O \cdot 4 SiO_2$ (28,2% K_2O), d. h. der Verlust an Verflüchtigtem ist proportional dem K_2O -Geh., der über die Zus. des Quadrupelsilicats hinausgeht; dieses ist in der Schmelze (teilweise dissoziiert) vorhanden, während in dem System Na_2O-SiO_2 das Disilicat die gleiche Rolle spielt. Die Existenz von $K_2O \cdot 4 SiO_2$ ergibt sich ebenfalls, wenn man die k -Werte der eingangs gebrachten Formel in Funktion des Proz.-Geh. an K_2O aufträgt. PbO ist in Verb. mit SiO_2 ca. 66-mal so flüchtig als Na_2O , 36-mal so flüchtig als K_2O . Bis 35% K_2O ist die Verflüchtigung bei 1400° etwa 4-mal so groß als bei 1300°, von 40% K_2O an nur ca. 2-mal so groß. Das weist auf das Vorhandensein auch von $K_2O \cdot 2 SiO_2$ in der Schmelze hin; das K_2O-SiO_2 -Diagramm wird eingehend diskutiert. — Der anfängliche Verlust scheint auch bei K_2O dem Dampfdruck proportional zu sein. Über Zusammenhänge zwischen Flüchtigkeit, Viscosität u. elektr. Widerstand läßt sich noch nichts aussagen. — Für Gläser mit 49,3 u. 43,5% K_2O wird der Dampfdruck des K_2O bei 1150—1300° dynam. im N_2 -Strom mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit bestimmt (0,90 bzw. 0,30 mm bei 1150°, 3,10 bzw. 1,82 mm bei 1300°). Die Verdampfungswärme von K_2O ist —38 kcal aus dem Anfangsverlust, —37 kcal aus den dynam. bestimmten Dampfdrucken der beiden K_2O -reichsten Gläser; für Na_2O waren —38 kcal gefunden; für die Gläser mit kleinerem K_2O -Geh. findet man etwas größere Werte (—45 kcal). (J. Soc. Glass Technol. 17. Trans. 122—44. Juni 1933. Sheffield, Univ., Dptmt. of Glass-Technol.)

W. A. ROTH.

J. Max Mühlig, *Bemerkungen über die Anfänge der Entwicklung des Fourcault-Verfahrens. Die Entwicklung in Belgien.* Vf. schildert die Inbetriebnahme der kurz nach ihrer Eröffnung durch den Kriegsausbruch stillgelegten Fabrik FOURCAULTS in Dampremy unter der deutschen Besetzung. (J. Soc. Glass Technol. 17. Trans. 145 bis 148. Juni 1933. Teplitz-Schönau.)

RÖLL.

Peter P. Budnikoff, *Anhydritzement, seine Herstellung und Eigenschaften.* I. Bei 400—750° totgebrannter Gips hydratisiert sich zu langsam u. kann deshalb als Bindemittel keine Verwendung finden. Bei Anwendung von $NaHSO_4$ u. $CuSO_4$ als Katalysatoren erhält man Bindemittel, deren Zug- u. Druckfestigkeiten denen der handelsüblichen Portlandzemente entsprechen. Der Anhydritzement ist volumenbeständig, schon nach 8 Stdn. zeigt er eine Zugfestigkeit von 25 kg/qcm, die auf 14,9 kg nach 12 Stdn. absinkt u. dann erst wieder ansteigt, wohl infolge davon, daß sich zunächst ein komplexes instabiles Hydrat bildet, das eine bestimmte primäre Festigkeit des Zements erzeugt. Geh. an freiem CaO setzt die Festigkeit herab; er soll oxydierend gebrannt werden. — Bei Verwendung von $CuSO_4$ als Katalysator werden keine „Blüten“ beobachtet. — Wiedergemahlener Anhydritzement erhärtet wieder, die Festigkeit sinkt aber dabei um 15—20%. Als Ausgangsmaterial diente natürliches Dihydrat mit 32,7% CaO , 46,3% SO_3 , 20,6% H_2O , 0,3% Unlösliches. Als Katalysator wurden 0,6% $NaHSO_4$ + 0,8% $CuSO_4$ eingeführt. Gebrannt wurde 2 Stdn. lang bei 700°, der bei 400° erhaltene Anhydrit ist nicht genügend gebrannt, wie man aus der kurzen Bindezeit von 30 Min. gegenüber 2 Stdn. erkennt. Der Anhydrit läßt sich sehr viel leichter mahlen als Portlandzementklinker. Wegen des hohen Preises wurde später der Katalysator $CuSO_4$ durch $FeSO_4$ ersetzt, wodurch der abgebundene Zement hellgelb wird. (Chemiker-Ztg. 57. 801—03. 11/10. 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

O. Goffin und G. Mußnug, *Beitrag zur Frage der Quellung und Schwindung der Zemente.* Da die hydraul. Erhärtung eine Oberflächenrk. ist, findet man bei verschiedener Mahlfeinheit u. chem. Zus. Abweichungen im Quellungs- u. Schwindmaß. Bei W.-Lagerung nimmt bei steigendem Geh. an freiem CaO die Quellung zu, bei Luftlagerung nimmt die Schwindung infolge Treibens aber ab. $CaCl_2$ -Zusatz verändert bei W.-Lagerung die Quellung kaum, bei Luftlagerung erreicht die Schwindung aber bei $CaCl_2$ -Zusatz beträchtliche Werte. Bei einem Silicatmodul des Zements von 1,9 ist die Schwindung nur ca. $\frac{1}{3}$ so groß wie bei 1,5 u. 2,7. Bei hoher Mahlfeinheit (1% Rückstand auf dem 4900-Maschensieb) ist die Schwindung ca. 30% größer als bei 4% Rückstand auf demselben Sieb. Gips bewirkt bei einem Zusatz von über 4% Zunahme der Quellung u. geringe Abnahme der Schwindung. (Zement 22. 549—56. 5/10. 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

J. A. Kirejenko, *Neues über die Betontechnologie.* Bemerkungen über das Verarbeiten von Beton u. Mörteln bei Frost. (Zement 22. 556—59. 571—72. 12/10. 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

Georg Saenger, *Mit Schwefel getränkter Zementmörtel.* Zur Erhöhung der Festigkeit u. chem. Widerstandsfähigkeit wird Beton mit elementarem S bei ca. 160° getränkt.

So beträgt z. B. bei erdfeucht angemachten Mörteln der Mischung 1 : 8 die Festigkeit der imprägnierten Proben das 4—5-fache gegenüber nicht imprägnierten Vergleichsproben. Die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung wird durch die S-Imprägnierung wesentlich erhöht, besonders bei mageren Mörtelmischungen. Mit S getränkter Mörtel aus Hochofenzement zeigt im Gegensatz zu den Mörteln aus Portlandzement Verb.-Bldg. mit dem S, der eine Abnahme der Festigkeit der imprägnierten Mörtel sowie die Bldg. zahlreicher Netzrisse folgt. Bei W.-Lagerung nimmt die Mörtelfestigkeit im Verlauf von 2 Jahren stetig ab u. nähert sich der Festigkeit der nicht imprägnierten Proben. Ferner wurde der Festigkeitsverlauf bei Lagerung in 15%ig. MgSO₄-Lsg., in 5%ig. H₂SO₄, 2,5%ig. HNO₃ u. in Rüböl geprüft. Die Imprägnierung mit S verzögert in den meisten Fällen den Angriff chem. Agenzien. (Zement 22. 537—41. 566—70. 12/10. 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

L. L. Bateman, *Calciumchlorid als Binder für Sand- und Kieswege*. Zur „Stabilisierung“ der tonigen u. lehmhaltigen, als Bindemittel für den Sand u. Kies wirkenden Erde wird Tränkung mit CaCl₂ empfohlen. 2 tons für 1 engl. Meile werden für die Staubbinding als hinreichend erachtet. (Amer. City 48. Nr. 9. 41—44. Sept. 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

Chr. Heuer, *Straßenklinker*. Die meist gebrauchten Klinkertone werden angegeben u. die maschinellen Einrichtungen der Straßenklinkerfabrikation werden beschrieben. (Tonind.-Ztg. 57. 844—45. 869—71. 895—97. 21/9. 1933. Minden, Westfalen.)

SCHUSTERIUS.

AC Spark Plug Comp., Flint, Mich., V. St. A. (Erfinder: **Hans Navratil**, Berlin-Charlottenburg, und **A. H. Fessler**, Flint, Mich., V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Ausgangsstoffen für keramische Massen* durch Schmelzen von tonerreicheren u. kieselsäurehaltigen Gemengen, dad. gek., daß den Gemengen Li oder Li-Verbb., gegebenenfalls zusammen mit anderen Flußmitteln, zugesetzt werden. Zweckmäßig wird dabei das molekulare Verhältnis von Tonerde zu SiO₂ größer als 3 : 2 bemessen. Die Schmelze wird rasch abgekühlt, um die Größe der Krystalle zu verringern. Die fertigen Erzeugnisse haben bedeutende mechan. Festigkeit, hohe Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, niedrigen Ausdehnungskoeff., hohe Wärmeleitfähigkeit, niedrige spezif. Wärme u. hohe dielektr. Eig. u. sind daher u. a. für die Herst. der Isolatoren für Funkenzünder, Pyrometerrohre, elektr. Hochspannungsisolatoren, chem. Retorten u. Ofenbekleidungen geeignet. (D. R. P. 583 003 Kl. 80 b vom 28/7. 1929, ausg. 1/9. 1933. A. Prior. 10/10. 1928.)

HEINRICHS.

Deutsche Ton- und Steinzeugwerke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, *Auch bei hohen Temperaturen stand- und durchbiegefesten keramischer Körper und Verfahren zu seiner Herstellung* mit einem inneren Versteifungsgerüst, dad. gek., daß dieses Gerüst aus einem nichtmetall. Werkstoff besteht, der andere stoffliche Zus. u. bei hohen Temp. bessere mechan. Festigkeitseigg. als die Grundmasse hat u. von ihr allseitig umschlossen wird. Die Herst. solcher Körper geschieht z. B. in der Weise, daß Hohlräume in dem aus geringwertiger M., z. B. Schamotte, bestehenden Grundkörper, die zweckmäßig miteinander in Verb. stehen, mit dem keram. Werkstoff von günstigeren mechan. Festigkeitseigg., z. B. Siliciumcarbid, ausgefüllt werden. Die Körper sollen bei hohen Temp. besonders widerstandsfähig gegen Druck- u. Biegebeanspruchungen sein, u. sie sollen höhere mechan. Festigkeitseigg. besitzen als in der üblichen Weise aus Schamotte hergestellte Gegenstände. (D. R. P. 583 195 Kl. 80 b vom 23/4. 1930, ausg. 31/8. 1933.)

HEINRICHS.

Allen-Sherman-Hoff Comp., Philadelphia, übert. von: **Frank B. Allen**, Lower Marion Township, Penns., V. St. A., *Behandlung von Feuerungsrückständen*. Die geschmolzene Schlacke enthaltenden Rückstände werden in gewissen Zeitabständen in geschlossenem Strom zum Abfließen gebracht. Es wird dann gegen den abfließenden Schlackenstrom ein Fl.-Strahl unter Druck gerichtet, der die Schmelze zerteilt. Ein zweiter Druckstrahl wirft die schon aufgeteilte M. gegen eine Prallfläche. Die so zerteilte abgekühlte Schlacke fällt dann in einen Fl.-Strom, der sie abführt. (A. P. 1 916 402 vom 17/9. 1927, ausg. 4/7. 1933.)

HEINRICHS.

Paul Ohrt, Düsseldorf, *Verfahren zum Herstellen poröser Schlacke*, bei dem fortbewegliche Behälter der Reihe nach mit abgeteilten Mengen der Schmelze beschickt u. mit W. zwecks Aufblähens der Schmelze in Berührung gebracht werden, dad. gek., daß die Behälter einer zwangsläufig fortbewegten Reihe nur mit je einer abgeteilten Schlackenmenge u. vorher mit der zum Aufblähen der Schlacke ungefähre ausreichenden

Wassermenge beschickt werden. — Durch die Verdampfung des W. wird die Schaum-
schlacke in den Einzelbehältern erzeugt; durch den Zusatz des W. in abgemessener
Menge wird erreicht, daß sich der Grad der Porigkeit der Schlacke regeln läßt u. daß
sich eine trockene Schlacke ergibt. (D. R. P. 582 500 Kl. 80b vom 20/7. 1927, ausg.
16/8. 1933.) HEINRICHS.

Akt.-Ges. für Internationale Patentverwertung, Schweiz, Kunststeinverkleidung.
Die in k. Zustände aufzubringende Verkleidung wird aus drei Lagen zusammengesetzt:
Die untere Lage besteht aus Quarz, Sorelzement, Magnesiumsulfat oder Magnesium-
chlorür u. einem Zusatz von Harz, Nitrocellulose u. Weichmachungsmitteln. Die
zweite Schicht besteht im wesentlichen aus Nitrocellulose, wobei deren Haftvermögen
durch einen entsprechend großen Zusatz von Harz geregelt werden kann. Die dritte,
nach Trocknen der zweiten aufzubringende Lage besteht aus farblosem u. sehr hart
werdendem Celluloseacetat. Der Widerstand der Verkleidung gegen alle äußeren Ein-
flüsse, insbesondere Witterungseinflüsse, Angriffe von Säuren u. Alkohol, beruht vor
allem auf der Wrkg. der Celluloseacetatschicht. (F. P. 749 077 vom 14/1. 1933, ausg.
18/7. 1933. Schwz. Prior. 17/12. 1933.) HEINRICHS.

[russ.] Nikolai Andrejewitsch Popow, Produktionsfaktoren für die Dauerhaftigkeit von
Leichtbetonen. Moskau-Leningrad: Gosstroisdat 1933. (104 S.) Rbl. 1.75.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**Gabriel Bertrand und L. Silberstein, Über die Gegenwart mineralischen Schwefels
in pflügbarem Boden.** (Vgl. C. 1933. II. 1742.) (Ann. Inst. Pasteur 49. 495—99.
1932.) LINSER.

A. Wieler, Über akute und chronische Rauchschäden. Akute Schäden können
auch durch sehr starke Verdd. der schwefligen Säure hervorgerufen werden u. kommen
dadurch zustande, daß die Gewebe durch die eingedrungene Säure zerstört werden.
Nebenher gehen Verfärbung der Protoplasten u. später als postmortale Erscheinungen
rote u. rotbraune Verfärbungen, die an Veränderungen gebunden sind, die der Gerb-
stoff unter der Einw. von Licht u. Sauerstoff erfährt. Die nichtakuten Schäden stehen
im Gegensatz zu den akuten im Zusammenhang mit der Assimilation, indem die
Assimilationsfähigkeit durch die Einw. der schwefligen Säure herabgesetzt wird. Die
Vergilbung der Nadeln der Fichte ist wahrscheinlich auch ein solcher chron. Säure-
schaden. In den von v. SCHROEDER u. REUSS [1883] beschriebenen Fällen war wahr-
scheinlich die Bodenbeschaffung maßgebend. Mit Ausnahme der Fichte, bei der die
älteren Nadeln empfindlicher sind, sind die älteren Blätter weniger gegen schweflige
Säure empfindlich als die jungen. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz
43. 594—620. Okt. 1933. Aachen, Botan. Inst. d. techn. Hochschule.) LINSER.

**K. S. Markley und Charles E. Sando, Mögliche Veränderungen des wachstigen
Überzugs der Äpfel durch besondere Bespritzung oder andere Behandlung.** (Vgl. C. 1933.
II. 949.) (Plant Physiol. 8. 475—78. Juli 1933.) LINSER.

A. Babel, Schorfbekämpfung nach neuen Beobachtungen. Während Schwefel-
präparate von sehr zweifelhafter Wrkg. waren, zeigte sich bei Behandlung mit Cu-
Mitteln nur noch vereinzelt Lagerschorf an Äpfeln. Die Spritzung hat möglichst früh
zu geschehen. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 43. 498—502.
1933. Opladen.) GRIMME.

**E. Wedekind, Können Kontaktgifte zur Bekämpfung forstlicher Schädlinge aus
heimischen Rohstoffen erzeugt werden?** In Frage kommen chlorierte u. nitrierte cycl.
KW-stoffe in Verdünnung mit MgCO₃ oder CaCO₃. (Dtsch. Forstwirt. 15. 343—44.
1933. Hann.-Münden. Sep.) GRIMME.

**O. Lemmermann, Untersuchungen über das Kalkbedürfnis der Böden durch
Laboratoriumsmethoden und Düngungsversuche.** Ausführlicher Bericht über die nach
einem einheitlichen Plan von einer Arbeitsgemeinschaft durchgeführten Unterss.,
die die Auswertung der verschiedenen Methoden zur Best. des Kalkdüngungsbedürfnisses
im Laboratorium u. durch Düngungsverss. zum Ziele hatten. (Z. Pflanzenernährg.
Düng. Bodenkunde Beiheft 2. 3—463. 1933.) PANGRITZ.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., Basel, Weiter-
verarbeitung der beim Aufschluß von Phosphoriten mit Salpetersäure erhaltenen Produkte,**
insbesondere zur Herst. von Düngemitteln, dad. gek., daß die noch plast. M., die im

Begriff ist, fest zu werden, mit bereits abgekühlter u. gepulverter, zweckmäßig feingemahlener Aufschlußmasse der gleichen Art versetzt u. zu einem pulverförmigen, nicht zusammenbackenden Prod. weiterverarbeitet wird. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (N. P. 51 459 vom 28/7. 1931, ausg. 19/9. 1932. Schwz. Prior. 2/8. 1930.) DREWS.

Emil Molz, Wiesbaden, *Saatgutbeizverfahren* unter Verwendung von HCl, dad. gek., daß hochkonz. HCl in geringen Mengen auf das zu behandelnde Saatgut gegeben u. dieses dann, zweckmäßig in einer Beiztrommel, durchgemengt wird. 3 cem konz. (37%/ig.) HCl auf 1 kg Weizen wirken wie im Gasbeizverf. mit gasförmiger HCl, jedoch ohne besonders komplizierte App. Durch die Benetzung werden nur verschwindend wenige Getreidekörner geschädigt. (D. R. P. 538 605 Kl. 451 vom 8/9. 1931, ausg. 6/9. 1933.) GRÄGER.

Bayer-Semesan Comp., übert. von: **Max Engelmann**, Wilmington, Delaware, *Saatgutbeizmittel*, deren Wirksamkeit auf dem Geh. an einer organ. Pb-Verb. beruht, in welcher Pb an das C-Atom gebunden ist. Als besonders wirksam sind angegeben: *Triäthylblei*, *Triäthylbleichlorid*, *Diphenylbleibromid*, *Triphenylbleichlorid*, *Tetraphenylblei*, *Bleidimethylchlorid*, *Diäthylbleisulfat*, *Dicyclohexylbleichlorid* u. *Bleiddiphenyl-oxyl*. (A. P. 1 920 009 vom 25/7. 1929, ausg. 25/7. 1933.) GRÄGER.

Tobacco By-Products and Chemical Corp., Louisville, V. St. A., übert.: von **Robert B. Arnold**, Richmond, *Insekticid*, bestehend aus den Rk.-Prodd. eines Anabasis-Alkaloids, wie einer Methylverb. von β -Pyridyl- α -piperidin, u. Tanninsäure oder deren Verb., wie sie in chines. Gallnüssen vorhanden sind. Die Alkaloide können aus der Chenopodiacea *Anabasis aphylla* gewonnen werden. (A. P. 1 925 225 vom 11/8. 1932, ausg. 5/9. 1933.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. E. White und **R. Schneidewind**, *Der Einfluß der Überhitzung auf das Glühen des schmiedbaren Eisens*. Durch Verss. an im n. Betriebe hergestellten 2,75% C u. 1,15% Si enthaltenden u. an im elektr. Ofen hergestellten 1,4% C u. 1,5% Si bzw. 1,5% C u. 1,7% Si enthaltenden Proben wurde festgestellt, daß durch Überhitzung, geeignete Ofenausbildung vorausgesetzt, die Glühzeiten bis zu 50% herabgesetzt werden können. (Amer. Foundrymen's Ass. Preprint Nr. 33—12. 12 Seiten. 1933. Michigan, Univ.) HJ. v. SCHWARZE.

H. Nipper und **E. Piwowarsky**, *Über die Aufkohlung von Gußeisen- und Stahlschrott durch Holzkohle, Koks, Graphit und Petrolkoks*. Zur Feststellung der Aufkohlungswirkg. von Holzkohle, Graphit, Koks, Petrolkoks wurden 40 kg-Schmelzen aus weichem Kesselblech 1 Stde. im Tiegel auf 1500° unter einer Decke des Kohlungsmittels gehalten. Petrolkoks kohlt am stärksten, es folgen Koks, Holzkohle, Graphit. Bei Graphit spielt der Reinheitsgrad eine besondere Rolle. Die Festigkeitswerte u. Gefüge der einzelnen Schmelzen werden miteinander verglichen. (Gießerei 20. ([N. F.] 6) 277—80. 7/7. 1933. Aachen, Gieß.-Inst. Techn. Hochschule.) WENTRUP.

Marcel Guédras, *Die Reaktionen bei der Stahlraffination*. (Vgl. C. 1933. I. 841.) Die Wichtigkeit der Verwendung dünnfl. Schlacken bei der Durchführung der Entschwefelungs- u. Entphosphorungsrrk. wird hervorgehoben u. der Ersatz des CaO durch Leucit in Entschwefelungsschlacken besprochen. (Aciers spéc. Mét., Alliages 8 (9). 113—14. 132. April 1933.) WENTRUP.

Otto Hengstenberg und **Friedrich Naumann**, *Doppelnitrierung*. Zur Erreichung größerer Härtetiefe bei gleichzeitig höchster Härte wurden Verss. über den Einfluß zweimaliger Verstickung an 4 verschiedenen legierten Stählen unternommen. Hierbei lagen die Temp. der zweiten Behandlung höher, tiefer u. auf gleicher Höhe, wie bei der ersten Verstickung. Wird die zweite Verstickung bei höherer Temp. durchgeführt, so erhöht sich die Härtetiefe u. die Tragfähigkeit der Nitrierschicht. Jedoch darf die Temp. nicht so hoch sein, daß eine zu starke Zusammenballung der Nitride erfolgt. Die bei der ersten Verstickung erreichte Höchststärke kann bei der zweiten Behandlung nicht mehr verbessert werden. Die Vorgänge werden im einzelnen an Schrägschliffen verfolgt, wobei der Verteilungsgrad der Nitride besonders beschrieben wird. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 61—66; Techn. Mitt. Krupp 1933. 47—53. Juli. Essen, Ber. Nr. 219. Werkstoff-Ausschuß Ver. dtsh. Eisenhüttenleute.) WENTRUP.

Eduard Houdremont und **Hans Schrader**, *Zur Frage der Anlaßsprödigkeit*. Nach Feststellung des Begriffs der Anlaßsprödigkeit u. der bisher vertretenen An-

sichten über ihre Natur wird der Einfluß der Anlaßbedingungen auf die Korbzähigkeit eines Cr-Ni-Stahls untersucht. Hierbei zeigte sich, daß nicht nur die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Anlassen, sondern auch das Anlassen bei bestimmten krit. Temp. Anlaßsprödigkeit hervorrufen kann, während bei langen Anlaßzeiten u. hohen Anlaßtemp. dieser Effekt unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit ausbleibt bzw. unterdrückt wird. Ferner wurden Ni-Cr-Stähle, denen Mo, Al, V, W zugesetzt war, hinsichtlich ihrer Steigerung zur Anlaßsprödigkeit geprüft. Cr-Mo u. Cr-Mo-V-Stahl waren verhältnismäßig wenig empfindlich gegen Anlaßsprödigkeit. Bei hochlegierten Cr-Ni-Stählen verzögerte Mo diese Erscheinung stärker als W-Zusatz. Als Ursache für die Anlaßsprödigkeit werden Ausscheidungen angenommen, deren Dispersitätsgrad in bestimmter Weise von Anlaßdauer u. -temp. abhängig ist u. der unter bestimmten Umständen eine krit. Größe annimmt. Über die Natur der Ausscheidungen konnten nur Vermutungen ausgesprochen werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 7. 49—59. Juli 1933. Essen. Ber. Nr. 218 Werkstoffausch. Ver. dtsch. Eisenhüttenleute.) WENTR.

M. H. Kraemer, *Zur Frage der Anlaßsprödigkeit*. Auf Grund der Vers.-Ergebnisse von HOUDREMONT u. SCHRADER (vorst. Ref.) wird von den verschiedenen Theorien zur Erklärung der Anlaßsprödigkeit derjenigen die größte Wahrscheinlichkeit zugesprochen, die diese Erscheinung durch Ausscheidungsvorgänge erklärt. Die verschiedenen schnell ablaufenden Ausscheidungsvorgänge, die bis zu für die Anlaßsprödigkeit unschädlichen Zusammenballungen führen können, erklären sich aus der Abhängigkeit der Dispersitätsgrade von Temp. u. Dauer der Anlaßbehandlung. (Z. Ver. dtsch. Ing. 77. 945. 2/9. 1933. Berlin.) GOLDBACH.

E. C. Rollason, *Interkristalline Korrosion rostfreier austenitischer Stähle mit 18% Chrom und 8% Nickel*. Es wird hier versucht, die Einw. kurzzeitigen Erhitzens, wie sie beim Schweißen, Warmpressen u. dgl. in der Praxis vorkommen, zu klären. Die Unters. wurden durchgeführt an zwei reinen Cr-Ni-Stählen mit 15,2% Cr, 10,9% Ni u. 0,19% C bzw. 18,9% Cr, 8,41% Ni u. 0,11% C. Außerdem wurden Stähle mit Zusätzen an Cu, Mo u. W u. W u. Ti zusammen untersucht, wobei die Zuss. sonst im wesentlichen den reinen Cr-Ni-Stählen entsprachen. Als korrodierendes Mittel wurde H₂SO₄-CuSO₄-Lsg. verwendet. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte in Temp.-Zeit-Kurven, die eingehend erläutert wurden unter den Gesichtspunkten: Ausscheidung Cr-reicher Carbide u. Verarmung gewisser Gebiete, Anhäufung feiner Carbideilchen, Diffusion von Cr u. Ni zu den verarmten Gebieten. In dem Gebiet zwischen 750 u. 650° wird der Stahl am schnellsten in einen interkristalline Korrosion fördernden Zustand versetzt. Die tatsächliche krit. Temp. scheint vom C-Geh. abhängig zu sein. Oberhalb u. unterhalb dieses Temp.-Gebietes nähert sich die Temp.-Zeit-Kurve asymptotischen Werten. Durch steigenden C-Geh. wird die Ausscheidung begünstigt. Zusatz von W erhöht die Widerstandskraft etwas. Cu erhöht zwar allgemein den Korrosionswiderstand, verschlechtert aber nach Erhitzung den Widerstand gegen interkristalline Korrosion. Gehh. von 1,4% Si bei hohem Cr-Geh. oder 0,47% Ti u. 0,59% W machen den Stahl magnet. u. vollkommen widerstandsfähig gegen interkristalline Korrosion (100 h bei 600°). Zusatz von 4,1% Mo bei geeigneter nachfolgender Wärmebehandlung zeitigt ähnliche Ergebnisse. Aus obigem wird geschlossen, daß Legierungsbestandteile, die bei Eisen ein kontrahiertes γ -Gebiet erzeugen, austenit. Cr-Ni-Fe-Legierungen in Mengen zugesetzt, welche zur Bldg. von δ -Eisen ausreichen, den interkristallinen Angriff herabsetzen. (J. Iron Steel Inst. 127. 391—413. 415—23 Diskussion. 1933. Wednesbury, County Technical College.) HJ. v. SCHWARZE.

Albert G. Zima, *Eigenschaften und Verwendungsgebiete einiger Nickelstahlgußlegierungen*. Durch den Zusatz von Ni zum Stahl werden bekanntlich die Bigg. des Stahles verbessert u. der Stahl für besondere Anwendungsgebiete geeignet gemacht. Einleitend wird dieser Einfluß des Ni-Zusatzes allgemein erörtert. Als Nickelgußstahllegierungen werden verwendet Stähle mit: 0,2% C, 2% Ni, 0,6—0,9% Mn, 0,15% Si für Teile, die Stoß u. Ermüdungsbeanspruchungen u. niederen Temp. ausgesetzt werden; 0,2—0,3% C, 2—2,25% Ni, 0,8—1% Mn, 0,25—0,40% Si für Teile mit größerer Festigkeit u. Elastizität bei geringer Verschleißbeanspruchung; für alle stark beanspruchten Teile verwendet man perlit. Ni-Mn-Stähle, die 0,2—0,4% C, 1,0—1,5% Mn u. bis zu 2% Ni enthalten. — Im Gegensatz zu Ni, das sich im Ferrit löst, verbindet sich Cr mit dem C-Geh. des Stahles. Härte u. Festigkeit sind die Folgen dieser Carbidbildg. Stähle mit 0,75—0,9% Cr u. 1,3—1,5% Ni bei 0,3—0,4% C sind sehr geeignet für Bohrwerkzeuge, Zahnräder, Nocken hochbeanspruchter Art. Je nach Anwendungsgebieten können die Ni- u. Cr-Gehh. abgewandelt werden. Es sind

dann noch erwähnt u. besprochen die Ni-Mo- u. Ni-Cr-Mo-Stähle, Ni-V-Stähle so weit es sich um Gußstähle handelt. Bei allen Legierungen sind die Eigg, wie Festigkeit usw. u. die geeigneten Wärmebehandlungsverf. angegeben. Eine Reihe besonders verschleißfester Stähle wird genannt u. das Verh. insbesondere des austenit. Ni-Mn-Stahles erörtert. Infolge der hohen Kriechgrenze eignen sich NiCr-Gußstähle auch besonders für die Verwendung bei erhöhten Temp. Zunder- u. korrosionsbeständige Stähle sind nicht Gegenstand der Arbeit. (Amer. Foundrymen's Ass. Preprint Nr. 33 bis 17. 26 Seiten. 1933. New York, The International Nickel Co., Inc.) HJ. v. SCHW.

Russel Wendt Dayton, *Untersuchung über die Entkohlung von Nickel-Chromlegierungen*. Die Unters. haben den Zweck, die Möglichkeiten zur weitgehenden Entfernung des C aus Ni-Cr-legierten Stählen, die aus verschiedenen Gründen wünschenswert erscheint, zu prüfen. Die Verss. wurden mit einer 9,65% Cr, 60,5% Ni u. einer 16,88% Cr, 10,22% Ni haltigen Legierung im Induktionsofen (Ajax-Wyatt) durchgeführt u. erstreckten sich auf die C-Verminderung der Schmelzen unter oxydierender Schlacke u. auf die Feststellung der Gleichgewichtsbedingungen der Legierungen unter reiner FeO-Schlacke. Zur Oxydation wurden FeO, Fe₂O₃, O₂, NiO, Cr₂O₃, MnO₂ u. Chromiterz dem Bade zugeführt. Bei der Ni-Chromlegierung erwies sich die Oxydation mit FeO als am wirksamsten, beim Ni-Cr-Stahl das Cr₂O₃. Der Cr-Verlust war nicht groß. Die Gleichgewichtsverss. ergaben für die Konstante $K_c = \frac{[C][O]}{[Fe]}$ einen Wert von $0,66 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0,06 \cdot 10^{-4}$) bei 1500°. Die Sauerstofflöslichkeit der Legierungen lag zwischen 0,033—0,081% O₂. (Rensselaer polytechn. Inst. Bull. Engng. Sci. Series Nr. 41. 25 Seiten. April 1933.) WENTRUP.

Paul M. Tyler, *Angebot und Nachfrage an Stahlvorlegierungen*. Systemat. Übersicht der Legierungszusätze u. Vers. einer Klassifikation legierter Stähle. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 49 [Cl. I, Min. Geol.]. 25 Seiten. Juni 1933. Washington, U. S. Bureau of Mines.) HJ. v. SCHWARZE.

A. Portevin, *Wärmebehandlung metallischer Produkte*. Gedrängte Übersicht mit Beschreibungen moderner Apparate u. Versuchsbeispielen. I. Qualitative u. quantitative Unters. der Umwandlungspunkte von Stählen. Umwandlungspunkte der Kohlenstoffstähle. II. Gewöhnliche Stähle. Vorbehandlung. Homogenisieren, Überhitzen, Verbrennen u. therm. Regenerierung. III. Erscheinungen u. Mechanismus des Härtens. Krit. Härtegeschwindigkeit. IV. Die charakterist. Härtekurven eines Stahles. Normale u. unnormale Veränderungen beim Härten. Prakt. Problem des Härtens. V. Anlassen gehärteten Stahles. VI. Einteilung der in der Industrie benutzten Stähle in 4 Gruppen nach dem Gesichtspunkt ihrer therm. Behandlung. Das Ausglühen. VII. Schmiedbarer Guß. (Aciers spéc. Mét., Alliages 7 (8). 242—56. 282—97. 318—28. 396—412. 8 (9). 2—18. 203—22. 231. Juli 1932 bis Juli 1933.) ZAPFNER.

R. L. Kidd und W. A. Wall, *Einfluß der Korngrößen auf die Flotation von Zinkblende*. Untersucht werden: der Einfluß der Korngröße kupferfreier Zinkblende in Abhängigkeit von Kresylsäurezusätzen; von Kupfersulfatzusätzen; von Xanthatzusätzen und von variablen Flotationszeiten. Je feiner die Kornklassen, um so geringer ist der Kresylsäurezusatz zur Erzielung eines üppigen Schaumes, um so unwirtschaftlicher erweisen sich Zusätze von Kupfersulfat u. Xanthat — im Gegensatz zu größeren Klassen. Vorteilhaft ist bei feinen Kornklassen die Verwendung mehrerer Flotationszellen. (Min. and Metallurgy 14. 421—22. Okt. 1933.) SILLE.

S. Tonakanow, *Über die Verarbeitung von Abfällen der Zinkwerke*. Es wird über befriedigend verlaufene Verss. zur Verarbeitung der Abfälle aus zwei russ. Zinkwerken durch reduzierendes Schmelzen unter Flußmittelzusatz berichtet. Das Prinzip des angewandten Verf. bestand in einer Abdampfung des Zn, Oxydation desselben u. Abscheidung in Form von ZnO. Das in den Abfällen enthaltene Cu, sowie auch das Ag werden dabei in den Stein übergeführt u. daraus gewonnen. Die in den Abfällen enthaltene Kohle dient als Red.-Mittel. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 7. Nr. 9. 64—86. 1932.) KLEVER.

R. Chadwick, *Die physikalischen Eigenschaften von Zink nach verschieden starkem Kaltwalzen*. Elektrolyt-Zn u. Zn mit Zusätzen von Cd, Hg, Fe u. Mg wurde in sehr kleinen Stufen bis zu 80% heruntergewalzt. Bei jedem Walzgrad wurde die Härte, Streckgrenze, Zugfestigkeit u. Kriechgrenze bei 7 kg/qmm Belastung unmittelbar nach dem Walzen u. in verschiedenen langen Zeiten bis zu 3 Monaten nach dem Walzen bestimmt. Die Änderungen wurden auch mikroph. verfolgt. Die Wrkgg. des Kaltwalzens bis zu 30% u. von 30—80% Querschnittsverminderung sind grund-

sätzlich verschieden. Bis zu 30% Verminderung wächst die Härte proportional dem Walzgrad, ebenso Zugfestigkeit u. Streckgrenze. Änderungen in der Kriechfestigkeit sind von geringen Ausmaßen. Die gesteigerte Härte u. Festigkeit wurde auch beim Lagern nach dem Walzen von fast allen Werkstoffen beibehalten bis auf die Legierungen mit mehr als 0,05% Cd oder über 0,25% Hg, bei denen sich eine geringe Erweichung bemerkbar machte. In den Gefügen aller Legierungen traten Zwillingsbildungen auf, die jedoch bei Fe als alleinigem Zusatz nach einigen Wochen wieder verschwanden. Bei Querschnittsverminderungen über 30% zeigten alle untersuchten Werkstoffe bis auf die Mg-Legierungen ein Abnehmen der Härte, Zugfestigkeit u. Streckgrenze u. ein außerordentliches Ansteigen der Kriechfestigkeit. Beim Lagern traten bei Zn u. bei den Cd- u. Hg-Legierungen Erweichungserscheinungen auf, die in einem weichen Zustand endeten, mit physikal. Eigg., die zwar für die betreffende Legierung charakterist., von der vorangehenden Walzbehandlung aber völlig unabhängig waren. Dieser Zustand trat nach sehr kurzer Zeit ein u. änderte sich nicht weiter. — Fe-Legierungen erfuhren nach dem Walzen eine mäßige Härte- u. Festigkeitssteigerung. Bei den Mg-Legierungen nahm Festigkeit u. Härte langsam ab, die Härte allerdings erst nach einem geringen Ansteigen. Erweichungen traten hier auch im weiteren Verlauf des Lagerns nicht auf. Alle Proben zeigten eine Faserstruktur, die beim Erweichen durch Kornwachstum von einer unregelmäßig polygonalen abgelöst wurde. (J. Inst. Metals 51. 93—122. 1933. Birmingham, I. C. I. Metals, Ltd.) GOLDB.

F. M. Loskutow, *Die Praxis der Chlorraffination des Bleies*. Die eingehende Unters. der Chlormethode zur Raffinierung von entsilbertem Pb in einem russ. Werk nach dem von SCHACHMURADOW (vgl. C. 1930. I. 3824) angegebenen Verf. zeigte, daß die erwarteten Vorteile, mit Ausnahme der vollständigen Extraktion des Zn aus dem Pb als ZnCl₂, sich nicht ergaben. Die Gründe dafür, die auf techn. Gebiet liegen, werden ausführlich besprochen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zveznye Metally] 7. Nr. 9. 87—98. 1932.) KLEVER.

N. P. Allen, *Die Verteilung von Undichtigkeiten in Kupferblöcken*. (J. Inst. Metals 51. 277—308. 1933. Birmingham, Univ. — C. 1933. II. 435.) GOLDBACH.

John B. Kasey, *Selektiv ätzendes Reagens für Kupfer und seine Legierungen*. Das Reagens besteht aus Ammoniakwasser-Tetrachlorkohlenstoff u. Alkohol. Die lösende Wrkg. ist, je nachdem es sich um reines Kupfer, eine Legierung oder chem. Verb. handelt, verschieden. (Metal Ind., New York 31. 306. Sept. 1933. New York.) HJ. v. SCHW.

G. d'Ardigny, *Bronzenaßformguß*. Prakt. Anleitungen für die Gießerei u. Formerei. (Rev. Fonderie mod. 27. 184—86. 25/6. 1933.) GOLDBACH.

Edwin F. Cone, *Das Gießen von Beryllium-Kupferlegierungen*. (Vgl. C. 1933. II. 2740.) Anwendung der 12,5%ig. Grundlegierung (master alloy) u. erprobte Gießarten. Für die nachfolgende Wärmebehandlung mit dem Ziel der Ausscheidungshärtung wird eine Dauer von 3 Stdn. empfohlen. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit einer 2,5% Be-haltigen Legierung nach 3-std. Anlassen bei 300° erhalten, u. zwar betrug die Zugfestigkeit 65—75 kg/qmm, Streckgrenze 43—45 kg/qmm, die Einschnürung 1,0%, die Brinellhärte 375—400. Elektr. u. Wärmeleitfähigkeit gleichen der des Cu. — Die Anwendungen der Be-Cu-Gußlegierungen werden besprochen. (Foundry 61. Nr. 9. 20—21. 59—60. Sept. 1933.) GOLDBACH.

Maurice Cook und Eustace C. Larke, *Die Anwendung der Diamantpyramiden-druckprobe auf Kupfer und kupferreiche Legierungen in Form dünner Bänder*. Die Vers. wurden an Cu, 70/30 Messing u. Phosphorbronze in Form kaltgewalzter Bänder durchgeführt. Variiert wurde die Probendicke, die Anlaßbehandlung u. die Belastung der Pyramide. Es zeigte sich, daß die Änderung der jetzt gebräuchlichen Vers.-Durchführung durch Anwendung geringerer Lasten bei dünnen Proben nicht ratsam ist, weil mit der geringeren Belastung eine größere Ungenauigkeit verbunden ist. Ein Einfluß der Härte der Unterlage auf die Härtewerte für die Probe ließ sich nur bei sehr harten u. dünnen Proben u. sehr weichen Unterlagen feststellen, wo die erhaltenen Härtewerte zu niedrig waren. (J. Inst. Metals 51. 215—32. 1933. Witton, Birmingham, J. C. J. Metals, Ltd.) GOLDBACH.

H. W. Brownson, Maurice Cook und H. J. Miller, *Die Eigenschaften einiger aushärtender Nickel- und Aluminium-haltiger Kupferlegierungen*. Der Einfluß des Abschreckens u. Anlassens auf eine Reihe von Cu-Sorten u. Cu-Legierungen mit Ni u. Al wird untersucht. Um merklige Aushärtungserscheinungen zu erzielen, war ein Al-Zusatz von mindestens 0,5% u. ein Ni-Geh. von höchstens 2% notwendig. Der beste Härtungseffekt trat ein, wenn der Ni-Geh. das Vierfache des Al-Geh. betrug. Durch

Abschrecken von 900° wird bei den Cu-haltigen Legierungen der weichste Zustand erreicht, die größte Härte durch Anlassen bei 400—600°. Die genauen Anlaßbedingungen zur Erzielung höchster Härte sind von der Zus. abhängig; für eine Reihe von Legierungen ist die Abhängigkeit der Härte von der Abschrecktemp., Dauer u. Temp. des Anlassens u. von dem Anlassen nach Kaltverformungen untersucht. (Metal Ind., London 43. 281—83. 22/9. 1933.) GOLDBACH.

D. G. Jones, L. B. Pfeil und W. T. Griffiths, *Ausscheidungshärtefähige Nickel-Kupferlegierungen mit Aluminiumzusätzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. gelangten Cu-Legierungen mit 10—45% Ni u. weniger als 4% Al. Es sollten Legierungen gefunden werden, die neben guten mechan. u. technolog. Eigg. hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen u. zudem durch Al-Zusätze einer Ausscheidungshärtung zugänglich sind. Härteunterss. ergaben, daß die zur Ausscheidungshärtung gerade nötige Al-Menge dem Ni-Geh. proportional ist u. daß der Härtungseffekt mit steigendem Al-Zusatz zu einem Maximum anwächst, dann aber abfällt. Ebenso benötigen höhere Al-Zusätze eine höhere Erhitzung zur Erzielung der Ausscheidung. Zur Erreichung optimaler Härtewrkgg. sind bei Ni-Gehh. von 10, 20, 30 u. 45% Al-Zusätze von 2,0, 2,5, 3,0 u. 4,0% erforderlich. An Hand dieser Ergebnisse wurde eine Reihe von Legierungen ausgewählt, für die die günstigsten Wärmebehandlungen (Dauer u. Temp. des Erhitzens vor dem Abschrecken u. Abschreckgeschwindigkeit) ermittelt wurden. — Die mechan. Eigg. einer ausgehärteten Legierung mit 20% Ni sind nach steigendem Al-Geh. geordnet: 50—90 kg/qmm Zugfestigkeit u. 18—40 kg/qmm Proportionalitätsgrenze. Einschnürung u. Dehnung nehmen mit wachsendem Al-Geh. ab, doch weist die Legierung auch bei über 78 kg/qmm Festigkeit noch eine merkliche Dehnbarkeit auf. Die durch Ausscheidungshärtung erhaltenen Härtewrkgg. können mit den aus Kaltverformungen resultierenden kombiniert werden u. ergeben dann noch höhere Festigkeiten. Die dadurch weiter erniedrigte Dehnung läßt sich durch Erhöhung des Ni-Geh. wieder erhöhen. (Metal Ind., London 43. 284—86. 22/9. 1933.) GOLDB.

A. J. Field und J. H. Dickin, *Die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumdraht.* (J. Inst. Metals 51. 183—98. 1933. — C. 1933. I. 3778.) GOLDBACH.

J. W. Cuthbertson, *Die Ermüdungsfestigkeit von Aluminiumleichtlegierungen bei hohen Temperaturen.* Nach einem neuartigen Ermüdungsschnellvors., der für die Dauerfestigkeit etwas zu hohe Werte angibt, die aber in prakt. zulässigen Fehlergrenzen bleiben, wird die Abhängigkeit der Ermüdungsfestigkeit von Al, Duralumin, Y-Legierung u. den RR-Legierungen 56 A, R, RR u. B von der Temp. festgestellt. Der Wärmeeinfluß wird erst bei Temp. über 300° merkbar, bis zu 250° läßt sich überhaupt kein Abfall der Dauerfestigkeiten erkennen. — Der Verlauf der Ermüdungskurven wird durch die unterschiedliche chem. Zus. kaum beeinflusst. (J. Inst. Metals 51. 163—81. 1933. University of Manchester, Metallurgical Dep.) GOLDBACH.

—, *Pseudoeutektoidstrukturen in Magnesiumlegierungen mit Aluminium.* Bei der mkr. Unters. von Mg-Al-Legierungen vom Elektronentypus konnten mehrfach eutektoide bzw. perlitartige Strukturen beobachtet werden. Die nähere Unters. zeigte, daß diese Strukturen nur bei Legierungen mit mehr als 10% Al auftreten, u. daß diese Strukturen nicht typ. eutektoid sind, sondern Zusammenballungen von Verschiebungslinien darstellen, die als Resultat eines Zerfalls der Krystalle der festen Lsg. anzusehen sind. Dieser Zerfallsprozeß beginnt an den Korngrenzen u. kann durch eine Impfwrkg. der anwesenden Eutektica, die als Keimzentren der Krystallisation dienen, erklärt werden. (Leichtmetalle [russ.]: Legkie Metally 2. Nr. 5. 28—29. 1933. Moskau, Inst. f. Buntmetalle u. Gold.) KLEVER.

G. D. Bengough und L. Whitby, *Schutz von Magnesiumlegierungen durch Selen und andere Überziehprozesse.* II. Teil. (I. vgl. C. 1933. I. 1002.) Die in I. beschriebenen Schutzschichten wurden 4 Monate lang auf ihre Beständigkeit durch täglich dreimaliges Besprühen mit Seewasser geprüft. Die Auswertung erfolgte durch Feststellung des Gewichtsverlustes, durch Oberflächenbeobachtungen u. Ermittlung der Zugfestigkeit u. Dehnung. Se-Überzüge können zwar den Gewichts- u. Härteabfall bis zu einem gewissen Grade aufhalten, gegenüber dem völligen Dehnungsverlust sind sie jedoch wirkungslos. Ihre eigentliche Aufgabe wird in der Verbesserung der darüber aufgetragenen Anstriche erblickt. Entgegen früheren Erfahrungen bewirkte das Aufbringen der Se-Überzüge eine Dehnungsverminderung bis zu 6%. Ebenso erzeugte das Auftragen der Anstriche auf die ungeschützte Oberfläche einen Dehnungsabfall bis zu 5%, bevor ein Korrosionsangriff erfolgte. — Von den untersuchten Schutzschichten bewährten sich Se-Überzüge am besten, ihnen folgen die nach dem I. G.-Verf. erzeugten.

Die anderen zeigten im Vergleich mit ungeschütztem Material keinen Vorteil. — Vorvers. mit einem Anstrich auf Cellulosebasis mit Al pigmentiert, der auf selenisiertem Material aufgebracht wird, verliefen erfolgversprechend. (Metal Ind., London 43. 295. Engineering 136. 399. 6/10. 1933.) GOLDBACH.

O. Werner, *Über die Gasabgabe bearbeiteter Metalle*. Durch Zusatz von Ra als Legierungsbestandteil können aus der elektroskop. verfolgten Emanationsabgabe Rückschlüsse auf den Zustand u. die Zustandsänderung der Legierung gezogen werden. Untersucht wurde eine durch Schmelzflußelektrolyse gewonnene Ra-Ba-Zn-Legierung, wobei das Ba wegen seiner isomorphen Eigg. als Träger für das Ra diente. Gearbeitet wurde mit dem Ra-Isotop Th X, die Emanation nach der Strömungsmethode mit CO₂ als Trägergas gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Emanationsabgabe durch Verformung bis auf das 5-fache stieg, das Maximum der Gasabgabe liegt bei mittlerer Verformung. Bei der Temp. der spontanen Erholung ist ein Maximum der Gasabgabe, wodurch die Temp. der maximalen Erholungsgeschwindigkeit scharf charakterisiert wird. Die Rekrystallisation verläuft in 2 Stufen mit verschiedener Geschwindigkeit. Bis zu 33% Querschnittsverminderung der Legierung sinkt die Temp. der maximalen Emanationsabgabe, bei weiterer Verformung steigt sie wieder so steil an, daß sie bei 65% Verformung in die Nähe des F. der Legierung gerückt wird. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 611—16. Juli 1933. Dahlem, K.-W.-I. f. Chem.) P. L. GÜ.

Gilbert E. Doan, *Radiographische Materialprüfung mit γ -Strahlen*. Zusammenfassende Übersicht. Es werden besprochen: die physikal. Grundlagen, prakt. Ausführung, Genauigkeit u. Kosten der Prüfung, Fundstätten radioakt. Substanzen. (J. Franklin Inst. 216. 183—216. 351—85. Aug. 1933. Lehigh Univ.) SKALIKS.

C. L. West, *Das Löten von zusammengesetzten Stahlteilen in einem kontinuierlichen Ofen bei reduzierender Atmosphäre*. Es werden ganz allgemein die Möglichkeiten für die Verwendung des Verf. geschildert, das geeignet ist, andere Verf., wie Schweißen, Punktschweißen u. dgl. zu ersetzen. Die zu verbindenden Teile werden lose zusammengefügt, u. nach Umlegen eines Drahtes aus dem Lötmaterial um die Lötstelle wird das Ganze durch einen elektr. Ofen mit reduzierender Atmosphäre hindurchbewegt u. am Ende langsam abgekühlt. Dadurch werden örtliche Überhitzungen wie beim Schweißen vermieden. (Fuels and Furnaces 11. 97—104. Mai-Juni 1933. Salem [Ohio], The Electric Furnace Co.) HJ. v. SCHWARZE.

E. W. P. Smith, *Die Verwendung abgeschirmter Kohleelektroden bei erstklassigen Schweißungen*. Durch Anordnen eines starken magnet. Feldes in geeignetem Abstand vom Flambogen wird das Wandern des Flambogens verhindert. Der Schweißkopf führt der Schweißstelle außer der Elektrode u. dem Füllmaterial eine brennbare Schnur zu. Durch die Hitze der h. Kohle verbrennt die Schnur u. es bildet sich um die Schweißstelle aus den in der Spezialschnur enthaltenen Stoffen eine O₂ u. N₂ abschließende Atmosphäre. Die Schweißstellen weisen besondere Festigkeitseigenschaften auf u. sind korrosionsfest. (J. Amer. Weld. Soc. 12. Nr. 9. 18—20. Sept. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

S. Wernick, *Oberflächenreinigung von Metallen*. 3. *Theorie der alkalischen Reinigungsbäder*. (2. vgl. C. 1932. II. 3149.) Die durch das alkal. Reinigungsbad von Metalloberflächen zu entfernenden fl. bzw. schmierigen Fett- oder Schmutzschichten werden in eine Emulsion, die festen Bestandteile in koll. Teilchen so überführt, daß stabile Suspensionen entstehen u. Koagulationen vermieden bzw. hinausgezögert werden. — Die Emulsionsbldg. — also der Einfluß der Alkalität, des pH, der Zusätze von Seifenlg. u. Alkalisilicatlg. auf die Oberflächenspannung u. die Druckverhältnisse in den Lsgg. —, die Peptisierung der festen Teile unter dem Einfluß der Behandlungszeit, der Badtemp., des pH, der Badzusätze u. der Badbewegung an Hand der Arbeit von FALL (C. 1927. II. 761) werden näher besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 275—77. Aug. 1933.) SILLE.

S. Wernick, *Oberflächenreinigung von Metallen*. 4. *Praktische Vorschriften für alkalische Reinigungsbäder*. (3. vgl. vorst. Ref.) Besprochen werden: Art u. Beschaffenheit der Oberflächenverunreinigungen auf Metallen; Vorbehandlung der zu entfettenden Metallgegenstände; der chem. Einfluß der alkal. Bäder auf das Metall selbst; Nachbehandlung in sauren Bädern; Bäder zur Erzielung einwandfreier Oberflächen für nachfolgende elektrolyt. Niederschlagsarbeit; Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien für alkal. Bäder u. zweckmäßige Bäderrezepte. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 308—11. Sept. 1933.) SILLE.

Fritz Wöhr, *Widerstandsmessmethode für technische Elektrolysebäder*. Es wird an

Hand eines Schaltbildes die Apparatur beschrieben, mit der der OHMSche Widerstand techn. Elektrolysebäder von etwa 13000 Amp. Stromdurchgang während des Betriebes gemessen werden kann. Es wird der Elektrolysezelle im Betriebszustand ein mittelfrequenter Wechselstrom überlagert u. durch Stromspannungsmessungen ihr Wechselstromwiderstand bei zwei verschiedenen Frequenzen bestimmt u. daraus der Gleichstromwiderstand abgeleitet. Die größte Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Methode in der Technik ist das Vorhandensein zusätzlicher induktiver Blindwiderstände gewesen. Theorie u. prakt. Durchführung der Methode sind erläutert. Es wird eine Meßgenauigkeit von 1% angegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 756—58. Sept. 1933. Lautawerk.) GAEDE.

—, *Blueleadfarbe für Stahl.* (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 250. Sept. 1933.) SCHEIFELE.

J. W. Donaldson, *Korrosion und Ribbildung an Kesselblechen.* Zwischen zwei Nietlöchern treten oft feine interkristalline Risse auf. Derartige Risse lassen sich künstlich erzeugen durch Einw. von Laugen auf gerecktes Material. Es werden an Hand der einschlägigen Literatur die Bedingungen erörtert, die zu dieser sogenannten Laugensprödigkeit oder wie hier vorgeschlagen wird, chem. Sprödigkeit führt. Der Stahl mit niedrigem C-Geh. der vorzugsweise für Kesselbleche verwendet wird, ist besonders empfindlich gegen Deformation, Alterung usw. Durch Korrosion werden diese Schäden gesteigert. Um Ribldg. u. Korrosion zu vermeiden, ist es notwendig, das Material sorgfältig auszuwählen, örtliche Überbeanspruchung beim Nieten, Hämmern u. dgl. zu vermeiden u. Salze in bestimmten gefährlichen Konz. von dem Kesselwasser fernzuhalten. Mittel zur geeigneten Behandlung des W. sind aufgeführt, desgleichen werden besondere Gesichtspunkte für die Wahl des Blechmaterials gegeben. (Metallurgia 8. Nr. 45. 87—88. Nr. 46. 121—22. August 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

A. Portevin, P. Bastien und M. Bonnot, *Beitrag zum Studium der Korrosion der Metalle und der Korrosion verschiedener Magnesiumlegierungen.* Läßt man die angreifende Fl. bei einem Korrosionsvers. koaxial zur zylindr. Probe strömen mit einer Geschwindigkeit, die einen gewissen Mindestwert überschreitet, so erhält man im Falle einer einfachen Aufklärung für die Korrosion eine geradlinige Abhängigkeit von der Zeit, wenn die freiwerdenden Gasmengen gemessen u. aufgetragen werden. Jede Abweichung von der Geraden deutet auf überlagerte Erscheinungen (Polarisation u. dgl.). Der Koef. der Korrosion ist gegeben durch die Neigung der Geraden. Mit Hilfe dieser neuen Methode sind einige Erscheinungen an Mg-Al-Cu-Legierungen mit hohem Ag-Geh. u. Mg-Cu-Si-Legierungen studiert worden. Steigender Zusatz von Al vermindert u. erhöht hernach wieder die Korrosion. Steigender Si-Zusatz erhöht zuerst die Korrosion u. verlangsamt sie dann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1999—2002. 26/6. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

E. Herzog und G. Chaudron, *Widerstand gewisser Aluminium-Magnesium-Legierungen gegen Korrosion durch Meerwasser.* Mittels Plättchen von 1 mm Dicke wird der Vers. unternommen, festzustellen, welche Bestandteile der Legierungen für die drei charakterist. Korrosionsarten (gleichmäßiger Angriff, Lochldg., interkristalline Korrosion) verantwortlich sind. Ausscheidung von Mg₂Si an den Korngrenzen fördert die interkristalline Korrosion. Eine Mg-Legierung, die kein Si enthält, zeigt Lochldg., wenn Cu-Geh. vorhanden ist. Nach Ausschluß von Cu u. Si lassen sich dann die Einflüsse der anderen Zusätze ermitteln. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 2002—03. 26/6. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

S. G. Lipsett, *Korrosion an verzinneten Nahrungsmittelbehältern.* An Hand der einschlägigen Literatur wird das Verh. verzinneter Blechbehälter gegenüber Fruchtsäure enthaltenden Konserven geschildert. Obwohl der Zinnüberzug niemals vollkommen kontinuierlich ist, sondern eine große Menge kleinster Löcher aufweist, ist stets das Zinn das stärker angegriffene Material u. nicht das Eisen. Ein Lacküberzug auf dem Zinn, der angebracht wird, um eine Blecheinw. auf die konservierten Früchte zu verhindern, erhöht merkwürdigerweise die Korrosion. Merkwürdig ist ferner die Tatsache, daß, je stärker der Säuregeh. der Früchte ist, desto geringer die Korrosionseinw. Durch Verss. kann nachgewiesen werden, daß der Ausschluß des Sauerstoffs dieses merkwürdige Verh. hervorruft. Es wird noch eingegangen auf die Korrosionsprodd. Zinn reagiert mit den Früchten. Der gebildete Wasserstoff kann ein so großes Vol. annehmen, daß er den Behälter auftreibt. Verkäuflich ist dieser Behälter dann nicht mehr, obwohl das eingeschlossene Nahrungsmittel durch den Wasserstoff nicht

geschädigt ist. (Canad. Chem. Metallurgy 17. 171—72. 174. Aug. 1933. Montreal, J. I. Donald & Co. Ltd.)

HJ. v. SCHWARZE.

M. Prot und N. Goldovsky, *Neue Verfahren zur Untersuchung von Metallen bezüglich ihrer Heterogenität und ihres Widerstandes gegen Korrosion*. Die heterogenen Bestandteile einer Legierung oder zusammengefügte verschiedenartige Metallplättchen erzeugen im Elektrolyten Lokalelemente, die eine ungleichmäßige Ionenverteilung in der Fl. zur Folge haben. Farbige Indicatoren zeigen die Verteilung an u. durch Stabilisierung der Fl. mittels eines Kolloids, z. B. Gelatine, können die Ausgangspunkte der Korrosion ermittelt werden. Verss. lassen sich ausführen an Fertigprodd.: Nietungen, Schweißungen u. dgl. ohne das Werkstück zu zerstören. Um feinste Lochbildg. infolge von Korrosion, beispielsweise an Duralumin festzustellen, werden Plättchen von 0,1 mm Dicke korrodiert. Die Plättchen werden auf eine photograph. Platte gelegt u. belichtet, wodurch die Lochbildg. auf der Platte sichtbar wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 136—37. 10/7. 1933.)

HJ. v. SCHWARZE.

Augustin E. Bourcoud, New York, *Erzreduktionsverfahren*, insbesondere für Fe-Oxyde; ein C enthaltendes reduzierendes Gas wird in engen Kontakt mit einem C enthaltenden nicht gasförmigen Red.-Mittel gebracht u. ihm eine wirbelnde Bewegung gegeben, die im wesentlichen etwa in der Bewegungsachse, vorzugsweise aber entgegengesetzt der Bewegung des Red.-Mittels verläuft; mit diesem so erzeugten Red.-Gas wird das Erz in Kontakt gebracht, welches sich in gleicher Richtung mit dem nicht-gasförmigen Red.-Mittel vorwärts bewegt. (Can. P. 303 719 vom 9/7. 1926, Auszug veröff. 9/9. 1930.)

HABEL.

Richardson Comp., Lockland, übert. von: John R. Cain, Washington, *Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von duktilem Eisen*. Es wird eine Anode benutzt, die freies Fe enthält (insbesondere aus Grauguß); der Elektrolyt besteht aus FeCl₂, dessen H-Ionenkonz. durch Zugabe von HCl auf 1,5—2,5 p_H u. dessen Temp. auf 95 bis 100° gehalten wird. Der Elektrolyt wird ständig umgerührt u. gefiltert. — Der Werkstoff kann ohne vorheriges Glühen gut gebogen, gewalzt u. gezogen werden. (A. P. 1 912 430 vom 19/8. 1929, ausg. 6/6. 1933.)

HABEL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Warmbehandlung von weichem, ferromagnetischem Werkstoff*, insbesondere Fe- u. Ni-Legierungen; der Werkstoff wird zunächst bei 600—1400° geblüht, darauf einer mindestens 10%_{ig}. Verformung durch Ziehen, Walzen, Schmieden usw. unterworfen u. dann wieder erhitzt auf Temp. über 400°; diese letzte Temp. muß unterhalb der ersten liegen, aber ausreichend sein, um die Verformungsspannungen zu vermindern; die 1. Glühung soll nach mindestens 50%_{ig}. Verformung u. in nicht oxydierender Atmosphäre oder im Vakuum erfolgen; die 2. Glühung soll zur Erzielung einer möglichst konstanten Anfangspermeabilität bei 500—700° u. einer hohen Permeabilität bei mindestens 800° erfolgen. Nach dem Verf. zu behandelnde Legierungen besitzen z. B. 58% Fe n. 42% Ni oder 10—40% Fe u. 60—90% Ni, eventuell mit Zusätzen bis 10% an Cr, Mo, Cu, Co, V, Mn, Al, Si. — Je nach Reckgrad, Glühtemp. u. -dauer können hohe Konstanz der Anfangspermeabilität oder hohe Werte für die Anfangs- u. für die Maximalpermeabilität erzielt werden. (F. P. 746 501 vom 28/11. 1932, ausg. 30/5. 1933. D. Prior. 7/12. 1931.)

HABEL.

Canadian Westinghouse Comp. Ltd., Hamilton, übert. von: Howard Scott, Wilkinsburg, *Unmagnetische Eisenlegierung* mit nicht mehr als 0,5% C, 15—30% Mn, Rest Fe; bis 10% Si, Cu, Co oder W können vorhanden sein. — Die Legierung ist bearbeitbar u. besitzt einen reversiblen Ausdehnungskoeff. von 15—25 × 10⁻⁶. (Can. P. 303 601 vom 3/4. 1929, Auszug veröff. 2/9. 1930.)

HABEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt, übert. von: Carl Müller, Mannheim, Alfred Curs und Leo Schlecht, Ludwigshafen, *Korrosionssichere Eisenlegierung*. (Teilref. nach E. P. 291522; vgl. C. 1928. II. 1263.) Die Legierung enthält Fe, hergestellt aus Fe-Carbonyl, u. Cr. Bevorzugte Gehl. sind 90% Fe, 9% Cr u. 1% eines Metalls der Ni-, Mo- u. Co-Gruppe. (Can. P. 303 830 vom 29/4. 1929, Auszug veröff. 9/9. 1930.)

HABEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt, übert. von: Carl Müller, Mannheim, Alfred Curs und Leo Schlecht, Ludwigshafen, *Eisen-Siliciumlegierung*. (Teilref. nach E. P. 291522; vgl. C. 1928. II. 1263.) Homogene Legierung, die frei von S u. P ist u. weniger als 1% C besitzt, bestehend aus Fe, welches aus Fe-Carbonyl gebildet ist, u. Si. Insbesondere enthält die Legierung 2% Si u. ist prakt. frei von C. (Can. P. 303 831 vom 29/4. 1929, Auszug veröff. 9/9. 1930.)

HABEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von regulinischem Ferrobor*. Ein Gemisch von Borazit u. Eisenoxyd, vorzugsweise Magnetit, wird in Ggw. eines Oxydationsmittels wie KClO_3 mit einer Al-Mg-Legierung zur aluminotherm. Rk. gebracht; zwecks Erhöhung der Leichtfl. der Schlacke wird ein Borazitüberschuß verwendet; statt Borazit kann man auch entsprechende Mischungen der Komponenten B_2O_3 , MgO u. MgCl_2 , oder Mischungen von Borsäure mit anderen Erdalkalioxyden bzw. -chloriden verwenden. — Es wird ein gut ausgebildeter, prakt. Al-freier Regulus erhalten. (E. P. 394 275 vom 6/2. 1933, Auszug veröff. 13/7. 1933. D. Prior. 6/4. 1932.) HABEL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Herstellung von elektrischen Heizdrähten*. Es wird ein Stahl vorgeschlagen mit 1,8—5% Cr u. 7,5—12% Al, der auch noch bis zu 2% Si, Ti, Be, Mn, Ni, Co, W oder Mo enthalten kann. — Der Heizdraht besitzt hohen elektr. Widerstand bei n. Temp. u. einen hohen Temp.-Koeff. (E. P. 387 971 vom 11/10. 1932, Auszug veröff. 9/3. 1933. D. Prior. 15/10. 1931.) HABEL.

Hermann Wagner, Untersuchungsmethoden für die Vernicklungs- und Verchromungspraxis. Leipzig: Jänecke 1933. (81 S.) 8°. M. 1.80.

„Hütte“. Des Ingenieurs Taschenb. Hrsg. vom Akad. Verein Hütte, E. V. in Berlin. 26. neubearb. Aufl. [4 Bde.] Bd. 3. (2 Lfgn.) Lfg. 1. Berlin: Ernst & Son 1933. (XIC, 676 S.) kl. 8°.

IX. Organische Industrie.

Chao-Lun Tseng und Edith Ju-Hwa Chu, *Verwendung einiger amerikanischer Sorten von Entfärbungskohle bei der Darstellung von d-Glutaminsäurehydrochlorid durch Hydrolyse von Weizenkleber*. Bei der Entfärbung der durch Hydrolyse von Weizenkleber mit HCl erhaltenen Lsg. zeigen 3 akt. Kohlen von EASTMAN KODAK Co. etwas schlechtere Wrkg. als eine japan. akt. Kohle. (J. Chin. chem. Soc. 1. 35—36. April 1933. Peking, Nat. Univ., Chem. Abt. [Orig.: engl.]) R. K. MÜLLER.

M. B. Markowitsch und W. W. Pigulewski, U. S. S. R., *Gewinnung von Äthylen aus äthylenreichen Gasen*. Die Gase werden in üblicher Weise durch Behandlung mit H_2SO_4 vom größten Teil des Propylens n. der höheren Olefine befreit, gewaschen, worauf vor, während oder nach dem Komprimieren der Gase organ. Lösungsm., in denen die Olefine leichter als die übrigen KW-stoffe l. sind, zugesetzt werden. Hierauf werden die Gase durch Abkühlung verflüssigt, das abgeschiedene W. abgetrennt u. in mehreren Kolonnen rektifiziert. (Russ. P. 29 165 vom 12/6. 1929, ausg. 28/2. 1933.) RICHTER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Walter, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Aceton* nach dem Hauptpatent 577 705 (s. u.) aus Acetylen u. W.-Dampf bei höheren Temp. unter Verwendung von Zn- oder Cd-haltigen Katalysatoren, dad. gek., daß man Katalysatoren verwendet, die aus poröser Kohle, wie z. B. Holzkohle, hochakt. Kohle u. dergl., bestehen, welche mit katalyt. wirksamen Stoffen, die neben Verbb. des Zn oder Cd bas. Verbb. bzw. Gemische der Alkalien oder Erdalkalien enthalten, beladen sind. — Z. B. werden 100 g akt. Kohle, die mit einer Lsg. von 50 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. 21 g ZnO in verd. Essigsäure imprägniert worden sind, auf ca. 405° im Al-Rohr erhitzt. Zur schnelleren Entfernung des aus der Essigsäure gebildeten Acetons wird zweckmäßig zunächst W.-Dampf übergeleitet. Nachdem das Destillat acetonfrei geworden ist, wird über den Kontakt ein Gemenge von Acetylen u. W.-Dampf, das vorher auf 400° vorerhitzt worden ist, geführt. Es wird Aceton in einer Ausbeute von über 90% der Theorie, bezogen auf das umgesetzte Acetylen, erhalten. In den Restgasen sind nur noch geringe Mengen Acetylen enthalten. Der Katalysator zeichnet sich durch lange Lebensdauer sowie die Fähigkeit aus, die Bldg. von unerwünschten Nebenprod. hintanzuhalten, da er die Ketonisierung des Acetylens bereits bei relativ niedrigen Temp. bewirkt. (D. R. P. 584 517 Kl. 12 o vom 25/5. 1930, ausg. 21/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 577 705; C. 1933. H. 608.) R. HERBST.

Gesellschaft für Kohlenteknik m. b. H., Deutschland, *Natriumcyanidherstellung*. HCN wird bei Temp. von 350—400° mit Na_2CO_3 zur Rk. gebracht, das aus Krystallsoda durch vorsichtiges Entwässern bei Temp. gewonnen wird, bei denen Schmelzung nicht eintritt, z. B. bei 102° entweder im Vakuum oder in inertem Gastrom. Dem HCN ausgesetzte Vorrichtungsteile bestehen aus Al. (F. P. 751 191 vom 21/2. 1933, ausg. 28/8. 1933. D. Prior. 26/2., 21/4. u. 3/10. 1932.) MAAS.

Herbert Wittek, Schomberg b. Beuthen, Darstellung von Cyanamiden der Erdalkalien und des Magnesiums. Zu F. P. 702 137; C. 1931. II. 1194 ist nachzutragen die Verwendung von Holzkohle als Katalysatorträger. (D. R. P. 583 476 Kl. 12 k vom 6/10. 1929, ausg. 4/9. 1933.) MAAS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Ivan Gubelman** und **John M. Tinker**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., Darstellung von 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinon, durch Einw. von wss. NH₃ u. einem Oxydationsmittel, wie Chloraten oder Bromaten des Na, K oder NH₄, Nitrobenzol, dessen Sulfonsäuren oder deren Salzen, auf Anthrachinon-2,6- bzw. -2,7-disulfonsäure bei erhöhten Temp. (170—173 bzw. 175—180°) unter Druck. — Das Verf. ist im übrigen völlig analog demjenigen für die Darst. von 2-Aminoanthrachinon aus Anthrachinon-2-monosulfonsäure (vgl. NEWPORT CHEMICAL CORP., E. P. 370 724; C. 1933. II. 2753). (A. P. 1 910 693 vom 2/7. 1932, ausg. 23/5. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Polymerisationsprodukte aus Alkylenoxyden. Äthylen- oder Propylenoxyd wird der Einw. alkal. wirkender Mittel, wie NaOH, KOH, Na-Acetat, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck unter Erhitzen in Ggw. organ. Fl., die unter den Rk.-Bedingungen mit dem Alkylenoxyd selbst nicht reagieren, unterworfen. Als geeignete organ. Lösungsm. eignen sich für das Verf. KW-stoffe, Äther u. Ester, vor allem aber das entsprechende polymere Oxyd selbst, beispielsweise, CCl₄, Bzl., Toluol, Diamyläther, Butylacetat, Dioxan, polymeres Propylenoxyd. Z. B. wird Äthylenoxyd in dem Maße, wie es sich polymerisiert, in eine Mischung von 10 kg polymerem Äthylenoxyd vom F. 57—62° u. 1 kg Ätzkalipulver bei ca. 110—130° eingeleitet. Innerhalb 3—4 Stdn. kann so die gleiche wie die angewandte Menge polymeres Äthylenoxyd erhalten werden. In entsprechender Weise ist polymeres Propylenoxyd in quantitativer Ausbeute u. hohem Reinheitsgrad erhältlich. (F. P. 750 520 vom 10/2. 1933, ausg. 11/8. 1933. D. Prior. 12/2. 1932.) R. HERBST.

C. H. Boehringer Sohn Akt.-Ges. (Erfinder: **Georg Scheuing** und **Max Göttler**), Nieder-Ingelheim a. Rh., Darstellung von Theophyllin und Paraxanthin aus den entsprechenden 8-Chlorverbb. durch katalyt. Hydrierung, dad. gek., daß die Hydrierung der Ausgangsstoffe in wss. Lsg. unter Zusatz von Alkali in Ggw. geringer Mengen von Katalysatoren (z. B. 0,1%) bei Temp. von etwa 100° u. Drucken von etwa 30—40 at unter lebhaftem Umrühren durchgeführt wird. Man hydriert z. B. 8-Chlortheophyllin in 1,6%ig. NaOH mit Ba-Pd-Kontakt bei 40 at bei 105° 3 Stdn., wobei eine Ausbeute von 80—90% an Theophyllin erzielt wird. Ebenso läßt sich 8-Chlorparaxanthin hydrieren. (D. R. P. 582 435 Kl. 12 p vom 21/12. 1928, ausg. 15/8. 1933.) ALTPETER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: **Ralph E. Lawrence**, Wickliffe, V. St. A., Kondensationsprodukte von Chinaalkaloiden. Man erhitzt Aldehydamine, z. B. Acetaldehydanilin mit z. B. Chinoidin (I) auf 100°, dann 130—140°; nach Erkalten hinterbleibt eine harzartige dunkle M. — Ferner kann man I mit Thiuramsulfiden, z. B. Tetramethylthiuramdisulfid auf 130° 15—20 Min. erhitzen. — Die Prodd. können als Zusatz zu Metallbeizbädern verwendet werden. (A. PP. 1 923 055, 1 923 056, 1 923 057 vom 19/12. 1931, ausg. 15/8. 1933.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Wilhelm Neumann**, Würzburg), Gewinnung von Oleandrin, dad. gek., daß man die Extraktivstoffe, die sich aus wss. oder wss.-alkoh. Auszügen aus Oleanderblättern (I) beim Einengen ausscheiden oder die man aus wss. Extrakten durch Ausschütteln mit Chlf. u. Abdampfen des Chlf. erhält, aus Methanol (II), gegebenenfalls unter Zusatz von etwas W., umkristallisiert. — Man läßt z. B. 1 kg trockene I mit 7 l W. 6 Stdn. stehen, preßt ab, extrahiert den Rückstand mit 4 l 50%ig. II, dann nochmals mit 3 l W., versetzt die vereinigten Lsgg. mit einer Lsg. von 120 g Pb-Acetat in 400 ccm W., filtriert, entbleit das Filtrat mit H₂S u. engt es im Vakuum auf 3 l ein. Der Nd. wird in 100 ccm w. II gel.; beim Erkalten kristallisiert das I zum größten Teil aus. Ausbeute insgesamt 1,1 g; F. 248 bis 249°. — Man kann auch die mit Pb-Acetat u. dann H₂S behandelte Lsg. mit Chlf. ausschütteln. — Die I können in frischem oder getrocknetem Zustand verwendet werden. — Zur völligen Reinigung wird das rohe Prod. einmal aus 50%ig. A. umkristallisiert. (D. R. P. 577 257 Kl. 12 o vom 26/11. 1931, ausg. 2/6. 1933.) ALTPETER.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Hans Mascheck, Zur Theorie des Färbvorganges von Cellulose. Es wird versucht, die direkte Färbung von Cellulose u. die Adsorption von S- u. Küpenfarbstoffen aus

ihren Lsgg. durch den Ausgleich von Potentialdifferenzen zu erklären. Die Festigkeit der entstandenen Vereinigung Farbstoff/Faser wird dabei bestimmt durch den Dispersitätsgrad des adsorbierten Farbstoffs u. den Grad der Entquellung der Cellulosefaser. Verss. werden mitgeteilt. (Melliands Textilber. 14. 507—08. Okt. 1933. Oberoderwitz.) SÜVERN.

R. Klaus, *Der Einfluß der Micellarstruktur auf das Anfärbvermögen der Kunstseiden.* (Vgl. C. 1933. I. 1869.) Durch Verss. wird gezeigt, daß die Farbstoffaufnahme von der Größe u. Orientierung der Mizellen abhängt. Bei gänzlicher Unorientierung der Mizellen entstehen große intermizellare Lücken, in denen die OH-Gruppen größtenteils freiliegen u. sich eine große Anzahl Farbstoffmoleküle anlagern kann. Solche Fäden färben sich am tiefsten an. Bei sehr gut orientierten Fäden liegen die größtenteils in der Längsachse des Fadens angeordneten Mizellen sehr eng aneinander, zahlreiche OH-Gruppen werden sich also durch gegenseitige Berührung absättigen. Nur ein kleiner Teil liegt frei, solche Fäden färben sich heller an. Ungleichmäßige Färbung beruht darauf, daß Größe u. Orientierung der Mizellen infolge z. B. von Spannungsunterschieden beim Spinnen nicht überall gleichmäßig ist. (Kunstseide 15. 357—60. Okt. 1933.) SÜVERN.

—, *Fixanol: ein neues Nachbehandlungsmittel.* *Fixanol* der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. dient zur Nachbehandlung direkter Farbstoffe, die dadurch wasch-, schweiß-, reib-, säure- u. überfärbecchter werden. Farbstoffe, die sich zur Fixanolbehandlung eignen, werden von den I. C. I. als „*Fixanol-Farbstoffe*“ gehandelt. Besonders eignet sich die Fixanolmethode für Zweitönfärbungen u. für Halbwollen. (Wool Rec. Text. Wld. 44. 705—06. 28/9. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Feltron C in der Filzfärberei.* *Feltron C* wird beim Färben von Haar- oder Wollfilzen, speziell für Hüte, zugesetzt; es befördert die Erreichung von klaren, hellen Tönen u. erhält gleichzeitig die gute Walkfähigkeit der Filze. (Wool Rec. Text. Wld. 44. 707. 28/9. 1933.) FRIEDEMANN.

C. Westgate, *Eine Färbemaschine für das gesamte Wollgewerbe?* Projektierung einer Anlage, bei der die Wäsche, das Färben u. das Trocknen der Wollwaren in einem fortlaufenden Arbeitsgang erfolgt. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 70. 17—18. 69—70. 123—24. 173—74. 225—27. 275—77. 333—34. 29/9. 1933.) FRIEDEMANN.

J. H. Easley, *Einige Färbereiprobleme beim Baumwolldruck.* Allgemeines über die Aufgaben des Coloristen in der Kattundruckerei: die Farbstoffe, die Verdickungen, die Lösungsm. u. die Hilfschemikalien. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 577—79. 25/9. 1933.) FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *η- π -Kontrolle beim Färben und Drucken von Baumwolle.* (Text. Recorder 51. Nr. 605. 53. Nr. 606. 49—51. 53. 15/9. 1933. — C. 1933. I. 3006.) FRIEDEMANN.

S. H. Williams, *Neue Fortschritte in der Anwendung echter Farbstoffe auf Baumwolle.* Besprochen werden *Naphthole*, *Rapidogene*, *Indigosole* u. *Küpenfarbstoffe*. *Naphthol AS-ITR* gibt mit *Echt-Rotsalz* oder mit *Base ITR* klare Rosatöne; es gehört zur substantiven Klasse u. ist gut für das Färben auf dem Jigger geeignet. Auch substantiv u. für App. geeignet ist *Naphthol AS-LB*, das echte Braun liefert. Schöne Schwarz ergeben die *Naphthole AS-SG* u. *AS-SR*. *Naphthol AS-GR* gab die ersten Naphtholgrün; mit *Echt-Blausalz BB* gekuppelt gibt es ein etwas blaues Grün. *Diazopon A* hält den im Färbepade gebildeten unfixierten Färbelack in feiner Verteilung u. Suspension. Die *Rapidogenfarben* stellen eine Weiterentw. der *Naphthole* dar, wie die wasserlöslichen *Indigosole* gegenüber den *Küpenfarbstoffen*. Bei diesen letzteren sind die Pasten in besonders feinen Dispersionen zu haben. Neu sind die auch in hellen Tönen echten *Indanthrengrau BG* u. *M.* (Amer. Dyestuff Reporter 22. 574—76. 25/9. 1933.) FRIEDEMANN.

Th. Egger, *Färben von Gebilden aus Acetylcellulose.* Die Verwendung von Farbstoffen der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist erläutert. (Melliands Textilber. 14. 500. Okt. 1933.) SÜVERN.

Mainquet, *Zur Färberei der Celluloseacetatseide.* Das Abziehen von Färbungen mittels Aktivkohle, durch Bleichen mit NaOCl oder KMnO_4 u. das Behandeln von Naturseide oder Viscoseseide enthaltenden Mischgeweben ist beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 757—61. Sept. 1933.) SÜVERN.

Georg Rudolph, *Cellitonätzblau 3 R.* Das Färben reiner Acetatseidegewebe u. von Mischgeweben aus Acetatseide u. Viscoseseide oder Baumwolle u. das Ätzen ist beschrieben. (Kunstseide 15. 361. Okt. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarte*. Halbwoollfarbstoffe, die aus neutralem Na₂SO₄-Bade gefärbt, Baumwolle, Wolle, Seide u. Viscosekunstseide möglichst gleichmäßig decken, zeigt die Firma KREUZSLER u. CO., Wiesbaden-Biebrich a. Rh., in einer Karte. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 453. 8/10. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten und Farbstoffe*. *Hystabol F u. D* für Färberei u. Druckerei sind wasserlösliche Farbstofflösungenm. der H. TH. BÖHME A.-G., Chemnitz, die sich für alle Farbstoffklassen eignen u. gegenüber Chemikalien u. Farbstoffen indifferent sind. Auch Acetatseidefarbstoffe u. Indigosole lösen sie gut u. sind ferner verwendbar zum Anteigen u. Verküpen von Küpen- u. S-Farbstoffen. — *Olifan E 19* der RÖHM u. HAAS A.-G., Darmstadt, dient als Zusatz zum Seifenbade zur Entfernung leinöhlaltiger Schichten u. Präparationen. (Mh. Seide Kunstseide 38. 428. Okt. 1933.) SÜVERN.

A. A. Saikin, *Phenolderivate des Alizarinsaphirols*. In Anlehnung an das Verf. des D. R. P. 445 269 (C. 1927. II. 872) wurde durch Einw. von Diaminoanthrazindisulfosäure (70% Diaminoanthrarufin- + 30% Diaminochryszindisulfosäure) in Ggw. von 32 Gew.-% B(OH)₃ auf 1 Mol. (+ 1—2% Anisol, Phenol, o- u. p-Kresol, o-Chlorphenol, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, α- u. β-Naphthol oder β-Naphtholmethylläther in der 3-fachen Menge 85—92%ig. H₂SO₄ Kondensationsprodd. erhalten, die durch Behandlung mit NaOH (bei maximal 35—40%), Na₂CO₃ oder NH₃, aber auch durch verd. Säuren unter Abspaltung von Sulfid in Farbstoffe von ähnlicher Echtheit wie *Alizarinsaphirol C I* übergehen. Keine Kondensation wurde mit Hydrochinon, p-Chlorphenol, Salicyl- bzw. Kresotinsäure, o- bzw. p-Nitrophenol, sowie p-Aminophenol erhalten. — Die nach dem Verf. des D. R. P. 443 585 (C. 1927. II. 336) erhaltene Di-(methylamino)-anthrarufindisulfosäure (deren Abscheidung entgegen den Patentangaben nicht mit HCl, wohl aber mit NaCl gelingt) ließ sich ebenfalls mit obigen Phenolen in Ggw. der 5-fachen Menge H₂SO₄ kondensieren. Allein der durch Säuren bewirkte nachträgliche Ersatz der SO₃H-Gruppe durch den Phenolrest verläuft hier nur sehr unvollkommen. Die Farbtöne sind zum Teil etwas verschieden von den obigen. Beim Ersatz der SO₃H-Gruppe durch den Phenolrest in alkal. Lsg. entfällt die Notwendigkeit zum Kühlen. Die gesamten erhaltenen Ausführungen sind nicht besonders echt. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilokrassotschnaja Promyslennost] 3. 155—58. Mai 1933.) BERSIN.

Heinrich Haase, *Neues über Buntpapierfarben*. I. II. Farblose aus sauren Farbstoffen auf Tonerdehydrat-Bariumsulfatsubstrat oder Tonerdekalksubstrat sowie aus bas. Farbstoffen, die mit Tamol, Katanal, Tannin unter Zuhilfenahme von Brechweinstein oder Antimonfluorid verlackt sind. Bei Herst. der Buntpapiere kommen als Bindemittel vorwiegend Casein u. Tierleim in Frage. (Farbe u. Lack 1933. 381. 391—392. 16/8.)

SCHEIFELE.

—, *Was muß der Farbenfachmann von den Schmelzfarben, Email- und Porzellanfarben wissen?* I. u. II. Porzellanfarben sind gefärbte Gläser (Glasuren), die durch Einschmelzen oder Einbrennen befestigt werden. Nach der Emailiertechnik wird zwischen Scharffeuer- u. Muffelfarben unterschieden. Für die einzelnen Farbtöne kommen folgende Metalloxyde bzw. -verbb. in Betracht: Weiß: Zinnoxid, Kaliumantimonat, Zirkonoxid. Gelb: Antimonoxyd, Bleioxid, Bariumchromat, Cerdioxyd, Eisenoxyd, Silbernitrat, Titandioxyd, Uranoxyd, Wismutchromat. Grün: Chromoxyd, Cerdioxyd, Kobaltgrün, Kupferoxyd, Kupferborat, Nickeloxyd. Blau: Kobaltoxyd, Kobaltoxydul, Smalte, Kobaltblau. Violett: Braunstein, Mangancarbonat, Goldchlorid, Kobaltoxyd, Zinnchlorid. Rot: Eisenoxyd, Eisenchlorid, Eisensulfat, Uranoxyd, Kupferoxydul, Zinnchlorürchlorid, Goldchlorid, Goldpurpur, Pinkrot. Braun: Mangansuperoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd. Schwarz: Iridiumoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Mangancarbonat, Mangansuperoxyd, Nickeloxyd. (Farben-Ztg. 38. 1216—17. 1240. 5/8. 1933.)

SCHEIFELE.

L. Vanino, *Über die Schwärzung des Chromoxydgrüns bei höherer Temperatur*. Chromoxydgrün nimmt beim Erhitzen an der Bunsenflamme eine grauschwarze Farbe an. Diese Schwärzung erfolgt auch bei Abwesenheit von Teerfarbstoff oder Kupfersalz u. beruht auf einer chem. Veränderung. (Farben-Chemiker 4. 327—28. Sept. 1933.)

SCHEIFELE.

J. Stewart Remington, *Die Herstellung von Ultramarin*. III. (II. vgl. C. 1933. II. 2598.) Prüfung von Ultramarin auf Färbvermögen, Kornfeinheit, Alaunbeständigkeit, freien Schwefel, Kieselsäure, Gesamtschwefel usw. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 251—54. Sept. 1933.)

SCHEIFELE.

E. Kindseher und Ph. Lederer, *Die Reaktionen der Bleiglätte mit Leinöl bei Zimmertemperatur*. Die bei der Umsetzung von Bleiglätte mit Leinöl gebildeten „Blei-

seifen“ enthalten auch bei der Bldg. unter Luftabschluß neben Leinölfettsäuren u. Blei erhebliche Mengen an wasserlöslichen Stoffen (vgl. CHARISIUS u. KINDSCHER, C. 1931. I. 3514). Es wurde nun festgestellt, daß die „Bleiseifen“ bei der Zerlegung mit verd. Schwefelsäure einerseits Bleisulfat u. andererseits freie Fettsäure u. Glycerin liefern. Danach werden die „Bleiseifen“ die Fettsäuren an Blei gebunden enthalten, da Glycerido bei der angewandten Säurebehandlung nicht zerfallen. Ferner vermögen die festen „Bleiseifen“ aus der Luft CO₂ aufzunehmen. (Farben-Ztg. 38. 1336—37. 2/9. 1933.) SCHEIFELE.

S. A. de Lacy, *Der Einfluß der Lagerung auf die Plastizität von Anstrichfarben*. Gelagerte Anstrichfarben wurden mittels Plastometers auf ihre Konsistenzänderung geprüft. Ölfarben halten sich meistens besser als Lackfarben. Letztere zeigen bei längerer Lagerung oft Eindicken bzw. Festwerden oder umgekehrt starke Viscositätsverminderung. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 16. 181—220. Juni 1933.) SCHEIFELE.

Adolf Mann, *Farben mit wässerigen Bindemitteln*. Herst. einer ölgebundenen Wasserfarbe: 10 Teile Kartoffelstärke mit 30 k. W. vermischen, 10 Natronlauge (10 B6) einlaufen lassen. Durch Einweichen von 6 Casein in 20 w. W. u. Einrühren von 10 Natronlauge (20 B6) Caseinslg. herstellen. Dann in einem Kopallack (20 Kongokopal, 50 Leinöl, 30 Whitespirit, 0,1 Mangan) Pigment anreiben, in 80 Leinöllack 150 W. einrühren u. die drei Lsgg. durch Homogenisierapp. geben. (Farbe u. Lack 1933. 417. 429. 6/9.) SCHEIFELE.

Richard Kempf, *Über das Abkreiden*. VII. *Praktische Studien über das Abkreiden von Ölfarbenanstrichen*. III. 2. [VI. (III. 1) vgl. C. 1933. I. 2611.] Die Bewitterungsverss. führten in der Vers.-Reihe B zu folgenden Resultaten: Die Abkreidefestigkeit von Lithoponeanstrichen wurde durch Zusatz von Bleichromat verbessert, durch Bleiweiß u. Sulfobleiweiß dagegen verschlechtert, während Zinkweiß prakt. ohne Einfluß war. Von den angewandten drei Lithoponesorten verhielt sich die ölsparende Sorte am günstigsten, Bronzesiegel am ungünstigsten, während Rotsiegel Mittelstellung einnahm. Von den angewandten zwei Bindemitteln zeigten Leinölstandöl bei Zinkweiß u. Leinölfirnsholzöl bei Bleiweiß das günstigste Verh. Als Zusatzpigment zur Lithopone ergab sich folgende abnehmende Rangordnung: Bleichromat, Bleiweiß, Sulfobleiweiß, Zinkweiß. (Farben-Ztg. 38. 1389—91. 1417—19. 1441—42. 30/9. 1933.) SCHEIFELE.

F. L. Browne, *Halbbarkeitsprüfung von Hausanstrichfarben*. Angaben über künstliche Anstrichbewitterung, Konstruktion der Prüfegestelle beim Freilagervers., Einfluß des Klimas, Auswahl der Holzart für die Probetafeln, Prüfung u. Auswertung der Witterungsverss. (J. chem. Educat. 10. 529—38. Sept. 1933.) SCHEIFELE.

L. Vanino und S. Rothschild, *Ein Beitrag zur Herstellung der Leuchtfarben*. (Vgl. C. 1932. II. 3162.) Es werden mehrere Veröffentlichungen von Rezepten für die Herst. von Leuchtfarben als fehlerhaft u. unvollständig kritisiert. Dann werden zuverlässige Vorschriften zur Anfertigung von verschiedenen Leuchtfarben angegeben. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 611—12. 7/9. 1933.) SCHUSTERIUS.

J. F. Sacher, *Bemerkungen zu den RAL-Prüfverfahren für Bleimennige*. In der RAL-Prüfvorschrift Nr. 844 B bleiben Bleisulfat u. metall. Blei als vorkommende techn. Verunreinigungen unberücksichtigt. Es wird empfohlen, die Best. der unl. Verunreinigungen auf die Best. des in HNO₃ nach erfolgter Red. sich ergebenden Rückstandes, der bei 105° getrocknet wird, zu beschränken. Als Einwaage wählt man 5—10 g Bleimennige. Zur Best. des Bleisuperoxyds ist nach den Erfahrungen des Vf. die Methode nach LUX-TOCHER genauer als das Jodometr. Verf. nach DIEHL-TOPF. Hierbei ist zu beachten, daß nicht zu viel überschüssige HNO₃ u. H₂SO₄ angewendet wird. (Farbe u. Lack 1933. 403—04. 23. Aug.) SCHEIFELE.

Hans Wolff, *Zur praktischen Prüfung von Standöl*. Bei der Prüfung von Standölen auf einen Geh. an überpolymerisierten Anteilen ist es nicht gleichgültig, welches Lösungsm. für die Verdünnungsprobe verwendet wird. Bei Standölen, die für Zinkweißemais besonders ungünstig sind, bekommt man fast mit allen Leicht- u. Schwerbenzinen deutliche Ausflockungen der hochkolloiden Anteile. Zweckmäßig werden für die Verdünnungsprobe Benzine vom Kp. 80—150° verwendet, die man vorher von Bzl.-KW-stoffen befreit hat. (Farbe u. Lack 1933. 426. 8/9.) SCHEIFELE.

Gaëtan-Prosper Lièvre, Frankreich, *Netzmittel für Textilbehandlungsbäder*. Verwendung von aus den Waschwässern der Raffination von KW-stoffölen erhaltenen organ. sulfonierten u. nicht sulfonierten Säuren bzw. deren Salzen mit geeigneten

Basen, namentlich von Na-Salzen *sulfonierter Naphthensäuren*. Ihre Wrkg. kann durch Zugabe von *ichthylsulfonsaurem Ammonium* verbessert werden. (F. P. 751 422 vom 27/5. 1932, ausg. 4/9. 1933.) R. HERBST.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben, Anhalt, *Verfahren zur Herstellung von Reinigungs- und Dispergierungsmitteln* durch Vereinigung von höhermolekularen Alkoholen oder Ketonen für sich oder in Verb. mit KW-stoffen mit alkal. reagierenden Salzen, wie Alkalicarbonaten, -boraten, -silicaten u. dgl., unter Verwendung von Emulgatoren, dad. gek., daß als Emulgatoren die Salze *aliph. Sulfonsäuren* verwendet werden. (D. R. P. 584 688 Kl. 23c vom 19/8. 1927, ausg. 22/9. 1933.) RICHTER.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Ferdinand Münz**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, *Verfahren zur Verhinderung von Fällungen aus hartem Wasser*, dad. gek., daß man dem W. Derivv. von ungesätt. Fettsäuren oder deren Estern zusetzt, die mindestens eine an C gebundene Schwefelsäuregruppe enthalten u. durch Behandeln der Fettsäurederivv. mit rauchender Schwefelsäure erhältlich sind. (A. P. 1 901 321 vom 6/4. 1929, ausg. 14/3. 1933. D. Prior. 17/4. 1928.) SCHMALZ.

Imperial Chemical Ind. Ltd., London, **William Marshall Hamilton**, Glasgow, und **James Stevenson Wilson**, Grangemouth, Schottland, *Verfahren zum Färben von Wolle, Acetatseide, Baumwolle und Mischgeweben daraus mit Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Stammküpen, die durch Reduzieren von Anthrachinonküpenfarbstoffen mit einem Hydrosulfit u. einem l. Phosphat von alkal. Rk., wie Di- u. Trikalium- oder -natriumorthophosphat, erhältlich sind. (E. P. 388 044 vom 17/7. 1931, ausg. 16/3. 1933.) SCHMALZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verfahren zum Bedrucken von Acetatseide*, gek. durch die Verwendung von nitrierten Azofarbstoffmonosulfonsäuren, die z. B. durch Kuppeln von diazotierten Nitranilinmonosulfonsäuren mit Mono- oder Dialkylanilinen oder durch Nitrieren von Azofarbstoffen aus diazotierten Aminobenzolmonosulfonsäuren u. Mono- oder Dialkylanilinen erhältlich sind. Genannt sind die Azofarbstoffe aus diazotierter 1-Amino-4-nitrobenzol-3-sulfonsäure u. 1-Methyl-3-diäthylaminobenzol oder 1-Methyl-2-monoäthylaminobenzol, aus diazotierter 1-Amino-3-nitrobenzol-4-sulfonsäure u. 1-Methyl-3-diäthylaminobenzol oder 1-Methyl-2-monoäthylaminobenzol, aus diazotierter 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure u. Diäthylaminobenzol oder 1-Methyl-3-äthylaminobenzol, aus diazotierter 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure u. 1-Methyl-2-monoäthylaminobenzol oder 1-Methyl-3-diäthylaminobenzol; ferner die nachträglich nitrierten Azofarbstoffe aus diazotierter 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure u. 1-Methyl-3-diäthylaminobenzol, aus diazotiertem 2,5-Dichlor-1-aminobenzol oder 3-Chlor-1-aminobenzol u. 1-Diäthylaminobenzol-3-sulfonsäure. Man erhält rötlichgelbe bis orangerote oder rote Drucke. (F. P. 748 403 vom 2/1. 1933, ausg. 4/7. 1933. D. Prior. 6/1. 1932. E. P. 395 949 vom 3/1. 1933, ausg. 17/8. 1933. D. Prior. 6/1. 1932.) SCHMALZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Ernest William Kirk**, Spondon b. Derby, *Erzeugung von Färbungen auf der Faser*. Man vereinigt ein Amid oder ein substituiertes Amid einer arom. Oxy-carbonsäure auf der Faser mit diazotierten Anthrachinonderivv., die eine diazotierbare externe NH₂ enthalten, wie Aminoarylderivv. Man kann entweder die Kupplungs- oder die Diazokomponente oder auch beide auf die Faser bringen u. dann entwickeln. Eine Mischung aus einer Suspension des 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon u. einer Lsg. des 2,3-Oxy-naphthoesäure-o-toluidids in NaOH gibt man zu einem Färbebad, das Textilseife u. Glucose enthält. In dieses Bad geht man mit einem Gewebe aus Celluloseacetatseide bei 50° ein, erhöht die Temp. in 1/2 Stde. auf 75° u. hält bei dieser Temp., bis die gewünschte Stärke erzielt ist; man geht dann in das Diazotierungsbad, das NaNO₂ u. Essigsäure enthält, spült nach 1/2 Stde. u. geht dann in ein k. Soda u. Seife enthaltendes Bad, man erwärmt langsam auf 75°, spült u. trocknet, man erhält waschechte blaue Färbungen. Man bedruckt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer Druckpaste aus 2-Oxycarbazol-3-carbonsäureanilid, 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon, CH₃OH, Gummi arabicumverdickung 1:1, trocknet, dämpft 1/2 Stde. unter Druck, wäscht, diazotiert in einem NaNO₂ u. Essigsäure enthaltenden Bade, seift in einem Soda u. Seife enthaltenden Bade erst kalt u. dann bei 75°, spült u. trocknet. (E. P. 396 429 vom 26/10. 1931, ausg. 31/8. 1933.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **Ernest William Kirk** und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man vereinigt Diazoverbb. von Aminocanthrachinonderivv., bei denen die NH₂ nicht

unmittelbar an den Anthrachinonkern gebunden ist, mit Kupplungskomponenten. Man dispergiert 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon u. Diacetoacetyl-o-tolidin in seifenhaltigem W., behandelt hierin Garn aus Acetatseide 1 Stde. unter Erwärmen auf 70°, bis die gewünschte Farbtiefe erzielt ist; man geht dann in ein NaNO₂ u. Essigsäure enthaltendes Diazotierungsbad u. dann in ein Soda u. Marseiller Seife enthaltendes Entwicklungsbad. Man erhält lebhaftes grasgrüne, dem Entbastungsbadewiderstehende Färbungen. Die in analoger Weise aus diazotiertem 1-Methylamino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon u. Phenol erhältlichen Färbungen sind licht- u. wasserecht grün. Mit β -Oxynaphthoesäure erhält man rötlich blaue, mit β -Naphthol schwarzviolette, mit m-Phenylendiamin gelblich flaschengrüne, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon flaschengrüne Färbungen. (E. P. 396 430 vom 26/10. 1931, ausg. 31/8. 1933.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Ernest William Kirk**, Spondon b. Derby, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 1-Amino-4-alkyl-, -aralkyl- oder -arylaminoanthrachinonen auf der Faser mit Kupplungskomponenten. Man behandelt Acetateidengarn mit einer wss. Dispersion von 1-Amino-4-p-tolylamino-5-oxyanthrachinon 2 Stdn. unter Erwärmen auf 70°; dann geht man in das Diazotierungsbad u. in das m-Oxydiphenylamin enthaltende Entwicklungsbad, man erhält kräftige braune Färbungen. Die Färbungen aus diazotiertem 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sind olive, mit m-Phenylendiamin gelblich-olive, mit β -Naphthol violett, mit β -Oxynaphthoesäure violett. (E. P. 396 431 vom 26/10. 1931, ausg. 31/8. 1933.) FRANZ.

Bleacher's Association Ltd., Manchester, **Charles Schwabe Parker**, **Charles Leonard Wall** und **Franklin Farrington**, Bolton, Lancaster, England, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man die Faser wie üblich mit Lsgg. substantiver Kupplungskomponenten, z. B. von 2,3-Oxynaphthoesäurearylid, gründiert, dann mit Diazoniumsalzsgg. behandelt u. das Gewebe schnell über 50°, zweckmäßig auf etwa 100° erhitzt, z. B. durch Trocknen auf dampfgeheizten Trommeln. Die Färbung wird auch bei Verwendung schwer kuppelnder Diazoverbb. schnell entwickelt; man erhält tiefere Farbtöne als bei der üblichen NaBentw. Besonders günstig gestaltet sich die Anwendung von Reserven, da die Kupplung auch bei erhöhtem Geh. der Diazolsgg. an organ. Säuren nicht beeinträchtigt wird. (E. P. 389 853 vom 25/9. 1931, ausg. 20/4. 1933.) SCHMALZ.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, insbesondere Acetatseide*, dad. gek., daß man als Diazokomponenten 1-Amino-4-alkyl-, -aralkyl- oder -arylaminoanthrachinone bzw. deren Oxyverbb. verwendet. Genannt sind: 1-Amino-4-p-tolyl-, -p-anisyl-, -phenyl-, -p-aminophenylaminoanthrachinon; 1,5-Diamino-4,8-diphenylaminoanthrachinon; 1-Methylamino-4-p-aminophenylaminoanthrachinon; 1-Amino-4-phenylamino-5-oxyanthrachinon; 1-Amino-4-methoxyanthrachinon; 1-Amino-4-acetaminoanthrachinon. Man erhält mit den verschiedensten gebräuchlichen Kuppelungskomponenten rote, braune, graue, blaue, violette u. grüne Töne. (F. P. 744 400 vom 21/10. 1932, ausg. 19/4. 1933. E. Prior. 26/10. 1931.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser im Zeugdruck*, dad. gek., daß man Druckpasten aus Gemischen von Kupplungskomponenten, wie Naphtholen, 2,3-Oxynaphthoesäurearylid, Pyrazolonen, Dioxychinolinen, Acetessigsäurederiv., oder deren Salzen mit NaOH u. Verbb., die durch Umsetzen von unsulfonierten Diazoverbb., wie Diazo-2- oder -4-nitrobenzol, mit Sulfonsäureamid, aus organ. Sulfonsäuren oder Sulfonsäurechloriden u. NH₃ oder primären aliph., araliph. oder aromat. Aminen entstehen, z. B. 1-(p-Toluolsulfamino)-benzol-4-sulfonsäure, aufdruckt, trocknet, gegebenenfalls dämpft u. dann bei erhöhter Temp. absäuert. (F. P. 735 865 vom 23/4. 1932, ausg. 16/11. 1932. Schwz. Prior. 25/4. 1931.) SCHMALZ.

Deutsche Hydrierwerke A.-G., Rodleben b. Roßlau, Anhalt, *Herstellung von Farbstoffen*. Man verestert oder acidyliert OH- oder NH₂-Gruppen enthaltende Farbstoffe als solche oder während ihrer Herst. mit solchen organ. einbas. Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder ihren Halogeniden oder Anhydriden, die substituierte oder unsubstituierte aliph. oder cycloaliph. KW-stoffradikale enthalten, die den entsprechenden Carbonsäuren seifebildende Eigg. verleihen. Die Farbstoffe liefern schäumende Lsgg. u. gelieren zu seifeähnlichen Gelen. Wegen ihrer kolloiden Eigg. sollen sie zur Herst. von Druckpasten dienen. Die mit ihnen gefärbten Faserstoffe besitzen

bei großer Weichheit wasserabstoßende Eigg. Man behandelt 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure mit *Stearylchlorid* in Ggw. von säurebindenden Mitteln u. kuppelt die erhaltenen Verb. in alkal. Lsg. mit Diazoverbb. Man kondensiert 1 Mol. *Tetradecylsulfchlorid*, darstellbar aus *Tetradecylsulfonsäure* oder ihrem Na-Salz u. PCl_5 , mit 1 Mol. *p*-Phenylendiamin, die erhaltene Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ wird diazotiert u. mit leicht l. Kupplungskomponenten vereinigt. *p*-Phenylendiamin kann man auch durch Behandeln mit Fettsäuren, Naphthensäuren oder Harzsäure in die entsprechenden Säureamide überführen. Aminoazobenzol oder andere Aminoazoverbb. kondensiert man mit Caprin-, Laurin-, Öl- oder Ricinusöl-, Naphthen- oder Harzsäure u. sulfoniert das Prod. mit rauchender H_2SO_4 bei niedriger Temp. — Man kondensiert Rosanilintrisulfonsäure mit *Laurinsäure* in Ggw. von wss. Pyridin, der Farbstoff *Na-Salz der Lauroylrosanilintrisulfonsäure* färbt Wolle in der üblichen Weise. Auf *Neutralrotbase* läßt man in Nitrobenzol *Laurinsäurechlorid* einwirken u. gibt dann Dimethylsulfat zu der sd. Lsg. des Prod. in Xylol, das erhaltene *Dimethylsulfatadditionsprod.* des *Lauroylneutralrots* färbt Wolle. — Man kondensiert β -Naphthol mit Chinondichloridiimid in A., läßt auf das Aminophenonaphthazoniumchlorid in Nitrobenzol Palmitinsäurechlorid einwirken u. sulfoniert das Prod. mit rauchender H_2SO_4 , das Salz der *Na-Palmitoyleminophenonaphthazoniumdisulfonsäure* dient zum Färben von chromierter Wolle. *Fluoresceintetrasulfonsäure*, darstellbar aus Fluorescein u. rauchender H_2SO_4 , kondensiert man in Pyridin mit *Myristinsäurechlorid* u. führt das Prod. in das Tetranatriumsalz über. Das erhaltene Na-Salz der *Myristoylfluoresceintetrasulfonsäure* färbt Wolle. — Man kondensiert *Benzoflavinbase* mit *Laurinsäurechlorid* in Nitrobenzol bei 125° u. sulfoniert das Prod. mit rauchender H_2SO_4 , das Na-Salz der *Lauroylbenzoflavinsulfonsäure* färbt Wolle. Man kondensiert *Alizarinsaphirol B* mit *Laurinsäurechlorid* in wss. Pyridinlg., das erhaltene *Lauroylalizarinsaphirol* färbt Wolle. Man kondensiert unsymm. *Dimethyltoluthionin* mit *Undecylensäurechlorid* in Nitrobenzol unter Zusatz von Pyridin bei 100°, das Prod. färbt Wolle. (E. P. 393 966 vom 11/9. 1931, ausg. 13/7. 1933.)

FRANZ.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und Clifford Paine, Blackley, Manchester, Herstellung von Azofarbstoffen. Man vereinigt ein diazotiertes Amin der Benzol- oder Naphthalinreihe mit einem 1-m- oder 1-p-Aminoaryl-3-methyl-(oder 3-carboxy)-5-pyrazolon oder ihren Sulfonsäuren, diazotiert die so erhaltene Aminoazoverb., kuppelt mit einer Mittelkomponente, diazotiert wieder u. kuppelt in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit einem Naphthol, Naphthylamin oder Aminonaphthol oder ihren Sulfonsäuren oder einer Naphtholcarbonsäure oder ihren Sulfonsäuren oder einem N-substituierten Naphthylamin oder N-substituierten Aminonaphthol, wobei der N-Substituent eine diazotierbare NH_2 enthalten kann. Der Azofarbstoff Sulfanilsäure \rightarrow 1-m-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 2,5-Dimethoxyanilin \rightarrow 1-p-Aminobenzoylamino-8-naphthol-4-sulfonsäure färbt Baumwolle blaugrün, nach dem Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhält man gelblichgrüne Färbungen. Der Farbstoff Sulfanilsäure \rightarrow 1-m-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure \rightarrow 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure färbt Baumwolle u. Viskosekunstseide blaugrün. Der Farbstoff 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure \rightarrow 1-m-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Naphthylamin-2-thioglykolsäure \rightarrow 2-p-Aminobenzoylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure färbt Baumwolle blaugrün. Durch Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit Acetessig-o-chloranilid erhält man waschechte gelbgrüne Färbungen. Verwendet man als Endkomponente 1-Methylaminonaphthalin-7-sulfonsäure, so erhält man einen Baumwoll u. Viskosekunstseide blaugrün färbenden Trisazofarbstoff. Der Farbstoff 2,5-Dichloranilin-4-sulfonsäure \rightarrow 1-m-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure \rightarrow 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure färbt Baumwolle grünstichig blau, 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure \rightarrow 1-p-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure \rightarrow 1-o-Chlorbenzoylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure gelbgrün, m-Aminobenzoessäure \rightarrow 1-p-Aminophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure \rightarrow 1-Naphthylamin \rightarrow 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure grün, Sulfanilsäure \rightarrow 1-(4'-Amino-3'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, darstellbar durch Sulfonieren von 1-p-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit HClO_3 in Tetrachloräthan \rightarrow 2,5-Dimethoxyanilin \rightarrow 1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure grün, Anilin-3-sulfonsäure \rightarrow 1-(4'-Aminonaphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure \rightarrow 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure blaugrün, Anilin-3-sulfonsäure \rightarrow 1-m-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1-Amino-

2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → 1-Amino-5-naphthol blaugrün, Sulfanilsäure → 1-p-Aminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon → 1-Naphthylamin-2-thioglykolsäure → 1-Naphthol grün. (E. P. 397 879 vom 26/11. 1931, ausg. 28/9. 1933. F. P. 746 406 vom 24/11. 1932, ausg. 29/5. 1933. E. Prior. 26/11. 1931.) FRANZ.

Theodor E. Knowlton, New York, *Bedrucken von Papier auf beiden Seiten*. Die Papierbahn wird zunächst zwischen zwei Walzen auf der Rückseite u. dann zwischen zwei anderen Walzen auf der Vorderseite bedruckt, wobei zwischen der zweiten elast. Gegendruckwalze u. dem Papier ein Band aus nicht absorbierendem Metall abläuft, um ein Verschmieren des noch feuchten Drucks auf der Rückseite zu verhindern. (A. P. 1 922 372 vom 30/8. 1930, ausg. 15/8. 1933.) GROTE.

American Bank Note Co., übert. von: Peter Aitchison, Frank T. Wood und Arthur A. Wittnebel, New York, *Trocknen von bedruckten Flächen*. Ein Stapel oder eine Rolle der bedruckten Papierbogen wird in einen geschlossenen Raum gebracht, der unter Unterdruck gesetzt u. in den Ozon eingeleitet wird. (A. P. 1 925 429 vom 19/12. 1930, ausg. 5/9. 1933.) GROTE.

Arthur B. Glenn, Los Angeles, Amerika, *Herstellung von Mater*. Man bringt auf einen Karton eine Paste aus Mineralerde, wie Mg-Silicat, auf, trocknet die Paste u. glättet sie durch Abnehmen der oberen M., worauf die Zeichnung eingeritzt oder eingeztzt wird. Von dieser Mater werden durch Abgießen Stereotypieformen hergestellt. (A. P. 1 923 483 vom 7/12. 1927, ausg. 22/8. 1933.) GROTE.

John A. de Goyer, Amerika, *Stereotypiemater*. Die vertieften Stellen der Mater werden mit hitzebeständigem Material, wie Lehm, ausgefüllt, worauf die Mater um die vertieften Stellen herum verzinnt wird. Die vertieften Stellen werden dann vom Lehm befreit u. mit dem Gießmetall, wie Al, ausgegossen. (A. P. 1 922 031 vom 4/1. 1932, ausg. 15/8. 1933.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: Alexander Murray, Rochester, New York, *Abformen von Gelatinereliefs mittels leicht schmelzbarer Legierung*. Vor dem Abguss wird das Relief mit einem dünnen Überzug einer organ. Fl., wie Isoamylphthalat, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Chinolin, n-Butylphthalat oder Dekahydronaphthalin versehen. (A. P. 1 917 387 vom 11/5. 1932, ausg. 11/7. 1933.) GROTE.

Johann Unverzagt, Offenbach a. M., *Herstellung von gegen Öle, Fette und deren Lösungs- und Waschmittel undurchlässigen Lederschläuchen für lithographische und Offsetfarbwalzen*, dad. gek., daß der fertig zusammengearbeitete Lederschlauch vor dem Aufziehen auf den Walzenkern nur auf der Innenseite mit gegen die erwähnten Stoffe indifferenten Mitteln, beispielsweise Zellstoffesterlsgg., imprägniert u. mit einer genügend starken Schicht derselben überzogen wird. (D. R. P. 582 596 Kl. 151 vom 25/5. 1928, ausg. 6/9. 1933.) GROTE.

Herbert J. Wolfe, The manufacture of printing and lithographic inks. New York: MacNair-Dorland Co. 1933. (295 S.) 8°. M. 6.—

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

M. Rangaswami, *Wachsfreier Schellack*. Der wachsfreie Schellackfilm ist klarer, weniger hygroskop. u. widerstandsfähig gegen Abreiben u. kurze Bewitterung, aber andererseits von geringerer mechan. Festigkeit u. geringerer Elastizität als der wachshaltige Schellackfilm. Das Schellackwachs wirkt als Plastifikator. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 262. Sept. 1933. Indian Lac Res. Inst.) SCHEIF.

Walter Meyer, *Vom angeblichen Gummilack*. Bei den sog. Gummilacken vom „Gummbaum“ handelt es sich um vulgäre Kunstharz- u. Naturkopallacke. (Farbe u. Lack 1933. 401—02. 23. Aug.) SCHEIFELE.

J. C. Gehant, *Von der klassischen zur neuzeitlichen Lackbereitung*. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 14. 6—8. 13/7. 1933.) SCHEIFELE.

Hans Dautz, *Nitrolacke gegen Alkydharzlacke?* Angaben über die anstrichtechn. Eigg. von Alkydharz-(Glycerin-Phthalsäureharz-)lacken. (Farbe u. Lack 1933. 425 bis 426. 6/9.) SCHEIFELE.

Ray C. Martin, *Pigmente für Celluloselacke*. Angaben über weiße, schwarze, blaue, grüne, rote u. braune Pigmente für Celluloselacke. (Metal Clean. Finish. 5. 283—88. 327—33. Aug. 1933.) SCHEIFELE.

Hans Dautz, *Pastenfarben für Nitrolacke*. (Farbe u. Lack 1933. 464. 27/9.) SCHE.

John Mc E. Sanderson, *Lacklösungsmittel*. Gruppe VI: *Ketone*. Gruppe VIII: *Sonstige Lösungsmittel*. (V. vgl. C. 1933. II. 2601.) Die wichtigsten Ketonlösungsm. sind Aceton, Acetonöl, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Mesityloxyd. Von sonstigen Lösungsmm. werden Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkoholläther (Äthylglykol etc.), Nitrobenzol, Furfurol, Amylamine u. Amylene beschrieben. Tabelle der wichtigsten physikal. Kennzeichen dieser Lösungsmm. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 18. 6—8. 7/9. 1933.) SCHEFFELE.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von chlorierten Polymerisaten*. (Nachtrag zu E. P. 395 291; C. 1933. II. 2756.) Außer der Acrylsäure, ihren Derivv. oder Homologen kann man auch *Polyvinylalkohol*, seine Ester wie das *Polyvinylacetat*, *-chloracetat*, *-chlorid*, *-propionat*, seine Äther wie den *Polyvinyläthyl-*, *-chloräthyl-* oder *-butyläther* oder Polyvinylketone wie *Vinyläthylketon* oder ihre Mischungen chlorieren. (F. P. 750 873 vom 16/2. 1933, ausg. 21/8. 1933. D. Prior. 24/2. 1932.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, *Überzugslack für Kunstleder*. Auf den üblichen Grundlack aus gekochtem *Leinöl* bringt man einen letzten Überzugslack, der als Hauptbestandteil ein durch Erhitzen eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrbas. Säure u. einem trocknenden Öl erhaltene synthet. Harz enthält. Ein solches Harz kann z. B. aus *Glycerin*, *Phthalsäureanhydrid* u. *Leinöl* oder einem anderen trocknenden Öl, wie *chines. Holzöl*, *Perillaöl*, *Sojabohnenöl*, nach bekannten Methoden hergestellt werden. (E. P. 394 000 vom 18/12. 1931, ausg. 13/7. 1933. A. Prior. 18/12. 1930.) BEIERSDORF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Überzugslack für die Herstellung von Ledertuch u. dgl.* Der „Lackkörper“ setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen: 1. *Asphalt*, *Gilsonit*, *Petrolpech* o. dgl.; 2. einem filmbildenden, durch Sauerstoffaufnahme trocknenden Stoff, z. B. gekocht. *chines. Holzöl* oder *Leinöl* oder einem synthet. Harz aus einem mehrwertigen Alkohol (*Glycerin*) u. einer mehrbas. Säure (*Phthalsäure*), dessen Eigg. bei der Herst. durch Mitverwendung von trocknendem Öl u. Harz modifiziert wurden; 3. einer organ. Eisenverb., z. B. *Eisen-Oleat*, *-Resinat*, *-Linoleat*, *-Naphthenat* usw. Als Lösungsm. eignet sich z. B. ein Gemisch aus *Solvent-naphtha* u. *Terpentinöl*. (E. P. 390 628 vom 18/3. 1932, ausg. 4/5. 1933.) BEIERSD.

Frank Hartranft Reichel, Fredericksburg, V. St. A., *Überzugsmasse*, insbesondere für *Metall*, *Papier*, *Gewebe*, *Filme* aus regenerierter Cellulose u. Cellulosederivv., vorzüglich auch für die Herst. von Sprech- u. Tonfilmen, bestehend aus beispielsweise 82,75 Teilen einer l. *Polyvinylverb.* (ein Gemisch aus 80 Teilen *Vinylchlorid* u. 20 Teilen *Vinylacetat*), 10 Teilen *Dibutylphthalat*, 6 Teilen *Diamylphthalat*, 0,75 Teilen *Ozokerit* u. 0,5—2% *Wachs* (Paraffin, Spermacetiwachs u. dgl.). Durch einen Zusatz von bis zu 5% *Nitrocellulose* kann die Härte der M. gesteigert werden. (E. P. 389 914 vom 1/12. 1931, ausg. 20/4. 1933. A. Prior. 15/12. 1930.) ENGEROFF.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. L. Davies, *Die Zug-Dehnungsbeziehungen bei Hartgummi*. Beschreibung einer Standardfestigkeitsprüfmaschine (= Extensometer), mit der genaue Messungen der geringen Dehnungen bei Hartgummi ausgeführt werden können. Hartgummi befolgt das HOOKESSCHE Gesetz nicht, infolge seines plast. Flusses. Der Einfluß von Ruß u. anderen Füllstoffen auf Hartgummi wird untersucht. (Trans. Instn. Rubber Ind. 9. 130—49. Aug. 1933.) H. MÜLLER.

B. Dogadkin und M. Lawrenenko, *Über den Zustand des Kautschuks in Lösungen*. II. Mitt. *Temperatureinwirkung auf Viscosität von Lösungen verschiedener Konzentration*. (I. vgl. C. 1933. I. 1531.) Die relative Viscosität von Kautschuklsgg. bis 0,3% ändert sich mit der Temp. nicht, von 0,3—10% nimmt sie bei steigender Temp. ab. Vf. nimmt daher auch auf Grund der Messungen von ABERNETHY (C. 1926. I. 783) an, daß es sich unter 0,3% um Moleküllsgg. handelt, von 0,3—10% um Mizellenlsgg. u. daß in Lsgg. höherer Konz. der Kautschuk eine kontinuierliche Phase des Systems bildet. (Kautschuk 9. 97—100. Juli 1933.) H. MÜLLER.

Keiichi Shimada, *Studien über die Natur der Wirkung organischer Beschleuniger auf die Gummivulkanisation*. II. *Besondere Eigenschaften organischer Beschleuniger*. Teil I. (I. vgl. C. 1933. II. 1438.) Vf. klassifiziert die Beschleuniger bezüglich der Wrkg. auf Gummisole in 3 Gruppen. Die Beschleuniger der dritten Gruppe wirken ebenso wie Temp. über 70° depolymerisierend auf die Kautschuk-KW-stoffe der Gummisole.

Mathemat. Behandlung des Themas u. Berechnung der Depolymerisationskonstante. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 52B—56B. Febr. 1933.) H. MÜLLER.

Keiichi Shimada, *Studien über die Natur der Wirkung organischer Beschleuniger auf die Gummivulkanisation*. III. *Besondere Eigenschaften organischer Beschleuniger*. Teil 2. *Die Wirkung der Ostromysslenskischen Vulkanisationsagentien auf Gummisole*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die OSTROMYSSLENSKISCHEN Agentien verringern die Viscosität der Gummisole, indem sie die Kautschuk-KW-stoffe depolymerisieren, worauf eine chem. Rk. zwischen diesen u. den vulkanisierenden Agentien eintritt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 56 B—58 B. Febr. 1933.) H. MÜLLER.

American Chicle Co., Long Island City, übert. von: **Marcus A. Gordon**, Little Neck, *Gewinnung von Sapotillbaumgummi oder ähnlichem Gummi aus Füllerrückständen*. Die Preßrückstände der Gummireinigung werden mit einem h., fl. wachsartigen Material behandelt, welches unschädlich gegenüber dem betreffenden Gummi u. mit ihm mischbar sein muß. Die Schmelze, welche den Gummi absorbiert hat, wird sodann durch Abkühlen verfestigt. Geeignete Wachsorten sind Carnauba-, Candelilla- u. Bienenwachs oder ihre anorgan. Derivv., wie Carnaubate. Ferner können Oleostearin, gehärtete Öle u. harte Seifen Verwendung finden. (A. P. 1 877 299 vom 16/10. 1931, ausg. 13/9. 1932.) DREWS.

J. B. Kleinert Rubber Co. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Oberflächenverzierungen auf Kautschuk*. In die Vulkanisierform wird ein entsprechend gemustertes Gewebe eingelegt u. die Kautschukplatte ohne äußeren Druck auf poröse oder hohle Gegenstände vulkanisiert. (E. P. 395 156 vom 6/7. 1932, ausg. 3/8. 1933. D. Prior. 17/11. 1931.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Samuel Graham Ball** und **Ernest William Allen**, Birmingham, *Herstellung von Bällen, insbesondere Golfbällen*. Man überzieht den Kern mit einer verhältnismäßig dünnen Schicht von unvulkanisiertem Kautschuk, Guttapercha, Balata oder ihren Mischungen, darauf mit dem übrigen Kautschuk, Guttapercha oder Balata bis zur Fertigstellung des Balles, trocknet u. unterwirft den Ball einer ganzen oder teilweisen Peachy-Vulkanisation. Hierauf wird der Ball in bekannter Weise geformt. (E. P. 396 530 vom 9/6. 1932, ausg. 31/8. 1933.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kautschukumwandlungsprodukt*. Unvulkanisierter oder vulkanisierter Kautschuk wird mit H₂F₂ (Gas, wss. oder andere Lsg.) behandelt. Das Prod. enthält 30% u. mehr F, doch entweicht beim Erhitzen oder an der Luft H₂F₂, bis das Prod. ca. 2% F enthält. Verwendung für Formmassen, plast. Massen, Kunstleder u. dgl. (F. P. 750 500 vom 9/2. 1933, ausg. 11/8. 1933. D. Prior. 9/2. 1932.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., *Härten von Kautschukoberflächen*. Die Oberfläche von insbesondere stark gefüllten Kautschukwaren (Fußböden, Schuhwaren, Schläuchen) wird mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Die Oberfläche wird härter, läßt sich besser reinigen u. ist widerstandsfähiger. (F. P. 749 642 vom 27/1. 1933, ausg. 27/7. 1933. A. Prior. 31/3. 1932.) PANKOW.

Kooperativa Förbundet Förening U. P. A., Stockholm, *Herstellung eines Kautschuk, Schwefel und Kork enthaltenden Fußbodenbelages*. In trockenem Zustand mischt man zunächst den Kautschuk mit 15—35% S u. Kork in einer Menge von 50 bis 80% der gesamten Mischung durch Kneten oder Walzen, wobei die Korkstücke jedoch nicht zerdrückt werden dürfen. Gegebenenfalls kann man Farb- u. Füllstoffe zusetzen. Nach der Formgebung wird die M. sodann unter hohem Druck warmvulkanisiert. Die Abkühlung erfolgt unter Beibehaltung des Preßdruckes. Anschließend kann das Prod. geschliffen oder poliert werden. (N. P. 50 897 vom 10/4. 1931, ausg. 23/5. 1932.) DREWS.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Claassen, *Zur Frage des Verkochens*. Entgegnung auf die Ausführungen WEBRES (C. 1933. II. 1444). (Dtsch. Zuckerind. 58. 567. 8/7. 1933.) TAEGENER.

A. L. Webre, *Zur Frage des Verkochens*. (Vgl. C. 1933. II. 1444.) Nach Beobachtungen des Vf. ist die Temp. der Füllmasse, die ein schlechter Wärmeleiter ist, beim Verlassen der Rohre nicht einheitlich. Damit kann die Mutterlauge im Sud sehr leicht infolge lokaler Überhitzung in den Rohren stellenweise untersätt. werden, wodurch eine Wiederauflsg. von Zuckerkrystallen eintreten kann. Durch die eingebaute Zir-

kulationseinrichtung wird jedenfalls eine stärkere Durchmischung der M. erreicht u. lokale Überhitzung vermieden. Nach wie vor hält Vf. — ohne Außerachtlassung der Wrkg. des hydrostat. Druckes auf den Kp. — an der C. 1933. I. 3136 wiedergegebenen Vorstellung von der Rolle der Dampfbläschen bei dem Prozeß fest. (Dtsch. Zuckerind. 58. 793—94. 7/10. 1933.)

TAEGENER.

S. Stare, *Konduktometrische Kontrolle des Verkochens*. Das Ziel der konduktometr. Kontrolle des Verkochens ist, die Übersättigung der Saccharose in der fließenden Phase des Kochprozesses zu bestimmen. Aufbauend auf den Unterss. von HONIG u. ALEWIJN (C. 1930. I. 2323) hat Vf. eine ganze Reihe von Suden (Säfte erster u. zweiter Klasse der Raffinerie, d. h. Füllmasse mit Reinheitsquotienten von 100 bis 98° u. Aschequotienten von 0,12 bis 0,15 bzw. 0,45—0,50) unter Benutzung der Leitfähigkeitskontrolle verkocht. Nach Überwindung einzelner Schwierigkeiten konnten die Verkochungen nach den Ausschlägen des Instrumentes geleitet werden. Vf. empfiehlt besonders, den ersten Einzug nach dem Zusetzen der Impfkristalle möglichst groß zu machen, da sich sonst Konglomerate bilden infolge zu hoher Übersättigung, hoher Viscosität u. schlechter Zirkulation. Auch später sollen immer große Saftmengen in die Kochapp. eingezogen werden, um die Übersättigung genügend zu senken. Eine Konz. von 73° Brix sollte bereits die obere Grenze sein. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 83. 807—21. Sept. 1933.) TAEG.

O. Spengler, F. Tödt und J. Wigand, *Die Kontrolle des Verkochens von Zuckersäften unter Benutzung der elektrischen Leitfähigkeit*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1933. I. 2618.) In Fortsetzung früherer Arbeiten besprechen Vf. krit. neuere Arbeiten über elektr. Leitfähigkeits-Kochkontrolle u. geben zur Vermeidung von Fehlern eine besondere Elektrodenanordnung sowie mehrere für die direkte Anzeige der Verkochung geeignete Schaltungen an. Eine einheitliche Festlegung des Anfangspunktes am Meßinstrument für alle Sude ist deswegen nicht möglich, weil dann ein konstanter Brixgeb. der einzuziehenden Säfte bedingt wäre, was zwar für die Verkochung von Raffinadeklären, nicht aber für gewöhnliche Betriebs-Dicksäfte zutreffen würde. Zur Kenntnis der absol. Leitfähigkeitswerte (Vergleichszahlen) muß die Kapazität der Elektroden (Eichung) vor u. nach der Campaigne bestimmt werden. Zu ihrer Ausführung geben Vf. einige Vorschriften an. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 83. 822—32. Sept. 1933.) TAEG.

Otto Meyer, *Beitrag zur Bewertung des Rohzuckers nach seiner Qualität*. Der Affinationswert allein müßte als Wertmesser für die Qualität des Rohzuckers gelten. Er ist vom Rendement völlig unabhängig. (Dtsch. Zuckerind. 58. 776. 30/9. 1933.) TAEG.

George Arceneaux, C. C. Krumbhaar und R. B. Bisland, *Zuckerrohruntersuchungen zur Bestimmung der zu erwartenden Mühlenausbeute*. Verschiedene Rohsorten wurden bei großer Mühlenwrkg. auf einer Versuchsmühle geprüft. Von 8 Rohvarietäten wurden die charakterist. Brix- u. Zuckererd.-Faktoren u. Saftextraktionswerte bestimmt. Es zeigen sich bei den einzelnen Sorten wichtige Differenzen in verschiedenen Beziehungen, die in dem sogen. „Spielartkorrektionsfaktor“ ausgedrückt werden, der natürlich für die einzelnen Sorten verschiedene Werte hat. (Facts about Sugar 28. 350—53. Sept. 1933.)

TAEGENER.

Josef Dömötör, *Schnelle Handelsanalyse von Schlempekohle*. Analysenvorschrift. Man bestimmt im wss. Auszuge CO₂, K als KClO₄, Summe von K + Na als Chloride oder direkt Na als Uranylzinknatriumacetat. Über Einzelheiten u. Berechnungsformeln vgl. Original. (Z. Spiritusind. 56. 195. 14/9. 1933. Stara-Kaniza, Jugoslawien.)

GROSZFELD.

Felix Fischl, *Nachweis und Bestimmung der Fructose in Gegenwart von Glucose*. (Vgl. C. 1933. II. 627). Beschreibung des Verf., bei dem mit besonderem Cu-Reagens nur 5 Min. auf 60° erhitzt wird. Arbeitsvorschrift im Original. (Chim. et Ind. 23. Sond.-Nr. 6 bis. 1123—24. Juni 1933.)

GROSZFELD.

M. Wagenaar, *Der Nachweis von Fructose auf mikroskopischem Wege*. Der zu prüfende Zucker oder die Substanz werden in 1 Tropfen einer 2%₀ig. Lsg. von α -Naphthal in Glycerin suspendiert u. dann auf den Tropfen eine etwa gleiche Menge H₂SO₄ gegeben. Durch die eindringende Säure entsteht um das Ketoseteilchen eine schön blauviolette Umrandung, während Aldoseteilchen ungefärbt bleiben. Nach Kontrollverss. lieferten Glucose, Lactose, Arabinose, Maltose keine, Fructose, Saccharose eine starke, Raffinose eine schwächere, Rhamnose u. Galaktose eine äußerst geringe Färbung. Noch 1% Fructose in nichtfärbendem Zucker war nachzuweisen. Anwendung zum Nachweis einer Milchzuckerfälschung mit Saccharose. Nachweisgrenze, gegebenenfalls nach Ausziehen mit verd. A. u. Prüfung des Rückstandes, etwa bis zu 0,1%₀. — Verunreinigungen

(Papierstückchen) liefern bisweilen kornblumenblaue, nicht blauviolette Rk. (Pharmac. Weckbl. 70. 1029—34. 30/9. 1933.) GROSZFIELD.

XV. Gärungsgewerbe.

Václav Vilikovsky, *Die Brenneischlempen in Theorie und Praxis*. Zusammenfassender, ausführlicher Bericht. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 8. 1—38. 1933.) MAUTNER.

L. Idoux, *Studie über die Zusammensetzung der Peches*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 2604.) Es folgt die Beschreibung der Analyse von gebrauchten Pechen, u. a. mit verschiedenen Lösungsmitteln im Soxhletapparat, woraus die allmähliche Zersetzung des Peches bzw. der einzelnen Pechbestandteile ersichtlich ist. Vf. schlägt daher vor, von Zeit zu Zeit dem Pech im Pichapparat Paraffin zuzusetzen, um die Leichtflüchtigkeit des Peches wieder zu erhöhen, u. gegebenenfalls auch Kolophonium. Unter Beachtung dieser Angaben u. der Tatsache, daß eine höhere Erhitzung des Peches als 190° nur schädlich ist, können wesentliche Ersparnisse erzielt werden. (Brasserie et Malterie 23. 197—200. 20/9. 1933.) SCHINDLER.

Herzberg, *Richtiger und fehlerhafter Kellerbau*. Prakt. Angaben für Anlage u. Ausstattung eines Weinkellers. (Schweiz. Wein-Ztg. 41. 565—66. 581—82. 5/9. 1933. Trier.) GROSZFIELD.

Valentin Söngen, *Über die Verwendung des Schwefels im Weingärungsgewerbe*. Prakt. Angaben zur Dosierung des SO₂-Zusatzes. (Destillateur u. Likörfabrikant 46. 437—39. 14/9. 1933. Braunschweig. Konserven-Ztg. 1933. Nr. 38. 6—7. Hallgarten, Weinberatungsstelle.) GROSZFIELD.

Lucien Semichon und Michel Flanzky, *Zur Reifung der Trauben*. Das übliche Verf. der Auftrennung der organ. Säuren nach KUNZ u. Abänderungen desselben liefern für Äpfelsäure viel zu hohe Ergebnisse; der Wert schließt u. a. Glyoxylsäure ein, die nach der Rk. von CANNIZZARO in Oxalsäure u. Glykolsäure umgelagert werden kann. Polarimetr. Best. der Äpfelsäure liefert stets viel niedrigere Ergebnisse als nach KUNZ. Zur Abschätzung des Reifungsgrades der Trauben empfiehlt sich Best. der gesamten organ. Säuren (A), der Weinsäure (T), der Nichtweinsäure (A-T), der Äpfelsäure u. der Aldehydsäuren, deren Menge besonders charakteristisch für den Reifungsgrad ist. (Rev. Viticulture 79 (40). 197—99. 21/9. 1933.) GROSZFIELD.

J. Dubaquié, *Zur colorimetrischen Eisenbestimmung in Rotweinen*. Nochmalige Bemerkungen zu RIBEREAU-GAYON. (Vgl. C. 1933. II. 2070.) (Ann. Falsificat. Fraudes 26. 418—20. Juli/Aug. 1933. Bordeaux, Station Oenologique.) GROSZFIELD.

Publicker, Inc., Philadelphia, übert. von: Carl Haner, Moylan, und Oscar Gamper, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Biochemische Herstellung von Butylalkohol und Aceton*. Zur Gewinnung einer Impfmischung mit gesunden Kulturen von geeigneten Bakterien wird eine Kohlehydrate u. stickstoffhaltige Nährstoffe enthaltende Mischung nach der Sterilisierung mit Butylalkohol u. Aceton produzierenden Bakterien geimpft u. während des Wachstums derselben mit O₂ oder Luft behandelt. Die Hauptgärung wird in üblicher Weise durchgeführt. (A. P. 1 848 010 vom 6/8. 1930, ausg. 1/3. 1932.) R. HERBST.

E. I. Du Pont De Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Alexander Izsak und Forest I. Funk, Wilmington, *Verfahren zur Herstellung von Butylalkohol, Aceton und Isopropylalkohol* durch Vergärung von nicht stärkehaltigen wasserlöslichen Kohlehydraten mittels *Clostridium saccharobutylicum-gamma*. Der Bacillus lebt auf Reis, der auch die Quelle seiner Gewinnung ist. Er vergärt nicht unbehandelte Getreidestärke, seine Sporen sind gegenüber einer Temp. von 100° bei 5 Min. Einw. widerstandsfähig. Melassen werden bei Konz. von 0,5—7,5% u. Temp. von 24—40° ohne Zusatz fremder Eiweißstoffe, N- u. P-haltiger Stoffe, glatt vergoren. (A. P. 1 908 361 vom 28/5. 1931, ausg. 9/5. 1933.) G. KÖNIG.

Horace Edward Hall, Amerika, *Verfahren zur Herstellung von Butyl-, Äthylalkohol, Aceton und Säuren der Paraffinreihe durch Gärung*. L. oder unl. Kohlehydrate oder deren Gemische, die tier. oder tier. u. pflanzliche Eiweißstoffe enthalten, werden mit Mischungen von Bakterien, die im symbiot. oder metabiot. Verhältnis zueinander stehen, wie z. B. *Bac. Butacone-Bac. mesentericus*, *Bac. mesentericus-Bac. Butylicus* oder *Bac. Granulobacter pectinovorum*, vergoren. (F. P. 731 268 vom 11/2. 1932, ausg. 31/8. 1932.) G. KÖNIG.

Rudolph S. Oppenheim, Seattle, Washington, V. St. A., *Herstellung von Milchsäure aus vergärbaren organischen Stoffen*. Diese werden mit geeigneten Enzymen in Lactose verwandelt u. aus dieser unter den gegebenen Verhältnissen in Ggw. von Kalk Ca-Lactat gebildet. Durch Erhitzen werden suspendierte organ. Feststoffe gefüllt, die Lsg. mit verd. H₂SO₄ in CaSO₄ u. verd. Milchsäure umgesetzt, die Säurelsg. mit CaCO₃ unter Rühren in Lactat übergeführt u. dieses durch Kühlung abgeschieden u. gewaschen. Mit starker H₂SO₄ wird dann CaSO₄ gefällt u. die konz. Milchsäure isoliert. Alkal. gemachte Milch, event. nach Koagulation durch Erhitzen, kann ebenfalls zur Bldg. der verd. Lactatlsg. verwendet werden. (Can. P. 302 938 vom 19/9. 1928, ausg. 12/8. 1930.) DONAT.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Hugh Raymond Stiles**, Terre Haute, Vigo, Indiana, Maryland, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Propionsäure durch Gärung*. Vorteile z. B. bezüglich der Ausbeute werden auf katalyt. Wege durch Zusatz geringer Mengen, wie z. B. 1—3% der üblichen Maische, an sogenannten *Bentoniten* oder *aktivierter Tonerde* erzielt. Genannt werden z. B. „Bentonit B“ u. *aktivierte Tonerde „1228 G“*. Das letztere ist ein teilweise entwässertes *Aluminiumoxydtrihydrat*. Im übrigen werden die üblichen Bakterien, Nährstoffe usw. verwendet. (E. P. 396 968 vom 8/11. 1932, ausg. 7/9. 1933. A. Prior. 29/6. 1932.) DONAT.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

F. G. Braithwaite, *Konservenindustrie*. Entw., heutiger Stand u. noch vorhandene Mängel im Zusammenhang. (J. South-Afric. chem. Inst. 16. 44—52. Juli 1933.) Gd.

W. A. Uglov, *Surrogatbrot*. Zusammenfassend wird die Anwendbarkeit von verschiedenen Zusätzen (Gersten-, Buchweizen-, Mais-, Sojabohnenmehl, Kartoffeln, Stroh u. a.) zu Weizen- u. Roggenbrot bezüglich der genießbarkeit besprochen. (Militärmed. Z. [russ.: Wojenno-medizinski Shurnal] 3. 402—11. 1932.) KLEVER.

Mario S. Penteado, *Ist die Banane nahrhaft?* An Hand vergleichender analyt. Unters. wird entgegen anderweitig vertretenen Anschauungen der Nachweis für den hohen Nährwert der Banane geführt. (Chimica 1. 176—79. Juli 1933.) HELLRIGEL.

Raoul Lecoq, *Nährwert und Vitaminreichtum der Früchte von Phoenix dactylifera L.* Die Datteln bestehen zu zwei Dritteln aus Zuckern, von denen etwa 60% reduzierende Zucker u. 40% Saccharose sind. Unter den mineral. Stoffen findet sich viermal so viel Magnesiumoxyd als Calcium. Der Nährwert der Früchte ist jedoch mindestens doppelt so groß als der der Saccharose, was dem Vitaminreichtum zuzuschreiben ist. Sie enthalten Vitamin B u. Antiskorbutvitamin. Auch Wachstumsvitamin ist vorhanden (Vitamin A oder aber eine seiner Vorstufen). Die Vitamine D u. E fehlen dagegen prakt. (Bull. Soc. bot. France 80. 338—48. 10/9. 1933.) LINSER.

—, *Der Vitamingehalt der Obst- und Gemüsekonserven*. Durch den Konservierungsvorgang wird das Vitamin C u. vielleicht auch Vitamin D angegriffen. Die Vitamine A, B u. E bleiben unversehrt. (Allg. dtsh. Konserven-Ztg. 20. 539—40. 7/9. 1933.) Gd.

Heinrich Fincke, *Zur Entwicklung der Ansichten über die Wirkung des Zuckers auf Zähne und Gesundheit*. (Vgl. C. 1933. I. 522.) Histor. Rückblick. (Schulzahnpflege 21. Nr. 6. 15 Seiten. 18. Juni 1933. Sep.) GROSZFELD.

L. Borasio und **F. de Rege**, *Der „Pneumodynamometer“, ein neuer Apparat zur Bestimmung der Qualität von zur Brotbereitung bestimmten Mehlen*. Mit Hilfe eines Unter- bzw. Überdruckluftbehälters wird ein plötzlicher Luftstrom erzeugt, der durch eine an einem Zwischenbehälter in elast. Umhüllung angebrachte Teigmasse gebremst wird. Die von einem Indicator aufgenommene Kurve des Druckverlaufes wird zur Ermittlung der Zähigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit u. Bruchhöhe des Teiges u. damit der Qualität des verwendeten Mehles ausgewertet. Vff. teilen mehrere Kurven mit u. erläutern deren Verwendung. (Ind. chimica 8. 1109—19. Sept. 1933. Vercelli, Mahl- u. Backlabor. der Reiskulturstation.) R. K. MÜLLER.

W. Grimmer und **S. Rauschnig**, *Peroxydasereaktion und Metalle*. Vers. mit STORCHSchem u. ROTHENFUSSERSchem Reagens, Guajactinktur, Benzidin u. Guajacol. Reines W., auch mit 0,1—1,0 mg Cu (als CuSO₄), gab negative Rk. Mit 1/30-m. Na₂HPO₄ zeigte sich eine nach einiger Zeit auftretende Verfärbung von Paraphenyldiamin bereits ohne Zusatz von Äthylhydroperoxyd, beschleunigt durch letzteres, sowie Spuren Cu. Auch ROTHENFUSSERS Reagens verhielt sich analog. Mischung von Na₂HPO₄ u. NaH₂PO₄ zeigte die Erscheinung stark abgeschwächt. Bei gekochter Kuh- u. Ziegenmilch wurden die Befunde von JESCHKI (C. 1933. I. 525) bestätigt. Fe wirkt wesentlich

schwächer als Cu, Ni fast ebenso stark. Mit Guajacol, Benzidin u. Guajactinktur trat mit allen geprüften Metallen keine Farbstoffbdg. ein. Besondere Vorzüge besitzt Guajacol, dessen Lsgg. bei genügender Empfindlichkeit völlig farblos bleiben. (Milchwirtschaftl. Forschg. 15. 381—83. 7/8. 1933. Königsberg, Univ.) GROSZFELD.

A. K. Balls und W. S. Hale, *Zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd*. Das beim jodometr. Verf. störende Freiwerden von J₂ beim Stehen von stark verd. sauren KJ-Lsgg. wird durch Zusatz von Pyrogallol stark verzögert, die Jodabscheidung aus H₂O₂ nur wenig. Zu 20 ccm H₂O₂-Lsg. wurden 25 ccm 2-n. H₂SO₄, die etwa 0,5 g Pyrogallol enthielten, u. 10 ccm 10⁰/₀ig. KJ-Lsg. gegeben u. nach 8—30 Min. mit 0,01-n. Thiosulfat titriert. Ergebnisse genau, Verf. besonders zur Unters. von H₂O₂ in Ggw. von Peroxydase geeignet. — Da durch O₂ aus Pyrogallol entstehende Oxydationsprodd. ebenfalls J₂ frei machen, ist auf Reinheit des Reagens zu achten. Purpurgallin (aus Pyrogallol + H₂O₂) stört nicht. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 395—97. 15/8. 1933. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) GROSZFELD.

A. K. Balls und W. S. Hale, *Bestimmung der Peroxydase in landwirtschaftlichen Produkten*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1932. II. 2892.) In einen Zylinder mit Glasstopfen werden soviel frisch ausgekochtes mit einer eimige cm hohen Schicht luftfreien Paraffins bedecktes W., daß mit den übrigen Zusätzen ein Vol. von 250 ccm gebildet wird, gegeben, 10—15 Min. bei 30° in einem Thermostaten gehalten, dann 25 ccm 0,2-mol. Phosphatpufferlsg. (p_H = 8,0), 4 ccm 0,1-n. H₂O₂ u. 6,25 ccm 10⁰/₀ig. reinste Pyrogallollsg. zugegeben, durch einen H₂- oder N₂-Strom gemischt u. die zu prüfende Enzymlsg. eingeführt. Nach nochmaliger Mischung wird das Gefäß in den Thermostaten zurückgebracht u. gleich nach dem Sammeln des Öles an der Oberfläche die erste Probe von 25 ccm durch Pipette mit raschem Auslauf entnommen. Man läßt in das Titriergefäß ausfließen, das 0,5 g Pyrogallol in 25 ccm 2-n. H₂SO₄ enthält. Dazu gibt man 10 ccm 10⁰/₀ig. KJ, läßt 12—20 Min. stehen u. titriert mit 0,01-n. Thiosulfat. In Zwischenzeiten von 2 u. 5 Min. entnimmt man weitere Proben, die man ebenso behandelt. Besprechung des Verlaufs der Rk. nach WILLSTÄTTER u. POLLINGER, Berechnung der Peroxydaseeinheiten an Hand von Verss. mit Merrettich (Tabelle im Original). Katalase stört beim Vers. nicht. Zur Extraktion von landwirtschaftlichen Prodd. werden 5 g des frischen Stoffes im Mörser mit Sand fein zerrieben u. allmählich 45 ccm 0,1-mol. Phosphatpufferlsg. zugegeben. Sand oder größere Teilchen werden dann durch Zentrifugieren oder Absitzenlassen beseitigt. Die erste Extraktion ist prakt. vollständig. Gefundene Peroxydaseeinheiten im kg: Malzkeime 550, Roggen 14, Weizen 10, Hafer 3, Zwiebeln 3, Sojabohnen 2. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 445—53. 15/8. 1933. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) GROSZFELD.

Zoltán Sándor, *Untersuchung einiger ungarischer Zwiebel-, Rettich- und Meerretticharten*. Analysenergebnisse. — Abänderung des WEENDERSchen Verf. zur Best. der Rohfaser: statt Filtration des mit Säure u. Lauge behandelten Stoffes wird Zentrifugieren empfohlen. Einzelheiten im Original (dtsh. Auszug). (Mezőgazdasági-Kutatószok 6. 274—82. Juli-Aug. 1933. Budapest, Inst. f. Lebensmittelchemie d. Techn. Hochsch.) SAILER.

K. Gneist, *Über die Bestimmung der Säuren und die Beurteilung des Silofutters*. (Zugleich Entgegnung auf eine Kritik W. Stollenwerks.) Vf. stellt fest, daß die bisher übliche WIEGNERsche Methode zur Best. der freien Säuren trotz der Einwände STOLLENWERKS (C. 1932. II. 463) weiter benutzt werden kann, u. gibt an, welche Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen. So wird bei Lsgg., deren p_H größer als 5 ist, leicht schon etwas NH₃ mit überdest. Auch die aus gemessener p_H-Zahl u. analyt. richtig ermittelter gesamter (freier + gebundener) Säure berechnete freie Säure entspricht nicht genau den tatsächlich vorhandenen Mengen an freien Säuren, da die für die Richtigkeit der BEHRENSschen Formeln gemachten theoret. Voraussetzungen nicht genau zu stimmen scheinen. Vf. hält außerdem die von STOLLENWERK angegebenen Milchsäurewerte für zu hoch, da sich danach etwa 75⁰/₀ der N-freien Extraktstoffe in Milchsäure hätten umwandeln müssen. Vf. hält zur Begutachtung der Silage weiterhin die gemessene p_H-Zahl am zuverlässigsten, besonders dann, wenn eine Kontrolle auf die Übereinstimmung zwischen gemessenen u. nach WIEGNER-Analysen berechneten p_H-Werten durchgeführt wird. (Landwirtsch. Jb. 78. 103—21. 1933. Leipzig, Landw. Physiol. Lab. am landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) LINSER.

Tres Gyogyszer-Vegyeszeti és Kereskedelmi R. T., *Verfahren zur Mehlerzeugung*. Zu dem Ref. von Oe. P. 133 134 ist nachzutragen, daß an Stelle der Keim-

substanz von Johanniskernkernen u. dergl. auch der daraus isolierte Kleber verwendet werden kann. Die Zusatzmenge schwankt zwischen $\frac{1}{4}$ u. 40% u. ist abhängig von der Art der Mehle u. dem erwünschten Effekt. (Vgl. Oe. P. 133 134; C. 1933. II. 633.) (F. P. 751 265 vom 23/2. 1933, ausg. 30/8. 1933. Oc. Prior. 19/5. 1932.) JÜLICHER.

Lauchlan Smillie, Australien, *Mehlpräparate für Kochzwecke*. Das Präparat besteht aus 50 Teilen Weizenmehl, 30 Teilen Indischem Roggenmehl oder Maismehl, 20 Teilen Erbsenmehl, etwas Pfeffer, Salz u. genügend W. zum Abbinden der Stoffe. (Aust. P. 8233/1932 vom 13/7. 1932, ausg. 6/7. 1933.) SCHÜTZ.

Kellogg Comp., übert. von: **Will K. Kellogg**, U. S. A., *Verfahren zur Herstellung von Weizenkleieprodukten*. Ein Teil des Weizens wird grob gemahlen, mit Kleie, W. u. Weizenmehl vermischt u. unter Druck gekocht. Anschließend wird auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 18—24% getrocknet u. vermahlen. Zum Schluß wird schwach geröstet. (A. P. 1 925 255 vom 18/5. 1929, ausg. 5/9. 1933.) SCHINDLER.

Franklin Kidd, Cambridge, *Verfahren zum Frischhalten von Früchten*. Zur Regulierung des Verhältnisses zwischen O u. CO₂ in der die Früchte umgebenden Atmosphäre wird die Luft dauernd aus dem dicht verschlossenen Aufbewahrungsbhälter abgesaugt, durch einen mit CO₂ absorbierenden Mitteln (Na- oder K-Carbonat-lsg.) besickelten Wasserturm geleitet u. nach Kühlung u. event. Zusatz von Frischluft wieder in den Aufbewahrungsraum eingblasen. Die Waschlauge wird durch Erhitzen regeneriert. (E. P. 397 848 vom 29/2. 1932, ausg. 28/9. 1933.) JÜLICHER.

Shellabarger Grain Products Co., übert. von: **William Lincoln Shellabarger**, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Sojabohnenmehl*. Man unterwirft die Sojabohnen einer Dampfbehandlung bei Temp. von 120 bis 212° F, besonders bei 140° F, unter Vakuum u. kühlt dann die Bohnen unter Einw. von CO₂ ab, um die Oxydation der Fette u. Öle zu verhüten. Die Bohnen werden dann in üblicher Weise auf Mehl weiterverarbeitet; das hierbei erhaltene Öl ist sehr klar u. frei von unangenehmem Geruch u. Geschmack. (E. P. 397 692 vom 17/10. 1932, ausg. 21/9. 1933. A. Prior. 9/11. 1931.) SCHÜTZ.

Liquid Coffee Products Corp., übert. von: **Gerald L. Wendt**, New York, *Herstellung von Kaffeeextrakt*. Man behandelt gemahlene u. geröstete Kaffeebohnen mit kochendem W., setzt bis 20% Glycerin hinzu u. verdampft das W. im Vakuum bei 90°, wobei die Kaffeebestandteile in das Glycerin übergehen u. so einen konz. Kaffeeextrakt bilden. (A. P. 1 925 159 vom 15/12. 1928, ausg. 5/9. 1933.) SCHÜTZ.

Shmith, Wilkinson Proprietary Ltd., übert. von: **Harry Woolf Shmith** und **Noel Percy Wilkinson**, Victoria, Australien, *Behandlung von rohem Fleisch und dergleichen*. Man behandelt das Fleisch mit einer Lsg. von NaH₂PO₄, Stärke, NaCl u. Na₂SO₃. Das so behandelte Fleisch behält seine natürliche Farbe. (Aust. P. 7670/1932 vom 2/6. 1932, ausg. 6/7. 1933.) SCHÜTZ.

Shmith, Wilkinson Proprietary Ltd., übert. von: **Harry Woolf Shmith** und **Noel Percy Wilkinson**, Victoria, Australien, *Behandlung von rohem Fleisch und dergleichen*. Man behandelt das Fleisch mit einer trockenen Mischung von NaH₂PO₄, Stärke, NaCl u. Na₂SO₃. Das so behandelte Fleisch behält seine natürliche Farbe. (Aust. P. 7671/1932 vom 2/6. 1932, ausg. 6/7. 1933.) SCHÜTZ.

Kraft-Phenix Cheese Corp., Delaware, übert. von: **Elmer E. Eldredge**, Wilmette, V. St. A., *Molkenpräparat*. Man dampft Molke ein, zerkleinert den Rückstand u. versetzt die M. mit 8% W., worauf man sie bis zum Auskrystallisieren des Milchzuckers stehen läßt. Das kuchenartige Prod. wird dann gepulvert. Das Prod. soll als Zusatz zu Nahrungsmitteln Verwendung finden. (A. P. 1 923 427 vom 13/2. 1929, ausg. 22/8. 1933.) SCHÜTZ.

Christina Hanson Evans, Birmingham, V. St. A., *Herstellung von Butter*. Man hält saure Sahne einige Zeit auf 63—64° F, setzt eine Mischung von NaCl u. NaHCO₃ hinzu u. verbuttert die M. (Can. P. 305 773 vom 3/2. 1930, ausg. 18/11. 1930.) SCHÜTZ.

[russ.] **G. A. Kosakow**, Fischkonservenproduktion. Leningrad: Lensabtechisdat 1933. (162 S.) Rbl. 2.85.

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

Johannes Scheiber, *Rationelle Synthesen auf dem Gebiete trocknender Öle*. Das durch Veresterung der Octadien-9,11-säure-1 (Ricinensäure) mit Glycerin erhaltene Triglycerid u. die dieses bis zu etwa 90% enthaltenden synthet. Öle mit folgenden Kenn-

ziffern: spezif. Gewicht 0,9417, SZ. 2—5, VZ. 190—194, JZ. (Wljs) 130 (nach $\frac{3}{4}$ Stde.), Mol.-Gew. 950, Brechungsindex bei 20° 1,4811, AZ. unter 10, Koagulationsgrad (durch SnCl₄) etwa 90%, weisen Ähnlichkeit mit Holzöl auf, ohne dessen Nachteile zu zeigen. Sie vertragen ein 1—2-std. Erhitzen auf 285° ohne zu gelatinieren, sie bilden durch Einfluß von Licht oder Katalysatoren (J, S, O₂) nicht das feste β -Glycerid u. stehen trotzdem in ihren Filmeigg. dem Holzöl nicht nach. Durch Zugabe von Antioxygenen (2,75% Resorcin oder 3,6% β -Naphthol) tritt bei ihnen im Gegensatz zu Holzöl u. Leinöl weder Trocknung noch O₂-Aufnahme ein. Beim Trocknungsprozeß ist also nicht so sehr die Anzahl als die Stellung der ungesätt. Bindungen maßgebend. Auch gemischt konjugiert-ungesätt. Glyceride, wie sie durch Umesterung von Holzöl mit Octadekadiensäure oder einfacher durch Verarbeitung des synthet. Öles mit 10—15% Holzöl erhalten werden, zeigen prakt. keine Gerinnungsgefahr; nicht bewährt hat sich jedoch eine Kombination von Octadekadiensäure (2 Teile) mit Ölsäure (1 Teil). Die Herst. des Octadekadiensäuretriglycerids aus Ricinusöl, die in direkter Weise durch Entwässerung infolge der dabei auftretenden Oxyölsäure, die ein Wiedererweichen des Filmes hervorruft, schwer gelingt, wird dadurch ermöglicht, daß man die Hydroxylgruppen der Ricinolsäurekomplexe mit Fettsäuren, Harzsäuren oder mit Octadekadiensäure verestert u. durch Spaltung der Ester die beabsichtigte W.-Abspaltung unter Ausbildg. einer neuen Doppelbindung bewirkt. In dieser Weise läßt sich auch Ölsäure über Dioxystearinsäure verarbeiten. Die Bldg. konjugiert-ungesätt. Glyceride erfolgt auch durch Verschiebung der isolierten Doppelbindungen der Leinöle u. Mohnöle z. B. durch „Blasen“ bei erhöhter Temp. u. Ggw. von Katalysatoren. (Angew. Chem. **46**: 643—47. 14/10. 1933.) GRIMME.

Guido Coatti, *Praktische Mitteilung über die Herstellung von Toiletteseife*. Winke zum prakt. Sud u. guten Ablichten. (Ind. saponiera Olii, Steariniera-Profumiera **33**: 81—82. 16/9. 1933. Bologna.) GRIMME.

—, *Herstellung von flüssiger Seife im Kleinbetrieb*. Beschreibung der Herst. von fl. Seife für Seifenspender (Cocosöl-Kaliseife) u. einer fl. Kopfwashseife (Olein-Kaliseife), der Färbung u. Parfümierung. (Seifensieder-Ztg. **60**: 718—19. 4/10. 1933.) FLOCH.

Karl Volz, *Bedeutung des Schaumvermögens von Waschbädern für die Waschwirkung*. (Vgl. auch REUMUTH, C. 1933. I. 1044.) Verss. mit einer Reihe im Handel befindlicher Waschmittel sind beschrieben. (Melliands Textilber. **14**: 505—06. Okt. 1933.) SÜVERN.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg und Rodleben bei Roßlau, *Herstellung von höheren Alkoholen*. Fette, Öle, Wachse, Fettsäuren u. dgl. werden bei höheren Temp. u. Drucken mit H₂ oder solchen enthaltenden Gasen in Ggw. von Metallsalzen höhermolekularer Carbonsäuren mit Ausnahme der entsprechenden Salze der Alkali-, Erdalkalimetalle u. der seltenen Metalle behandelt. Als Katalysatoren sind beispielsweise die Salze des Cu, Zn, Pb, Mn, Co, Ni, Hg der Palmitin-, Stearin-, Leinöl-, Harz- oder Naphthensäuren oder das Cr-Salz der Cocosnufölsäuren geeignet. An Stelle des fertigen Salzes können der zu reduzierenden Substanz die dasselbe bildenden bas. u. sauren Komponenten für sich zugegeben werden. Z. B. wird eine Mischung aus 1000 Gewichtsteilen Cocosnuffett, 20 Teilen Cu-Carbonat u. 100 Teilen Ölsäure bis zum Eintritt der Lösung erhitzt u. dann bei 280—300° einem H₂-Druck von 100—200 at ausgesetzt. Es werden in fast quantitativer Ausbeute *Cocosnuffetalkohole* erhalten. Der Vorteil des Verf. besteht darin, daß die zur Anwendung gelangenden Katalysatoren in dem Ausgangsstoff l. oder quellbar sind. (E. P. 396 311 vom 10/2. 1933, ausg. 24/8. 1933. D. Prior. 22/2. 1932.) R. HERBST.

Bruno Behrend, *Verfahren zur Herstellung von Speisefetten*, insbesondere Margarine. Dem Fettansatz wird eine Emulsion aus Malzextrakt oder Malzwürze u. Lecithin oder Cholesterin, die ca. 10% Reinlecithin enthält, zugesetzt. (F. P. 751 123 vom 20/2. 1933, ausg. 28/8. 1933. D. Prior. 20/2. 1932.) JÜLICHER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Desinfizierend wirkende Seifen*, gek. durch einen Geh. von 1 bis 2% metall. Ag in Gestalt von Pulver, Blättchen oder Flocken (Dicke 0,0002 mm), das mit H₂O₂, KMnO₄ oder durch anod. Oxydation aktiviert worden ist. Statt dessen können auch Silberperhalogenide oder -thiocyanate verwendet werden, die einerseits den Vorzug besitzen, leicht Ag-Ionen abzuspalten, andererseits die Verfärbung der Seife hintanzuhalten. Die Wrkg. der Seife wird durch Zugabe von akt. O₂ enthaltenden Stoffen, z. B. Na₃P₂O₇ oder NaBO₃ verstärkt, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß bei der Herst. so wenig W.

wie möglich zugegen ist. (E. PP. 395 570 vom 26/11. 1932, ausg. 10/8. 1933. D. Prior. 28/11. 1931, u. 395 572 [Zus.-Pat.] vom 28/11. 1932, ausg. 10/8. 1933. D. Prior. 28/11. 1932. F. PP. 746 401 vom 24/11. 1932, ausg. 29/5. 1933. D. Prior. 28/11. 1931, u. 42 548 [Zus.-Pat.] vom 26/11. 1932, ausg. 4/8. 1933. D. Prior. 28/7. 1932.) ENGEROFF.

Robert Braun, Paris, *Seifenstücke oder -tafeln*, die den Vorzug besitzen, gleichmäßig u. schnell zu trocknen, erhält man durch Umpressen von rauhen, mit Mustern, Knoten oder Löchern versehenen, imprägnierten Textilstreifen mit Seifenmasse. Bei der Herst. ist darauf zu achten, daß jeweils aus dem Seifenstück ein Ende oder eine Schlaufe des eingelegten Bandes herausragt, das als Aufhängung dient. (E. P. 388 786 vom 3/9. 1931, ausg. 30/3. 1933.) ENGEROFF.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Kurt Lindner** und **Rudolf Konrad**, Oranienburg), *Verfahren zum Reinigen von Wolle, Haaren, Häuten, Leder und dergleichen von Kalkverbindungen oder anderen durch seifenartige Reinigungsmittel allein nur schwer entfernbaren Verunreinigungen*, gek. durch die Verwendung von Waschlotten, die Gemische von niedrig molekularen anorgan. oder organ. Säuren, wie HCl, H₂SO₄, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, in ausreichenden Mengen mit hochmolekularen organ. Sulfonierungsprodd., wie hochsulfonierten Fettsulfonsäuren, Isopropyl-naphthalinsulfonsäure, u. gegebenenfalls noch organ. Lösungsmm. enthalten. (D. R. P. 580 212 Kl. 8i vom 3/5. 1928, ausg. 7/7. 1933.) SCHMALZ.

Beaudouin Stéverlynek, Belgien, *Verfahren zum Waschen von Hauswäsche ohne zu kochen*, dad. gek., daß man an Stelle von Seife Fettsalkoholsulfonate u. dgl. kalkbeständige Seifenersatzmittel verwendet. (F. P. 42 615 vom 3/12. 1932, ausg. 23/8. 1933. Belg. Priorr. 4/12. 1931 u. 26/11. 1932. Zus. zu F. P. 717 011; C. 1932. II. 2561.) SCHM.

Paul Jungblut, Seine-Inférieure, Frankreich, *Mittel zum Bleichen und zum Entfernen von Flecken aus Wäsche*, bestehend aus 12,5% Na₂O₂, 4,17% Citronensäure, 33,33% Seife, 41,66% Na₂CO₃ u. 8,34% Natriumsilicat. (F. P. 743 173 vom 28/12. 1931, ausg. 25/3. 1933.) SCHMALZ.

Carl Klein, Mannheim, *Verfahren zur Entrostung von Geweben unter möglicher Erhaltung der Zerreißfestigkeit*, dad. gek., daß man die Gewebestücke mit einer Titan^{III}-Sulfat-Lsg. u. verd. Schwefelsäure behandelt, dann auswäscht u. trocknet. Mit Vorteil lassen sich auch Lsgg. aus dem Schwefelsäureaufschluß von Titanmaterialien verwenden, deren Acidität vor der Verwendung durch starkes Verdünnen mit W. oder durch Abstopfen mit Kalk u. Abscheidung des ausgefallten Gipses vermindert worden ist u. die anschließend einer elektrolyt. Red. unterworfen worden sind. Die Zerreißfestigkeit der Gewebe wird durch die Behandlung kaum herabgesetzt. (D. R. P. 579 303 Kl. 8i vom 27/7. 1930, ausg. 23/6. 1933.) SCHMALZ.

Paul Borinski, Berlin, *Herstellung eines bleientfernenden Reinigungsmittels*, insbesondere für die menschliche Haut, 1. dad. gek., daß man organ. oder anorgan., an sich bleißösende Eigg. besitzenden Alkalisalzen Sauerstoff leicht abgebende Stoffe, insbesondere Peroxyde, zusetzt. — 2. dad. gek., daß man essigsauerm Natron Wasserstoff-superoxyd zusetzt. Beispiele: Fl. Präparat. Man löst 300 g Na-Acetat in 500 cem W. u. fügt 100 g Glycerin sowie 100 g 30%ig. H₂O₂ zu. Pulverförmiges Präparat. 600 g Natronseife werden mit 100 Teilen Na-Perborat u. 300 Teilen gepulvertem Na-Acetat gemischt. (D. R. P. 582 755 Kl. 30h vom 1/10. 1932, ausg. 22/8. 1933.) SCHÜTZ.

Ernst H. Riesenfeld, Berlin, *Unentflammare Fleckenreinigungsmittel*, bestehend bis zu 30 Vol.-% aus Bzn., weiterhin aus Chlormethyl oder Chlormethyl enthaltenden Chlorierungsprodd. aliphat. KW-stoffe u. gegebenenfalls anderen unbrennbaren fleckenreinigend wirkenden Lösungsmm. — Beispiel: Mischung aus 70 Vol.-% eines Methanchlorierungsprod., enthaltend 40 Vol.-% CCl₄, 30 Vol.-% Chlf., 20 Vol.-% Methylenchlorid u. 10 Vol.-% Chlormethyl, u. 30 Vol.-% Bzn. vom Siedebeginn 40°. (D. R. P. 584 515 Kl. 8i vom 14/5. 1931, ausg. 22/9. 1933.) R. HERBST.

Dreiturm-Seifenfabrik Viktor Wolf, Steinau, Kr. Schlüchtern (Erfinder: **Michael Lewinsohn**, Steinau), *Reinigungsmittel*, bestehend aus bzw. enthaltend Acetate der Alkali- oder Erdalkaligruppe als Hauptbestandteil gegenüber Kieselsäure bzw. Wasserglas. Das Prod. dient insbesondere für Haushaltzwecke zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen, wie keram. Gegenständen, Metallen, auch solchen aus Aluminium oder Al-Legierungen. Z. B. werden benutzt 50% Krystalsoda, 20% Borax, 25% Na-Acetat u. 5% Wasserglas. (D. R. P. 584 477 Kl. 22g vom 13/10. 1932, ausg. 20/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Budenheim, Akt.-Ges., Mainz, *Reinigungs- und Fettentfernungsmittel*, bestehend aus Gemischen von sekundären oder tertiären Alkaliphos-

phaten mit Al- u. bzw. oder Sn-Verbb. in solchen Mengen, daß 1⁰/₁₀ig. wss. Lsgg. Al, Sn oder Legierungen daraus bei 90° nicht angreifen. — 750 kg Na₃PO₄ krystall. werden trocken mit 250 kg Al-Sulfat krystall. vermischt. — 750 kg Na₃PO₄ calc. werden trocken mit 250 kg Al-Sulfat krystall. vermischt. — 5⁰/₁₀ig. Lsgg. dieser Gemische dienen zum Reinigen von fettigen Geräten u. Maschinenteilen aus Al, Sn u. deren Legierungen. (E. P. 390 249 vom 20/11. 1931, ausg. 27/4. 1933. D. Prior. 1/12. 1930. Oe. P. 133 883 vom 19/11. 1931, ausg. 26/6. 1933. D. Prior. 1/12. 1930.) SCHMALZ.

Chemische Fabrik Budenheim, Akt.-Ges., Mainz, Reinigungs- und Fettentfernungsmittel, bestehend aus Gemischen von Kieselgur oder Kieselsäuregel, vorzugsweise in trockener Form (10 kg), mit Alkaliphosphaten alk. Rk., z. B. Na₃PO₄ (90 kg). Die Zahlenangaben beziehen sich auf optimale Mengen. Die Präparate werden in wss. Lsg. angewandt. Die Lsgg. greifen Al, Sn oder Legierungen daraus nicht an. (E. P. 390 250 vom 20/11. 1931, ausg. 27/4. 1933. D. Prior. 11/12. 1930. Zus. zu E. P. 379 152; C. 1932. II. 3659. Oe. P. 133 882 vom 19/11. 1931, ausg. 26/6. 1933. D. Prior. 11/12. 1930.) SCHMALZ.

Herbert Walter, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmasse für Tapeten, Wand- und Deckenanstriche oder dgl. aus stärkehaltigen Erzeugnissen, wss. Chemikalienlsgg. u. gegebenenfalls Weichmachern unter Verkleisterung u. Durchkneten, dad. gek., daß 1 kg Roggennachmehl mit 0,66 kg einer verd. wss. Chemikalienlsg., z. B. Wasserglaslsg., behandelt wird. (D. R. P. 584 312 Kl. 22g vom 22/10. 1931, ausg. 18/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

[russ.] Wassili Wassiljewitsch Chowrin und W. W. Skworzow, Die Wege zur synthetischen Gewinnung von Fettsäuren. Moskau: Gisleprom 1933. (96 S.) Rbl. 1.80.

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

W. T. Astbury, Die X-Strahlenuntersuchung von Faserstrukturen. (Silk and Rayon 7. 400—01. 416. Sept. 1933. — C. 1933. II. 955.) SÜVERN.

P. Kraus, Neue Textilhilfsmittel. Färben u. Drucken mit *Acorit* u. die Verwendung von *Acorit* in der Naphtholfärberei behandeln Veröffentlichungen der H. TH. BÖHME-A.-G., Chemnitz. *Homogenit W Paste* der Firma dient zum Bleichen von Wolle mit H₂O₂, es schützt die Faser, weil ätzalkal. Stabilisatoren nicht mehr nötig sind. Für das Netzen, Reinigen, Abkochen u. Entschlichten von Baumwolle u. Kunstseide empfiehlt die Firma *Lanaclarin LT*, das auch zum Reinigen u. Entfetten von Wolle u. Halbwolle dient. Zum Nachmattieren von Kunstseide wird *Radiummattine M 116 B* verwendet, die Bäder sind haltbar u. können durch Nachsetzen konstant erhalten werden. Weiter veröffentlichte die Firma prakt. Richtlinien für die Ausrüstung von Kunstseidematerialien. — *Nibrenwachse* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. sind nicht brennbar, sie dienen in erster Linie zum Imprägnieren von Kabeln, Drähten u. Holz, sind aber auch für Textilien verwendbar. Sie werden farblos u. gefärbt angeboten. (Msehr. Text.-Ind. 48. 197. Sept. 1933.) SÜVERN.

Phil P. Ment, Richtiges Schlichten von Kunstseidenketten. Techn. Ratschläge. (Cotton 97. No. 9. 34—35. 48. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

K. Jochum, Zu dem Problem „Mechanischer Abbau der Stärke“. Bemerkungen zu dem Aufsatz von FEIBELMANN, C. 1933. I. 3819. Die Viscosität der Flotte wird durch Netzmittelzusatz herabgesetzt, ohne daß eine mechan. Einw. zu erfolgen hätte, die Flotte behält ihre Konsistenz, da im gesamten Arbeitsprozeß die von dem Praktiker stets zu beachtende mechan. Behandlung weitgehend angewendet werden kann. (Melliands Textilber. 14. 500. Okt. 1933.) SÜVERN.

W. Weltzien und W. Böcking, Neue Methode zur Adhäsionsbestimmung, besonders zur Prüfung von Schlichten, mittels Spannungsmessers. Quantitative Bestst. des Einflusses verschiedener Schlichten auf die Adhäsionsgröße wurden ausgeführt. (Mh. Seide Kunstseide 38. 422—26. Okt. 1933.) SÜVERN.

—, *Die „Nagelprobe“ für Kunstseidenschichten.* Die Nagelprobe wird abgelehnt, weil sie nicht dem Vorgang auf dem Webstuhl entspricht. Es kommt weniger auf guten Fadenschluß als auf glatte, nicht klebende Oberfläche an. (Mh. Seide Kunstseide 38. 420. Okt. 1933.) SÜVERN.

J. Andrew Clark, Stärken, Gummisorten und Dextrine für die Appretur von Baumwollstückenwaren. Besprechung der verschiedenen Stärkesorten: *Mais-, Kartoffel-*

Tapioca-, Weizen-, Sago- und Reisstärke. Dextrine, Gummi arabicum, Tragant u. Pflanzengummis. (Cotton 97. No. 9. 36—42. 89. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

E. Sifferlen, *Neue Gesichtspunkte betreffend die Verwendung der Leime und Gelatine bei Appreturen.* Empfehlung von Leim u. Gelatine an Stelle von Stärke, u. Ausführung einer Reihe von Rezepten für Appreturen aller Art. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 653—59. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

R. Kling, *Das Korte-Bastfaserbleichverfahren.* Im Gegensatz zur alten Cl-Bleiche ist das KORTE-Bleichverf. im wesentlichen ein Chlorierungsvorgang. Die verholzten Faserbegleitstoffe werden alkalilöslich gemacht, so daß die alkal. Kochungen abgeschwächt werden können. Wesentlich ist, daß die Säurekonz. während der Bleiche so eingestellt wird, daß Oxydationsvorgänge vermieden werden. Die Festigkeits- u. Gewichtsverluste sind gegenüber dem alten Bleichverf. günstig, weil die cellulose- u. pentosanartigen Begleitstoffe weniger beeinflusst werden. (Z. ges. Textilind. 36. 496—97. 4/10. 1933. Sorau, N.-L.) SÜVERN.

Otto Johannsen, *Über den Spinnwert der elementarisierten Flachsfaser.* Ungemischtes cotonisiertes Material kann wegen der schlechten Struktur der Einzelbastzelle, niedriger Dehnung, ungleichen Stapels u. Schwankungen der Faserdicken prakt. nicht verarbeitet werden. Durch Zusatz von Baumwolle ist abzuweichen. Probleme der Flachskultur, -aufschließung u. -verarbeitung werden erörtert. (Melliands Textilber. 14. 481—85. Okt. 1933.) SÜVERN.

W. Fehre, *Bleichen und Färben von Hutglocken aus sogenanntem Buntal.* Buntal, eine Faser aus den Blattrippen der Palmenart *Livistona Buri* (Philippinen) wird mit H₂O₂ unter Zusatz von Wasserglas oder Pyrophosphat gebleicht u. mit sauren oder direkten Farbstoffen, sehr oft auch — aber weniger gut! — mit bas. Farbstoffen gefärbt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 651—52. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

E. Belani, *Die Alfolisolierung in der Zellstoff- und Papierindustrie.* Wärmeisolierung nach dem „Knitterverfahren“ der ALFOL-DYCKERHOFF G. M. B. H., Hannover. (Zbl. Papierind. 51. 105—07. 1/5. 1933.) FRIEDEMANN.

E. Belani, *Die Alfolisolierung in Anwendung auf den umfangreichen isolierten Flächen der Zellstoff- und Papierindustrie.* Ergänzungen zu der vorstehend ref. Arbeit. (Zbl. Papierind. 51. 152—54. 1/7. 1933.) FRIEDEMANN.

Hoyer, *Das Mahlen des Stoffes für Rohdachpappen.* Techn. Ratschläge. (Czechoslov. Papier-Ztg. 13. Nr. 40. 2. Nr. 41. 3. 7/10. 1933.) FRIEDEMANN.

Alex. Annandale, *Ein umwälzendes Verfahren zum Entfernen von Drucker-schwärze.* Reinigung von Altpapier durch Mahlen im Holländer unter Zusatz nicht näher bezeichneter Chemikalien u. Weiterbehandlung in einer Waschmaschine nicht näher genannter Konstruktion. (Wld. Paper Trade Rev. 100. 1077—78. 6/10. 1933.) FRIEDEMANN.

Erik Häglund, *Neue Richtlinien bei der Zellstoffkochung.* (Zellstoff u. Papier 13. 473—76. Okt. 1933. — C. 1933. II. 2343.) FRIEDEMANN.

Fritz Ohl, *Neue Versuchsergebnisse zur Acetylierung von Holzzellstoffen und zur Verarbeitung essigsaurer Lösungen der Zellstoffacetylierung.* Nach mitgeteilten Verss. lassen sich bei höchstmöglichem Reinheitsgrad, feinsten Verteilung, sachgemäßer Vorquellung u. entsprechendem Feuchtigkeitsgeh. eines Zellstoffes Acetylcellulosen mit befriedigenden Eigg. in verhältnismäßig wirtschaftlicher Weise herstellen. Die Veresterung bis zu dem theoret. Wert von 62,5% Essigsäuregeh. ließ sich nicht durchführen, die Anlagerung der letzten Essigsäuremengen ging sehr langsam vor sich. Die Eg.-sauren Lsgg. der nicht weiter zu veresternden Acetate ergaben beim Verarbeiten nach dem nassen Verf. Erzeugnisse mit durchaus bemerkenswerten Eigg. (Kunststoffe 23. 226—29. Okt. 1933.) SÜVERN.

A. Rheiner, *Über die schwach acetylierten Cellulosefasern.* II. (I. vgl. C. 1933. II. 2344.) Besprechung des färber. Verh. auf Grund der Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 643—51. Sept. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Weniger bekannte Cellulosederivate.* Angaben über Butyl- u. Äthylcellulose, gemischte Äther, Cellulosestearat u. andere höhere Ester. (Vgl. NOWAKOWSKI, C. 1933. I. 2239). (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 257—58. Sept. 1933.) SCHEIFELE.

Heinrich Lotze, *Über die chemischen Veränderungen der Viscose bei der Alterung und ihre Feststellung durch Analyse.* Arbeiten, die sich mit den Rkk. zwischen den

Nebenprodd. der Cellulosexanthogenatherst. u. den Zerfallprodd. des Xanthogenats beschäffigen, sind krit. besprochen. (Kunstseide 15. 350—54. Okt. 1933.) SÜVERN.

Hans Schulz, *Die Viscositätserniedrigung von Nitrocellulose*. Übersicht über die Patente aller Länder seit 1899, die die Viscositätserniedrigung von Nitrocellulose betreffen. Man kann die Viscositätserniedrigung durch Vorbehandlung des Ausgangsmaterials, durch Beeinflussung während des Nitrierens oder durch Behandlung der fertigen Nitrocellulose erzielen; prakt. hat sich der letzte Weg (Erhitzen mit W. unter Druck) als der beste erwiesen. (Kolloid-Z. 64. 252—56. Aug. 1933. Bomlitz b. Walsrode.)

EISENSCHITZ.

—, *Herstellung von Kunstseide*. Das Verf. „Cuprum“ ist ein Trichterspinnen, bei dem der Faden nach Verlassen des Spinntrichters u. Nachhärten kontinuierlich durch die Nachbehandlungsbäder geführt u. auf einer Trommel getrocknet wird. Zeichnungen. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 745—49. Sept. 1933.) SÜVERN.

Fritz Ohl, *Neue Gespinste aus Acetylcellulose*. Auf nassem Wege läßt sich Acetatseide mit einer Reißfestigkeit von 2 bis 2,5 g/den. erzielen, die der Cu-Seide durchaus gleichzusetzen ist. Das Verspinnen primärer Acetylcellulosegg. würde bei den besonderen Eigg. der Triacetylcellulose solchen Kunstfasern eine besondere Stellung einräumen. Mit Sicherheit ist anzunehmen, daß naßgesponnene Acetatseide u. Triacetylcellulosefäden in ihren Elastizitätseigg. günstig beeinflußt werden können. (Mh. Seide Kunstseide 38. 418—20. Okt. 1933.) SÜVERN.

A. Foulon, *Neue Verfahren zum Nachbehandeln von Kunstseide*. Nach einem Verf. zum Waschen von Spinnkuchen werden diese einzeln auf Trägern angeordnet, die ein Ausdehnen der Kuchen während der Wäsche gestatten u. auf denen auch getrocknet wird. Ein Batistüberzug schützt vor Verwirrung. Nach einem anderen Verf. werden Spulen auf igelförmigen Trägern durch die Behandlungsbäder geführt. Zentrifugenseide ist weiter in der Weise gewaschen worden, daß abwechselnd besprüht u. in W. getaucht wird. Waschlfl. ist ferner beim Zentrifugenspinnen unter Druck an die Spindüsen gebracht worden u. auch in den oberen Teil des Spinntopfes. (Silk and Rayon 7. 452—53. Okt. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Verpackungsumhüllungen aus Celluloseestern*. Phiolen, Tuben, Röhrchen, Kapseln, flaschenartige Gebilde u. dgl. können vorteilhaft aus Cellulose oder vornehmlich Celluloseestern hergestellt werden u. sind, wenn sie auch Metall-, Glas- oder Porzellanverpackungen nicht vollkommen zu ersetzen vermögen, für manche besondere Zwecke als gegeben zu bezeichnen. Auch Vinylpolymerisationsprodd. kommen in Betracht. (Kunststoffe 23. 231—33. Okt. 1933.) SÜVERN.

G. Gollnow, *Über die verbesserte colorimetrische Meßmethode nach Dr. Tödt und ihre Anwendung in der Papier- und Zellstoffindustrie*. Inhaltgleich mit der C. 1932. II. 2393 ref. Arbeit. (Zbl. Papierind. 51. 199—201. 1/9. 1933.) FRIEDEMANN.

W. Schmid, *Über das Messen von Luft-, Dampf- und Gasdurchlässigkeit von Papier*. Prüfungen mit dem Schopperschen Luftdurchlässigkeitsprüfer, nach W. HOLWEGE (C. 1933. I. 869) u. TAKEO AONO (C. 1933. I. 699). (Zbl. Papierind. 51. 91—92. 15/4. 1933.) FRIEDEMANN.

M. Grundy, *Die Erkennung von Farbstoffen auf gefärbtem Papier*. (Wld. Paper Trade Rev. 100. 904—06. 944—49. 22/9. 1933. — C. 1933. II. 159.) FRIEDEM.

Harel Vnuk, *Die Fehler des Druckpapiers und ihre Erkennung*. Äußere Fehler: ungleiches Quadratmetergewicht, Welligkeit, Neigung zum Rollen, wolkige Durchsichtigkeit, verursacht durch die Rohstoffe oder durch unegalen Maschinenlauf. Flecke von Kohle oder Metallen, von Harz, Stärke oder Fett oder unsichtbare Flecke von Chlorkalkresten usw. Vergilben der Papiere unter dem Einfluß von Holzstoff, Eisensalzen u. Harzseifen. Best. der Vergilbbarkeit durch Belichtung, durch Best. des Fe nach KLEMM durch Extraktion mit Ä.-A. u. colorimetr. Best. des angesäuerten Auszugs mit NH₄·CNS oder nach WITELS u. WELWART durch Veraschen, Schmelzen mit KHSO₄, Reduzieren mit Pd uod H und Titrieren mit KMnO₄, Stauben u. Löcherigwerden bei ungenügend geleimten u. stark gefüllten Papieren. Neigung des Papiers zur Aufladung mit stat. Elektrizität. Dimensionsänderung des Papiers als Folge verschiedener Stoffzus., Leimung, Beschwerung u. Trocknung. Messung der Papierausdehnung mit dem Fenchelapparat von LOUIS SCHOPPER. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 1094—1100. Juni 1933.) FRIEDEMANN.

D. Krüger und **E. Tschirch**, *Kupferbestimmung in Kupferseide-Spinnlösungen*. Eine abgewogene Menge techn. Cu-Seidespinnlsg. wird mit KJ, HCl u. KCNS versetzt. Das im Sinne der Gleichung: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{KJ} + 2\text{KCNS} = \text{Cu}_2(\text{CNS})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2$

ausgeschiedene J wird mit Na-Thiosulfat titriert. Der Umschlag von tiefdunkelblau nach fleischfarben ist nach kurzer Übung nicht zu verkennen. Die Best. ist auch in Fällbädern u. Abwässern anwendbar. (Kunstseide 15. 348. Okt. 1933.) SÜVERN.

Erich Baur, Prüfung von Mischgeweben auf ihren Gehalt an Kunstseide. Krit. Bemerkungen zu der C. 1933. II. 1116 referierten Arbeit von PINCESS; insbesondere wird auf die stark schwankende Viscosität von Baumwollen verschiedener Herkunft u. Vorbehandlung hingewiesen. (Z. ges. Textilind. 36. 454. 6/9. 1933.) FRIEDEMANN.

Raschden Russischwili, München, Veredlung von pflanzlichem Fasermaterial, darin bestehend, daß zuvor mit Alkali behandeltes Baumwoll-, Leinengarn o. dgl. der Einw. einer Hypochloritlsg. ausgesetzt wird, deren H-Ionengeh. mit Hilfe von geeigneten Na₂ oder K₃PO₄ enthaltenden Pufferlsgg. auf einem pH-Wert von 4,5 bis 8,0 gehalten wird. Nach 6 Stdn. wäscht man das Gut aus, kocht in 1%ig. Na₂CO₃-Lsg. auf, wäscht erneut, geht nochmals kurz in die Bleichflotte, um nach einer Behandlung mit Antichlor zu trocknen. (E. P. 389 803 vom 18/6. 1931, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 19/6. 1930.)

ENGEROFF.

Twitchell Process Co., St. Bernard, Ohio, übert. von: **Warren T. Reddish**, Cincinnati, Ohio, Amerika, Textilöl, bestehend aus einem Gemisch von „Mahagonisulfonaten“ u. gereinigtem neutralem Mineralöl. Das Öl ist ein ausgezeichnetes Spinnöl, das sich durch Waschen mit W. leicht aus der Faser entfernen läßt. (A. P. 1 909 721 vom 1/7. 1929, ausg. 16/5. 1933.)

SCHMALZ.

Marcel Guinet, Frankreich, Beschwerden von Textilgut. Textilien aller Art, wie künstliche oder natürliche Seide, Baumwolle, Wolle, werden zunächst mit einer Lsg. eines Kolloids, wie Gelatine, das gegenüber gerbenden Stoffen eine große Affinität aufweist, imprägniert u. dann in einem 2. Bad mit einer Lsg. eines Gerbmittels, wie Quebracho-, Kastanien-, Eichenholzextrakt, Sumachextrakt, Chromsalz, behandelt. (F. P. 751 431 vom 28/5. 1932, ausg. 4/9. 1933.)

R. HERBST.

Marcel Dupret, Brüssel, Gewinnung von Fasern und Füllstoffen für plastische Massen aus dem innersten Kern der Kapokschoten und ähnlicher Früchte aus der Familie der Bombaceen. Die Samenkapseln werden einer mechan. Behandlung durch Schlagen, Brechen, Quetschen, Mahlen u. dgl. ausgesetzt, um zunächst den faserigen Anteil zu gewinnen. Die Fasern, die nach dem Passieren eines Zerkleinerungswolfes u. Absieben zurückbleiben, finden als Füllmittel für Matratzen u. dgl. Verwendung. Das gleichzeitig anfallende Pulver eignet sich als Ersatz für Korkmehl u. gibt in Verb. mit Kautschuk linoleumähnliche elast. Schichten. (E. P. 396 243 vom 19/10. 1932, ausg. 24/8. 1933.)

ENGEROFF.

Arthur Gough, Birmingham, Behandlung von Wolle. Das Fell wird nach dem Einweichen u. Reinigen in einer geeigneten Fl. durch Abpressen auf gummiüberzogenen Walzen von überschüssiger Feuchtigkeit befreit u. die Wolle nach dem Abschaben von der mit Chemikalien behandelten Haut getrocknet. (E. P. 396 428 vom 3/2. 1932, ausg. 31/8. 1933.)

ENGEROFF.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: **Parker Haywood del Plaine**, Bristol, Pennsylvania, Verfahren zum Bleichen von tannierter Wolle, wie sie beim Scheren von tanningebeizten Schaffellen anfällt, dad. gek., daß man die Wolle bei gewöhnlicher Temp. mit Lsgg. von Alkalihydroxyden, die mit Alkalisalzen, wie Borax, Di- oder Trinatriumphosphat, gepuffert sein können, extrahiert u. dann mit Red.-Mitteln, wie Hydrosulfiten oder Sulfoxylaten, behandelt. (A. P. 1 912 345 vom 24/12. 1930, ausg. 30/5. 1933.)

SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Wilhelm Lommel** und **Heinrich Münzel**, Leverkusen-Wiesdorf, Mottenschutzmittel. Zum Schutz von Wolle, Pelzen, Federn u. dergl. gegen Mottenfraß eignen sich Sr-Salze, die entweder in W. oder in organ. Lösungsm. l. sind u. die kein giftiges Anion enthalten. Man kann z. B. eine Lsg. von SrCl₂, Sr(NO₃)₂, Sr-Oleat oder -Salicylat verwenden. (A. P. 1 923 223 vom 5/12. 1930, ausg. 22/8. 1933. D. Prior. 31/12. 1929.) BEIERSDORF.

Hugo Wastegian, Ruprechtice, Wiedergewinnung von Holzimprägnierungs-lösungen, bestehend z. B. aus NaF, Dinitrophenol u. dgl., dad. gek., daß man die Holzgegenstände in Ggw. von Pb-, Ba-Salzen oder anderen Salzen mehrwertiger Metalle auslaugt. (Tschechosl. P. 41 930 vom 7/5. 1930, ausg. 10/12. 1932.) SCHÖNFELD.

S. M. Pundik und **A. D. Schapiro**, U.S.S.R., Gewinnung von Holzmassen. Holzabfälle, z. B. der Streichholzfabrikation, werden etwa 6—8 Stdn. bei 4—5 at gedämpft u. nach Abstellung des Dampfes weiter bei 3,5—4 at unter W. stehen gelassen. Das

erhaltene Prod. wird gewaschen, sortiert u. in üblicher Weise weiterverarbeitet. (Russ. P. 29 334 vom 15/6. 1931, ausg. 28/2. 1933.) RICHTER.

Industrial Processes Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Eric Wahlfors**, Watertown, Massach., *Bleichen von Papierstoff mittels unterphosphoriger Säure*. Dabei wird insbesondere das Eisen entfernt. (Can. P. 305 908 vom 18/12. 1928, ausg. 18/11. 1930.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., Portland, Maine, V. St. A., *Herstellung von geruchsfreiem Papier*. Die Papierbahn wird durch eine Viscoselsg. gezogen, so daß das Papier etwa 1% Viscose aufnimmt, u. anschließend mit einem Oxydationsmittel, z. B. mit Cl₂ oder ozonhaltiger Luft behandelt. (E. P. 396 980 vom 21/11. 1932, ausg. 7/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

Emil Schick, Prag, *Spielkarten oder ähnliche Karten für Reklamezwecke oder dergleichen*, die aus einer Seele aus Textilgewebe u. aus sie umgebenden Schichten aus Cellulosederivv. bestehen, 1. dad. gek., daß die Seele von dem Cellulosederiv. durchtränkt u. mit diesem bestrichen ist u. die den Cellulosederivv. beigemischte Menge Weichhaltungsmittel derart gering ist, daß die Karten elast. sind. — 2. dad. gek., daß die aus den Cellulosederivv. bestehenden Schichten in Mehrzahl, insbesondere beiderseitig, vorhanden sind. — 3. dad. gek., daß die Menge an Weichhaltungsmitteln äußerst gering ist, z. B. weniger als 2% des trockenen Cellulosematerials beträgt. — 4. dad. gek., daß als Cellulosederiv. schwer brennbare Celluloseverb., wie *Acetylcellulose*, verwandt werden. — 5. dad. gek., daß sie Metall, insbesondere Bronzefarbe, vor allem auf der einen Seite der Folie enthalten. (D. R. P. 581 999 Kl. 8l vom 18/5. 1932, ausg. 5/8. 1933.) BEIERSDORF.

Emil Schick, Kocinka, Prag, *Verfahren zur Herstellung von elastischen Flächengebilden in Bahnform*, die aus einer Gewebereinlage, einer Folie aus Cellulosederivv. o. dgl. u. einem Überzug aus Cellulosederivv. bestehen u. die bedruckbar u. in Einzelstücke zerschneidbar sind, 1. dad. gek., daß die Einlage mit einer weichmachungsmittelfreien Lsg. aus Cellulosederivv. imprägniert bzw. bestrichen, in noch plast. Form kalandriert u. ansdann vom Rest des Lösungsm. befreit u. weiterverarbeitet wird. — 2. Verf. nach Anspruch 1 in Anwendung auf die Herst. von Spielkarten. (D. R. P. 582 065 Kl. 8l vom 25/9. 1932, ausg. 8/8. 1933.) BEIERSDORF.

Du Pont Rayon Co., New York, übert. von: **Carleton Henningsen**, Buffalo, V. St. A., *Reinigung von Cellulose* zwecks Überführung in Viscose für die Kunstseiden- u. Filmherst. Ein in üblicher Weise in 18%ig. NaOH getauchter Zellstoff, wird nach dem Abpressen, Zerfasern u. Reifen 30 Min. bei 20° mit 9%ig. NaOH behandelt. Auf 10 Teile Alkalicellulose einschließlich freier NaOH kommen 60 Teile 9%ig. NaOH. Nach dem Abzentrifugieren wird diese Behandlung wiederholt, der Stoff alkalifrei gewaschen u. 3 Stdn. bei 65° getrocknet. Der Zellstoff besitzt einen α -Cellulosegeh. von 98—99% u. eine Viscosität von etwa 2. Durch erneute Einw. von Alkali kann er ohne weiteres in Alkalicellulose u. Viscose übergeführt werden. (A. P. 1 919 329 vom 16/1. 1928, ausg. 25/7. 1933.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Celluloseesterlösungen*. Als Lösungsm. werden wss. Weichmachungsmittel enthaltende Lsgg. von Harnstoffbasen, insbesondere Alkylharnstoff, verwendet. (Can. P. 296 775 vom 20/7. 1928, ausg. 21/1. 1930.) ENG.

Cuprum (Soc. an.), Schweiz, *Herstellung von Kunstseide*. Die frisch gefällten Fäden von sehr niedrigem Titer (bis zu 1 den.) werden spiralförmig auf eine oder mehrere drehbare, kon. Walzen gewickelt, auf denen sie durch Besprühen, zweckmäßig nach dem Gegenstromprinzip, den Nachbehandlungsfl. ausgesetzt werden. Hierbei sowohl wie bei der Trocknung auf den geheizten Walzen, die durch mehrfaches Anfeuchten unterbrochen werden kann, kann der Faden einer Streckung oder Schrumpfung unterworfen werden. (F. P. 748 098 vom 27/12. 1932, ausg. 28/6. 1933. Oe. Prior. 5/3. 1932.) ENGEROFF.

Cellocilk Co., Philadelphia, übert. von: **William H. Furness**, National Park, V. St. A., *Herstellung von Kunstseide*, insbesondere aus Kupferoxydammoniakcellulose-lsg. unter Verwendung von NaOH als Fällbad, darin bestehend, daß zum Auswaschen der koagulierten Gebilde konz. Na₂SO₄-Lsg. verwendet wird. (Can. P. 296 852 vom 14/2. 1927, ausg. 21/1. 1930.) ENGEROFF.

I. P. Bemberg Akt.-Ges., Wuppertal-Oberbarmen, *Herstellung von Maltseide* aus Kupferoxydammoniakcelluloselsg. Der Spinnlsg. werden 3—6% fein verteiltes SnO zugegeben, wie es bei der direkten Verbrennung von Sn in O₂ erhalten wird. (E. P. 393 890 vom 13/1. 1933, ausg. 6/7. 1933.) ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Leslie Gordon Lawrie**, Manchester, *Mattieren von Kunstseide* aus Cellulosederivv. unter Verwendung eines 80 bis 90° w. Bades, bestehend aus einer Emulsion aus 25 Teilen weißem *pineoil*, 25 Teilen *Türkischrotöl* u. 50 Teilen H₂O, von der etwa 1 kg in 80 l W. verteilt wird. Die Behandlungsdauer beträgt etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. (E. P. 393 985 vom 17/11. 1931, ausg. 13/7. 1933.) ENGEROFF.

I. P. Bemberg, Akt.-Ges., Wuppertal-Oberbarmen, *Herstellung von Cellulosegebilden*, z. B. Fäden, Filmen u. dgl. Die aus den verhältnismäßig weiten Spinnbüsen oder aus einem Gießschlitz tretende Lsg. geht zunächst in Gestalt eines Fadens (Films) ein Stück senkrecht durch Luft, dann über eine Umlenkstange in das waagrecht angeordnete Fäll- bzw. Härtungsbad, um dieses wieder über zwei Umlenkstangen zu verlassen u. auf das Sammelorgan zu gelangen. Die Streckung des Gebildes erfolgt sonach im plast. Zustand, u. zwar sowohl außerhalb als auch innerhalb des stark fallend u. härtend wirkenden Bades. (E. P. 389 336 vom 25/6. 1932, ausg. 6/4. 1933. D. Prior. 6/7. 1931.) ENGEROFF.

Conrad Kohler, Zürich, *Fadenförmiges, hohles Isoliermaterial aus Metall oder Textilstoff*, insbesondere *Kunstseide*, dessen Hohlraum luftleer ist, dad. gek., daß der Hohlraum des Fadens in gewissen Abständen durch Querwände unterteilt ist. Als fadenförmige Hohlkörper eignen sich besonders auch solche aus Al. (D. R. P. 581 690 Kl. 47 f vom 19/12. 1928, ausg. 1/8. 1933. Schwz. Prior. 12/12. 1928.) ENGEROFF.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **William Henry Moss**, **Leslie N. Lee** und **Kenneth H. Crutchfield**, Cumberland, V. St. A., *Folien aus Cellulosederivaten* bzw. aus deren Lsgg. in flüchtigen organ. Lösungsmm. werden verfahrensgemäß erhalten, indem man die Verdampfung des Lösungsm. aus dem erhaltenen Filmgebilde verzögert. (Can. P. 300 448 vom 25/5. 1929, ausg. 20/5. 1930.) ENGEROFF.

Celluloid Corp., Newark, V. St. A., *Herstellung von Filmen, Folien, Schichten und dergleichen* aus Cellulose oder ihren Derivv. Als Gießunterlage wird gehärtetes Protein verwendet, das durch eine Kleb- u. eine Zwischenschicht mit dem Transportband verbunden ist. Die Klebschicht besteht aus *Nitrocellulose*, *Ricinusöl*, Harzen, Füllstoffen, Weichmachungs- u. Lösungsmm., während die Zwischenschicht aus z. B. 100 Teilen gehärteter Gelatine, 200 Teilen dest. H₂O, 20—30 Teilen CH₃COOH u. 3000 Teilen Methanol hergestellt wird. Nach Fertigstellung aller Schichten wird das Ganze 3—10 Min. durch ein 2 $\frac{1}{2}$ %ig. K₂Cr₂O₇-Bad bei gewöhnlicher Temp. geführt u. einer aktiven Bestrahlung, bzw. der Sonne ausgesetzt. (E. P. 390 899 vom 7/1. 1932, ausg. 11/5. 1933. A. Prior. 7/1. 1931.) ENGEROFF.

Reginald Oliver Herzog und **Alfred Burgeni**, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung kleb- und lackierbarer ebener Holzplatten von lederartiger Weichheit und Geschmeidigkeit* mittels chem. Erweichung durch Alkali u. darauffolgender Imprägnierung zur Stabilisierung des Erweichungszustandes nach Patent 562 548, dad. gek., daß die Platten mit einer Edelholzmusterung im Druckverf. versehen werden. (D. R. P. 584 368 Kl. 8 h vom 30/4. 1931, ausg. 19/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 562 548; C. 1933. I. 338.) BEIERSDORF.

Karl Antoni und **Alwin Antoni**, Roth b. Gelnhausen, *Verfahren zur Herstellung einer Kunstholzplatte*. Ein Gemisch von Sägespänen u. langfaserigem Holzschliff wird mit W. aufgeschlämmt, der Faserbrei zu einer Platte geformt, die Platte durch Auswalzen u. Auspressen entwässert, vollkommen getrocknet u. mit einem Bindemittel durchtränkt, z. B. einer Leimlg. Mehrere solcher Platten können zu einer dicken Platte verleimt werden, wobei die innen liegenden Platten mit einer Metallarmierung versehen sein können. (Schwz. P. 160 450 vom 3/5. 1932, ausg. 16/5. 1933. D. Prior. 5/5. 1931.) SARRE.

Georg Gottlieb, Alt-Erlaa b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus elastischem Fasermaterial*, insbesondere für Sitze, Liegemöbel, schalldämpfende Fundamentierunterlagen von Maschinen u. dgl. Mit einem Bindemittel, wie z. B. *Latex*, imprägnierte Roßhaarfaseren, werden im feuchten oder trockenen Zustand in einer Preßform einem erhöhten Druck ausgesetzt u. sofort oder nach dem Trocknen vulkanisiert. (Oe. P. 132 941 vom 28/11. 1931, ausg. 25/4. 1933.) ENGEROFF.

Armstrong Cork Co., übert. von: **Samuel H. Hartman** und **Henry L. Powers**, Lancaster, V. St. A., *Künstlicher Rasen*, bestehend aus einem Gemisch von zerkleinerten Faserabfällen, insbesondere solchen, die mit einem bituminösen Stoff getränkt sind, einem Füllstoff, einem nicht trocknenden Öl u. Farbstoff. Z. B. besteht der Rasenersatz aus 200 Pfd. zerkleinerten Faserabfällen, 50 Pfd. Holzmehl, 90 Pfd. Sand, Schiefer-

mehl, Kaolin o. dgl. u. 10 Gallonen Paraffinöl, wobei man noch auf 100 Teile der Mischung 5 Teile eines anorgan. Farbstoffs zusetzt. Die M., auf dem Boden ausgebreitet u. festgewalzt, ergibt einen verhältnismäßig losen, porösen, wasser- u. trittfesten Rasenersatz, z. B. für Golfplätze usw. (A. P. 1 875 867 vom 19/9. 1930, ausg. 6/9. 1932.) SARRE.

[russ.] R. G. Friedländer, Nitrocelluloseproduktion. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (II, 112 S.) 2 Rbl.

[russ.] A. F. Gregulow, Papiermaché und seine Verarbeitung. Moskau-Leningrad: Kois 1933. (II, 174 S.) 3 Rbl.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Georges Lanorville, *Ein künstlicher Brennstoff: Anthrazin*. Als Anthrazin wird eine in Brikettform gepreßte Mischung von Feinanthrazit mit Bindemittel bezeichnet. Vf. beschreibt die Herst. u. die Eigg.: Abrieb < 1%, D. 1,2, Heizwert 7900 cal, 5—6% flüchtige Bestandteile, 6—7% Asche, 3% Feuchtigkeit. Der Hauptvorteil des Brennstoffes wird in der Nutzbarmachung der Anthrazitabfälle gesehen. (Nature, Paris 1933. 314—16. 1. Okt.) R. K. MÜLLER.

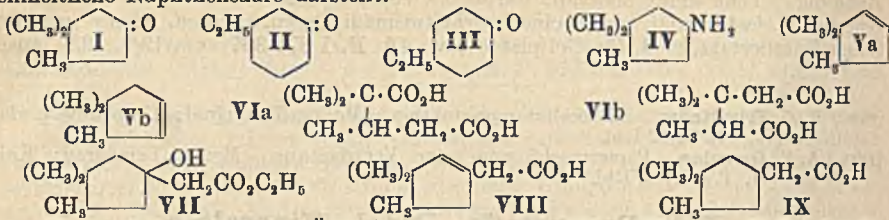
Franz Fischer und Kurt Peters, *Welches ist der wirkliche Gasgehalt der Kohle? Der Flözgasgehalt und das Ausgasen von Kohle*. Begriffliche Abgrenzung der Bezeichnungen Gasgeh. (Gasergiebigkeit) u. Entgasung einerseits sowie Flözgasgeh. u. Ausgasen andererseits. (Brennstoff-Chem. 14. 333—34. 1/9. 1933. Mühlheim/Ruhr.) SCHUSTER.

E. Casimir, *Chemisches Studium einiger Menilitschiefer aus der Flyschrandzone der Ostkarpathen*. Unter Mitarbeit von **M. Dimitriu** und **V. Pasca**. Aus den Unterss. geht nach Ansicht der Vff. hervor, daß nur die tonreichen Schiefer einen bedeutenden Geh. an organ. Substanz besitzen, während die kalkreichen Schiefer fast frei sind von organ. Substanz. Der Schiefer von *Agapia* weist den höchsten Geh. an organ. Substanz auf (2,5—14%), die aus 10% l. Bitumen besteht, während der Rest unl. Polybitumen ist. Bei 650° spaltet sich das Polybitumen in 15% Gas, 27% Öl u. 58% verkokten Rückstand. Beim l. Bitumen u. im dest. Öl entfallen auf 100 Teile C 12,2 bzw. 12,8 Teile H₂ gegenüber 8,4 Teilen H₂ in der organ. Rohsubstanz der Schiefer. Durch die chem. Befunde glauben Vff. die Hypothese der Geologen bestätigt zu haben, daß die oligozänen bituminösen Schiefer der Flyschrandzone tonige bituminöse Sedimente eines Meeres darstellen, das im Paläogen die Außenzone der Karpathenkette bedeckte. (Petroleum 29. Nr. 37. 1—4. 20/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

Heinrich Löwy, *Über die Dielektrizitätskonstante von Volkenroda*. Vf. berichtet über Messungen der DE. des Erdbodens in Volkenroda (Thüringen), wo in einem Kalibergwerk Erdöl gefunden wird. Es zeigt sich, daß die DE. einen besonders kleinen Wert hat (bis < 2). Ferner ergeben die Messungen, daß das Gestein homogen ist. Vf. schließt, daß die in anderen Kalibergwerken gefundenen kleinen DEE. gleichfalls auf das Vork. von Erdöl deuten. (Physik. Z. 34. 674—76. 1/9. 1933.) EISENSCHITZ.

Julius v. Braun, Ludwig Mannes und Martin Reuter, *Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls*. II. Mitt. *Darstellung der ersten einheitlichen Naphthensäure*. (I. vgl. C. 1931. II. 3692.) Die Trennung von Naphthensäuren durch die Ureide hat sich nur in wenigen Ausnahmefällen, u. auch da nicht restlos, bewährt. In einheitlicher Form lassen sich aber Abbauprodukte der Naphthensäuren, insbesondere die aus ihnen entstehenden Ringketone, erfassen. — Ist ein solches Keton in seiner Konst. klar gestellt, so kann unter Berücksichtigung des Abbauweges die Formel der ihm entsprechenden, im ursprünglichen Gemisch enthaltenen Naphthensäure abgeleitet werden; so muß einem durch einmaligen Abbau gebildeten Keton: Ring₁ > C:O die Säure Ring₁ > CH·CH₂·CO₂H, einem durch zweimaligen Abbau gebildeten Keton: Ring_v > C:O die Säure: Ring_v > CH·[CH₂]₃·CO₂H entsprechen; durch experimentelle Durchführung dieser Übergänge kann man so auf synthet. Wege aus durch Abbau gewonnenem u. dann getrenntem Material zu einzelnen, einheitlichen Naphthensäuren rückwärts gelangen. — Dieser Gedankengang wurde an dem monocycl. Keton C₇H₁₄ > C:O, das sich aus Naphthensäuren verschiedener Herkunft gewinnen läßt (vgl. I. c.) durchgeführt. Seine Konst. I wurde durch Synthese der zwei mit ihm nicht ident. Ketone II u. III u. durch seinen Abbau über IV u. Va + Vb zu VIa + VIb erwiesen. — Durch Synthese wurde aus I über VII u. VIII die dem Keton I entsprechende Naphthensäure

des Erdöls IX erhalten, die sich als völlig einheitlich erwies u. die erste bis jetzt isolierte einheitliche Naphthensäure darstellt.



Versuche. I. *m*- u. *p*-Äthylcyclohexanon (II u. III) (mit E. Friehmelt). *p*-Äthylphenol, aus Äthylbenzol über die *p*-Äthylbenzolsulfonsäure, gibt mit Ni + 6H im Autoklaven *p*-Äthylcyclohexanol, C₈H₁₆O; Kp. 194—196°; D.²¹₄ 0,9194; n_D¹⁹ = 1,4663. — Mit Phenylisocyanat gibt das *p*-Äthylcyclohexanol, das hier in den zwei raumisomeren Formen vorliegt, eine wachsartige M., aus der Verb. C₁₅H₂₁O₂N, aus verd. A., F. 116°; Kp._{0,6} 165°; unl. in PAe., u. eine isomere Verb. C₁₅H₂₁O₂N, F. 57—59°, isoliert werden. Das mit BECKMANN'Scher Mischung erhaltene *p*-Äthylcyclohexanon, C₈H₁₄O (III), hat Kp. 192—194°; D.¹⁸₄ 0,9214; n_D²⁰ = 1,4532; Geruch deutlich verschieden von dem des Trimethylcyclopentanons (I). — Oxim, Kp.₁₀ 120—124°. — Semicarbazon, C₉H₁₇N₃O, F. 174°. — Di-*p*-nitrobenzalverb., C₂₂H₂₀O₅N₂, aus Bzl., F. 156°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₉O₂N₃, F. 101°. — Aus den Eigg. des Ketons folgt, daß die für das Santoron mit in Betracht gezogene Formel III (Beilstein VII, 25) nicht zutreffen kann. — Äthylmalonester, NaOC₂H₅, u. β-Chlorpropionsäureäthylester geben in A. die Verb. C₂H₅·C(CO₂C₂H₅)₂·CH₂·CH₂·CO₂C₂H₅, Kp.₁₁ 169—172°. Gibt mit sd. konz. HCl die ölige Tricarbonsäure, die beim Decarboxylieren in Ä. die Dicarbonsäure, C₄H₁₂O₄ = C₂H₅·CH(CO₂H)·CH₂·CH₂·CO₂H, gibt; Kp.₁₁ 175°. — Äthylester, C₁₁H₂₀O₄, Kp.₁₁ 120 bis 123°; D.²⁴₄ 0,9946; n_D²⁰ = 1,4295. — Der Ester gibt bei Red. mit Na u. A. das Glykol, C₇H₁₆O₂ = HO·CH₂·CH(C₂H₅)·[CH₂]₃·OH; Kp.₁₁ 140—142°. — Gibt mit rauchendem HBr bei 120—130° das Bromid, C₇H₁₃Br = Br·CH₂·CH(C₂H₅)·[CH₂]₃·Br; Kp.₁₁ 120°. — Gibt mit NaCN das Nitril der β-Äthylpimelinsäure, C₉H₁₇N₂ = CN·CH₂·CH(C₂H₅)·[CH₂]₃·CN; Kp.₁₁ 175—180°. — Gibt mit HCl bei 120° die β-Äthylpimelinsäure, C₉H₁₆O₄; Kp._{0,4} 205°. — Ihr Ca-Salz gibt bei der Trockendest. das *m*-Äthylcyclohexanon, C₈H₁₄O (II); Kp. 192—194°; riecht anders wie I; D.¹⁸₄ 0,9196; n_D²⁰ = 1,4543. — Oxim, C₈H₁₅ON; Kp.₁₀ 116—118°. — Semicarbazon, C₉H₁₇N₃O, aus CH₃OH, F. 184°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 130°. — *p*-Nitrobenzaldehydkondensationsprod., C₂₂H₂₀O₅N₂, F. 176°. — II. Abbau des 3,3,4-Trimethylcyclopentanons-1 (I). Das Keton wird teils aus rumän., teils aus californ. Säuren, C₁₀H₁₈O₂, durch Abbau zum Ketongemisch, C₈H₁₄O, dessen Verwandlung in Semicarbazon u. Kristallisation bis zum F. 161° gewonnen. Das Oxim, Kp.₁₄ 116—120°, gibt mit Na + A. das Amin C₈H₁₇N (IV); Kp. 164—168°; D.²⁰₄ 0,8458. — Pikrat, F. 174—176°. — *Pt*-Salz, verfärbt sich bei 250°, Zers. bei 255°. — Die Base gibt mit Alkali u. Dimethylsulfat, nach Kochen des quartären Methosulfats in CHCl₃ mit H₂SO₄, Entsulfurieren mit Baryt u. Dest. der quartären Base nach Zusatz von Alkali zu 30% das der Base IV entsprechende tertiäre dimethylierte Amin (A) u. zu 53% das KW-stoffgemisch Va + Vb (B). — A = Verb. C₁₀H₂₁N riecht bas., nicht unangenehm; Kp. 183—186°. — Pikrat, F. 153—155°. — *Pt*-Salz, F. 160—161°. — *Au*-Salz, F. 60—62°. — Jodmethylat, F. 242—243°. — (B) = KW-stoff, C₈H₁₄, Kp. 117—123°; D.²⁰₄ 0,782. — Gibt mit Soda + k. verd. KMnO₄-Lsg. (entsprechend 4 Atomen O) eine Dicarbonsäure, C₈H₁₄O₄, augenscheinlich ein Gemisch der zwei Trimethylglutarsäuren VIa u. VIb; Kp._{0,5} 160 bis 170°. — *Ag*-Salz, C₈H₁₅O₄Ag₂. — III. Synthese der 3,3,4-Trimethylcyclopentylelessigsäure (IX). 3,3,4-Trimethylcyclopentanon gibt mit Bromessigsäureäthylester u. Zn in w. Bzl. den Oxyester, C₁₂H₂₂O₃ (VII); Kp.₁₅ 140°; D.²⁰₄ 0,9813. — Gibt mit K-Bisulfat bei 150° ein Rk.-Prod., von dem der größte Teil sich als reine ungesätt. Verb., Kp.₁₂ 112—120°, auffangen läßt; der gedehnte Kp. ist vermutlich durch Ggw. eines Gemisches von Verb. mit semicycl. u. mit im Ring gelegener Doppelbindung (VIII) bedingt. Ester, C₁₂H₂₀O₂ (entsprechend VIII); D.²⁰₄ 0,9444; n_D¹⁸ = 1,4607. Der Ester nimmt mit Pd + H₂ leicht H auf unter Bldg. des Äthylesters von IX, C₁₂H₂₂O₂; Kp.₁₄ 113—115°; D.²⁰₄ 0,8285; n_D²⁰ = 1,4472. Gibt bei Verseifung mit Alkali die 3,3,4-Trimethylcyclopentylelessigsäure, C₁₀H₁₈O₂ (IX); Kp.₁₄ 144—145°; fettiger, nicht ausgesprochen naphthensäureartiger Geruch;

D.²⁰, 0,9783; $n_D^{15} = 1,4609$. — *Säurechlorid*, Kp.₁₆ 105—108°. Gibt mit trockenem NH₃ in Ä. das *Säureamid*, C₁₀H₁₀ON, aus 50%_{ig}. A., F. 122—123°. — *Anilid*, C₁₆H₂₃ON, Kp._{0,5} etwas über 180°; F. 55—58°. — Das Säurechlorid gibt mit Harnstoff auf dem W.-Bade das *Ureid*, C₁₁H₂₀O₂N₂; aus A., F. 197—198°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1499—1505. 11/10. 1933. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

G. L. Mac Pherson, *Hochdruckanlagen in der Erdölindustrie*. Allgemeine Betrachtungen über die Entw. der Spaltverf. in Canada unter Anwendung von hohen Drucken. Die dabei auftretenden neuen Probleme der Absorption u. Fraktionierung, der hohen Temp., der Festigkeitsberechnung der Kessel u. Rohre, der Umrechnung der Gasgesetze, sowie des Erhitzungs- u. Kühlungseffekts werden vom Vf. eingehend besprochen. (Canad. Chem. Metallurg 17. 159—62. Aug. 1933.) K. O. MÜLLER.

C. E. Nabuco de Araujo jr., *Hydrierung des Petroleums*. Kurze Übersicht: Beschreibung des Verf., Hauptanwendungsgebiete des Hydrierprozesses, Umwandlung der Raffinationsrückstände in Gasolin u. Gasöl. (Chimica 1. 174—76. Juli 1933.) HELLR.

M. A. Dalin und W. S. Gutyrja, *Über die Alkoholgewinnung aus Pyrogas*. I. Halbbetriebmäßige Anlage des As N II. Schilderung einer Anlage zur A.-Gewinnung. Das Crackgas wird durch A-Kohle geleitet, das austretende, an C₂H₄ angereicherte Gas in H₂SO₄-Türme geleitet, die gebildete Äthylschwefelsäure zu A. hydrolysiert. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 13. Nr. 3. 66—75. März 1933.) SCHÖNFELD.

J. Göbel, *Die Verwendung von Asphaltvaselinemischungen als Füllung für Muffen und andere Starkstromgarnituren*. Den in Holland gestellten Anforderungen genügen viele n. Asphalte. Für die strengeren deutschen ist Asphalt von geblasenem Typ als Ausgangsstoff vorzuziehen, dem zur Erzielung des nötigen Erweichungspunktes u. der Fl. Vaseline zugesetzt werden muß. Bei dessen Zusatz sinkt zunächst der Tropfpunkt, um dann (bei 20%) wieder zu steigen. (Chem. Weekbl. 30. 562—63. 12/8. 1933.) GROSZFELD.

F. Schröder, *Neuere Fortschritte der Rauchgasprüfung*. Vf. untersucht die Bedeutung des Luftverhältnisses für den Betrieb von Feuerungsanlagen u. beschreibt die elektr. Rauchgasprüfung aus dem Wärmeleitvermögen (CO₂- u. CO + H₂-Meßinstrumente) u. ihre neuere Verbesserungen. (Metallbörse 23. 1182—83. 1214—15. 1245—46. 30/9. 1933.) R. K. MÜLLER.

Albert Saeger, *Gasschäden in Reinkulturen von Spirodela*. Spirodela ist in Reinkultur gegen Leuchtgas so empfindlich, daß es als Reagens zum Nachweis geringer Leuchtgaspuren in Erde (bei Rohrbrüchen etc.) empfohlen wird. (Plant Physiol. 8. 479—80. Juli 1933. New York, Cornell Univ., Ithaka.) LINSER.

Arthur L. Davis und Charles V. Hornberg, *Siedeanalyse von hochsiedenden Erdölkohlennwasserstoffölen im Hochvakuum*. An Hand einer Abbildung beschreiben Vf. die Apparatur u. die genaue Arbeitsweise einer Siedeanalyse von hochsd. KW-stoffölen bei einem absol. Druck von 0,1 mm Hg. Die Messung des Vakuums geschieht mit einem Mc LEOD-Manometer. Die Umrechnung der Temp. auf Luftdruck wird angegeben u. die Genauigkeit der Analyse gegenüber der A.S.T.M. D. 158-Methode der Dest. von Gasöl im Vakuum besprochen. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 38. 65—66. 20/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

P. Dumanois, *Über die Klassierung von flüssigen Brennstoffen für Verbrennungsmotoren mit mechanischer Einspritzung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 4079 referierten Arbeit. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 8. 490—92. Mai/Juni 1933.) K. O. MÜLLER.

J. Louis Oberseider, *Ausfriermethode für Benzinanalyse aus Raffinationsgasen*. Genaue Beschreibung der Arbeitsweise einer in einer einzelnen Apparatur durchführbaren Schnellbest. von Bzn. in Natur- u. Raffinationsgasen mit anschließendem fraktioniertem Absieden der einzelnen Fraktionen zwecks Best. derselben. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 37. 35. 13/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

Erwin C. Hoeman, *Methode zum Eichen der Sonnenbestrahlungszeit, um die Farbbestandigkeit von Benzenen zu bestimmen*. Auf die Erkenntnis, daß sich Ferrioxalat im Licht nach der Gleichung $Fe_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2 Fe(C_2O_4) + 2 CO_2$ zersetzt, gründete Vf. die Ausbildg. eines Bestrahlungsmessers. Die Herst. der Lsgg. u. Angaben über die Arbeitsweise sowie über die Zersetzungszeitdauern der Lsgg. mit verschiedenem Geh. in Gew.-% an Ferriionen werden eingehend beschrieben. (Oil Gas. J. 32. Nr. 17. 18. 14/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

Walter A. Schulze und **L. V. Chaney**, *Quantitative Mercaptanbestimmung mit Cuprichloridlösungen*. Der Analysengang verläuft folgendermaßen: 1. Die Cuprichloridlsg. wird hergestellt durch Auflösen von 147 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ u. 135 g NaCl in 718 g dest. H_2O . 2. Eine 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. wird hergestellt. 3. Die Flaschen mit eingeschlifftem Stopfen, in denen die Rkk. ausgeführt werden, werden mit Propangas, oder mercaptanfreien KW-stoffgasen oder O_2 -freiem N_2 durchgeblasen, um den O_2 zu entfernen. 4. 8 ccm des auf Mercaptan zu prüfenden Bzn. u. 10 ccm der Cu-Lsg. werden in eine Flasche A gefüllt, während ein KW-stoffgasstrom durch die Flasche geleitet wird, um jeglichen O_2 fernzuhalten. 5. Während 30—45 Sek. wird die verschlossene Flasche dann stark geschüttelt u. 1 Min. absetzen lassen. Das zu untersuchende Bzn. muß gegenüber dem Doctortest süß sein, da sonst genaue Mercaptanwerte nicht erhalten werden. 6. Während des Absitzens werden in 2 andere Flaschen B u. C ungefähr 1 ccm Orthophosphorsäure u. 30 ccm sd. dest. H_2O eingefüllt. In die Flasche B, welche als Farbstandard während der Titration benutzt wird, wird mittels Pipette 2 ccm Cu-Lsg. u. 1 Tropfen 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. zugegeben. Der Farbumschlag wird gemessen u. als genauer Endpunkt für die folgenden Titrationen benutzt. 7. Mit einer gasdurchspülten Pipette werden 2 ccm der behandelten Cu-Lsg. aus Flasche A in die wie geschildert vorbereitete Flasche C gegeben u. sofort mit 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. titriert bis zu einem Endpunkt ähnlich der Blindprobe in Flasche B. Da der blaue Endpunkt wohl durch den Einfluß von Alkylsulfiden verschwindet, so wird die erste bleibende Blaufärbung als Endpunkt genommen. 8. Nach folgender Formel wird der Mercaptangch. berechnet: $\% \text{ Geh. Mercaptan } S = \text{ccm } 0,1\text{-n. } \text{KMnO}_4 \times 0,003206 / \text{ccm Bzn.} \times \text{spezif. Gew.} \times \text{multipliziert mit ccm } \text{CuCl}_2 \text{ benutzt zum Söben} / \text{ccm } \text{CuCl}_2 \text{ benutzt zur Titration} \times 100$. Weitere Einzelheiten des Analysenganges, besonders Vorbereitung der Benzinprobe, sowie Vergleichsanalysen werden beschrieben. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 34. 37—40. 23/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

E. R. Lederer und **E. W. Zublin**, *Konsistenzkontrolle von weichen und zähen Schmierfetten*. Beschreibung an Hand einer Abbildung eines einfachen Kugelfallviscosimeters zur Konsistenzbest. von Schmierfetten jeglichen Härtegrades. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 37. 36. 13/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

A. B. Maljatski und **L. J. Margoliss**, *Untersuchung der Löslichkeit der Naphthensäuren in Wasser und Bestimmung ihrer Dissoziationskonstanten. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Naphthensäurekonzentrationen in Kondenswasser*. Die Löslichkeit der Naphthensäuren in W., bestimmt nach dem Verschwinden der Trübung bei Zusatz von Naphthensäuren zum W. u. Verd., beträgt (in mg/l): Naphthensäuren aus Lg.: 37, aus Leuchtöl 22, aus Solaröl 7 mg. Zur Best. der Naphthensäure wurde die Methode der colorimetr. pH -Messung gewählt. Es wurde das pH der wss. Naphthensäuren, beginnend mit der Höchstkonz., bis zur Konz. von 1 mg/l bestimmt. Im ersten Verd.-Stadium zeigen die Kurven einen zu den Abszissen parallelen Verlauf, u. zwar bis zu einer für jede Naphthensäureart verschiedenen Konz.; erst beim Knickpunkt beginnt die wahre Löslichkeit der Naphthensäuren; bei höherer Konz. hat man es offenbar mit einer feindispersen kolloidalen Lsg. zu tun. Die Dissoziationskonstante K beträgt für Lg.-Naphthensäuren $8,84 \cdot 10^{-7}$, für Leuchtöl-Naphthensäuren $8,21 \cdot 10^{-7}$, für Solaröl-Naphthensäuren $6,02 \cdot 10^{-7}$. Für den Hydrolysegrad der Na-Naphthenate wird theoret. berechnet: für die Lg.-Naphthenate $0,034\%$, für die Leichtölnaphthenate $0,035\%$, für die Solarölnaphthenate $0,044\%$. Die pH -Kurven der Naphthensäuren in bezug auf ihre Konz. in der Lsg. schneiden sich bei $\text{pH} = 5,8$ u. überlagern sich in den oberen Teilen. Ist deshalb das pH der Kondensate höher als 5,8, so kann man daraus ihre Naphthensäurekonz. ablesen. Ist das pH niedriger als 5,8, so wird durch Verd. das pH auf den für die 3 Naphthensäurearten gemeinsamen Abschnitt der Kurve gebracht u. dadurch die ursprünglichen Naphthensäuregehh. des Kondenswassers ermittelt. Bei der Reinigung des Kondenswasser von Öl u. Naphthensäuren ist folgendermaßen zu verfahren: Es wird zunächst das pH bestimmt, event. unter Verd. mit dest. W., falls das pH unter 5,8 liegt. Hierauf wird untersucht, ob durch kurzes Einleiten von Luft das pH nicht verändert wird u. der Ölgeh. nephelometr. bestimmt; hierbei ist darauf zu achten, daß die Naphthensäurekonz. ihre wahre Konz. nicht übertrifft. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 13. Nr. 3. 75—80. März 1933.) SCHÖNFELD.

Hugo Dau & Co., Wuppertal-Barmen, übert. von **Carl Nimz**, *Brikettierung von Kohle*. Man setzt $1,5\text{—}2\%$ Sorghummehl (Negerhirse) der Kohle zu, behandelt mit

W.-Dampf bei 120—150° u. brikettiert. (E. P. 398 007 vom 7/7. 1932, ausg. 28/9. 1933. D. Prior. 22/1. 1932.) DERSIN.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Verfahren zum Herstellen gepreßter Kohlekuchen aus Koks-kohle*, insbesondere durch absatzweises Pressen in der Höhenrichtung des Kuchens, dad. gek., daß auf die Oberfläche der zu verdichtenden Kuchenteile Preßdrücke entsprechend dem W.-Geh. der Kohle ausgeübt werden, die bei über 14% W.-Geh. etwa 6 kg/qcm betragen, mit sinkendem W.-Geh. ansteigen u. bei einem W.-Geh. unter 8% 25—30 kg/qcm betragen. (D. R. P. 584 369 Kl. 10 a vom 17/12. 1929, ausg. 19/9. 1933.) DERSIN.

Skelly Oil Co., El Dorado, übert. von: **Kenneth J. Smith und Howard V. Smith**, El Dorado, V. St. A., *Verkokung von schweren Rückstandsölen*. Man erhitzt das Öl unter Druck in einem Rohrerhitzer unter Einführen von W.-Dampf in den Ölstrom auf Cracktemp. u. dest. das Öl nach der Entspannung in Blasen bis auf Koks ab. (A. P. 1 916 026 vom 7/2. 1930, ausg. 27/6. 1933.) DERSIN.

Carl Still, Deutschland, *Verfahren zur Koks- und Gaserzeugung in Kammeröfen* nach F. P. 710578; die Kanäle, die innerhalb der Kohlenmasse gebildet sind, werden zum Einleiten von Wasserdampf, Kohlendest.-Gas oder anderen geeigneten Gasen durch den glühenden Koks während desjenigen Teiles der Garungszeit benutzt, wo die zu Koks umgewandelte Beschickung bis an die Grenzen der Kanäle heranreicht; die Kanäle können zur Innenabsaugung von Dest.-Prodd. der Kohle benutzt werden. — Der Wasserdampf zers. sich zu Wassergas; dadurch entsteht eine Vergrößerung der aus der Ofenkammer erzielten Erzeugung an H₂ u. an CO-Gas. Bei Verwendung von Kohlendest.-Gas findet eine Zers. des CH₄, C₆H₆ usw. ebenfalls unter Bldg. von H₂, event. auch CO, statt. Es können ferner verwendet werden Rauchgas, welches Wasserdampf u. CO₂ enthält, Gichtgas der Hochöfen, CO₂-reiche Abgase von Kalkbrennöfen, reine oder hoch-%ig. CO₂, Restgase aus der Zerlegung von Industriegasen, wie sie bei der Aufarbeitung von Koksofengas für die H₂-Gewinnung zu Synthesezwecken anfallen. Die gebildeten zwei Gasarten H₂ u. CO erhöhen einesteiils die H₂-Konz. des Durchschnittsgases, was z. B. für die Zwecke der NH₃-Synthese erwünscht ist, u. erniedrigen andererseits den für viele Arbeitszwecke mitunter zu hohen Heizwert des Durchschnittsgases u. verdünnen dasselbe, ohne daß hierbei inerte Bestandteile dem Gas zusätzlich aufgeladen werden. (F. P. 41 660 vom 13/4. 1932, ausg. 10/3. 1933. D. Prior. 21/4. 1931. Zus. zu F. P. 710 578; C. 1932. I. 1321.) HABEL.

Soc. d'Ougrée Marihay, übert. von: **Maurice Bertrand**, St. Nicholas, Belgien, *Herstellung von Koks*. Man mischt gereinigte Kohle mit mehr als 9% flüchtiger Stoffe mit einem geeigneten Agglomerisiermittel, brikettiert u. verkocht in Retorten bei Temp. von 1100—1500° in einem Strom überhitzter Gase. (Can. P. 305 002 vom 3/8. 1928, ausg. 21/10. 1930.) DERSIN.

United Gas Improvement Co., übert. von: **Harutyun G. Terzian**, Philadelphia, *Gewinnung von Wassergas und Ölgas*. Die Anlage besteht aus Generator, Carburator u. Überhitzer. Der fl. KW-stoff wird gleichzeitig in wenigstens zwei dieser Vorr. eingeführt u. verdampft. Die entstandenen Dämpfe u. das Ölgas werden durch glühenden Brennstoff geleitet. Durch den Crackvorgang entsteht ein Gas mit verbesserten Eigg. (Can. P. 305 739 vom 7/11. 1929, ausg. 11/11. 1930.) DREWS.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, *Gewinnung von ein Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen reichen Gasen aus diese enthaltenden Gemischen*. Das Gemisch wird zunächst unter hohem Druck durch akt. Kohle geleitet, bis im wesentlichen Sättigung eingetreten ist. Während dieses Vorganges erhält man ein wasserstoffreiches Gas. In die gesätt. Kohle wird nunmehr ein kohlenwasserstoffreiches Gas eingeleitet, wobei zwischen den Kohleteilchen vorhandenes, nicht absorbiertes Gas verdrängt wird. Alsdann wird der Druck über der gesätt. Kohle erniedrigt, so daß ein kohlenwasserstoffreiches Gas anfällt. (Can. P. 305 734 vom 29/10. 1929, ausg. 11/11. 1930.) DREWS.

Hans Tropsch und Robert Kassler, Prag, *Entfernung von Stickoxyden aus Kokereigas*. Die Stickoxyde lassen sich aus Kokereigas durch Leiten des Gases bei 80 bis 300° über Verb. der Metalle der 6. Gruppe des period. Systems, z. B. W- oder Mo-Sulfid beseitigen u. werden dabei in NH₃ verwandelt. (Tschechosl. P. 42 028 vom 22/4. 1931, ausg. 25/12. 1932.) SCHÖNFELD.

Christian J. Hansen, Essen-Stadtwald, *Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen, insbesondere Kohlendestillationsgasen*, mit Hilfe der Umsetzung mit schwefliger Säure unter Gewinnung von Schwefel. dad. gek., daß das schwefel-

wasserstoffhaltige Gas mit Lsgg. wasserlöslicher *Rhodanide* unter Zufuhr von *schwefliger Säure* zur Rhodanzalzlg. oder zum Gase selbst gewaschen wird. — Man verwendet 1 Mol. SO_2 auf 2 Moll. H_2S u. befreit das Gas vor der Rhodanwäsche von NH_3 . Nach der Behandlung wird mit einer schwefligsäurefreien Rhodanzalzlg. nachgewaschen. Man verwendet insbesondere *Rhodanammonium*. Die Rhodanzalze dienen lediglich als Überträger u. werden unverändert zurück erhalten. Bei dem Verf. soll die Bldg. von Polythionaten vermieden werden. (D. R. P. 583 938 Kl. 26 d vom 12/2. 1932, ausg. 12/9. 1933.) DERSIN.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, *Verfahren zur Reinigung von Kohlendestillationsgasen von Naphthalin*. Verf. zur Reinigung von in üblicher Weise gereinigten u. gekühlten Kohlendest.-Gasen von Naphthalin, insbesondere von den schwer zu beseitigenden Naphthalinnebeln, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durch Behandlung mit Lösungsm. für Naphthalin (Ölen), dad. gek., daß das Gas bei erhöhter Temp. über 40° durch das Lösungsm. hindurchtritt (Tauchstufe) u. daß die hierbei aufgenommenen Lösungsm.-Dämpfe durch darauffolgende Kühlung des Gases niedergeschlagen werden (Kühlstufe). — Als Lösungsm. dienen Teer- oder Waschöle, die nach Abtrennung aus dem Gasstrom in die Tauchstufe zurückgeführt werden, nachdem sie zumindest von einem Teil des aufgenommenen Naphthalins befreit sind. (D. R. P. 584 048 Kl. 26 d vom 7/2. 1928, ausg. 14/9. 1933.) DERSIN.

Jacob Owen Absher, Helena, Montana, V. St. A., *Aufarbeitung von Ölsand*. Man leitet h. Verbrennungsgase durch eine Sonde in den Ölsand ein u. bewirkt hier eine Spaltung des Öles. Aus dem ausgetriebenen Öl werden die leichten Anteile abgetrennt. (Can. P. 301 537 vom 20/1. 1930, ausg. 24/6. 1930.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, Westfield, V. St. A., *Vakuumdestillation von Mineralölen*. Zur Kondensation der Petroleumdämpfe dient ein Kühlmedium, das unter geringerem Druck als 10 Zoll Hg gehalten u. das bei der Kondensation der Petroleumdämpfe verdampft wird. Es wird danach kondensiert u. im Kreislauf zum Zwecke des Wärmeaustausches zurückgeleitet. (Can. P. 292 035 vom 13/8. 1928, ausg. 6/8. 1929.) DERSIN.

Gasoline Products Co. Inc., Wilmington, V. St. A., *Verfahren zum Umwandeln von Kohlenwasserstoffölen*. Weitere Ausbildg. des Verf. zum Umwandeln hochsd. KW-stofföle nach D. R. P. 552 430, bei welchem ein nur kurze Zeit unter Druck erhitztes schweres Öl u. die expandierenden Spaltprodd. eines in fl. Phase längere Zeit einer Druckwärmespaltung unterworfenen Öles zusammen verdampft werden, dad. gek., daß aus dem Spaltgefäß, in welchem ein hoher Druck aufrecht erhalten wird, ein Teil der dampfgasförmigen Prodd. durch eine besondere, mit Ventil versehene Leitung abgezogen wird. — Dadurch soll die Bldg. permanenter Gase vermindert werden. (D. R. P. 583 801 Kl. 23 b vom 6/2. 1925, ausg. 11/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 552 430; C. 1932. II. 4390.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Alexander C. Spencer**, Sarnia, Canada, und **Eric W. Luster**, Westfield, V. St. A., *Crackverfahren*. Man erhitzt das Öl auf Spalttemp. u. leitet es in eine Fraktionierkolonne, aus der ein schweres Kondensat, das leichte KW-stoffe gel. enthält, abgezogen wird. Dieses Öl wird in einer Schlange ohne Spaltung erhitzt u. in die Kolonne wieder eingeführt, so daß die leichten Anteile verdampfen. (Can. P. 292 034 vom 23/7. 1928, ausg. 6/8. 1929.) DERSIN.

Gyro Process Co., Detroit, übert. von: **Rudolph Cornelius Osterstrom** und **Cary Richard Wagner**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Das zu spaltende Öl wird durch Erhitzen auf Temp. oberhalb $800^\circ F$ verdampft u. mit überhitztem W.-Dampf vermischt u. schnell auf Temp. oberhalb $1000^\circ F$ erhitzt. Der Druck soll 30 Pfund je Quadratzoll nicht überschreiten. (Can. P. 291 984 vom 8/5. 1928, ausg. 6/8. 1929.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **Otto Behimer**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Man erhitzt das Öl unter Druck auf Spalttemp. u. leitet die Dämpfe in einen Fraktionierturm, aus dem die leichteste Dampfaktion der Kondensation zugeführt wird. Von diesem Kondensat wird ein Teil als Dephlegmiermasse in den oberen Teil des Turms zurückgeführt, während gleichzeitig der untere Teil des Fraktionierturmes gekühlt wird. (Can. P. 301 513 vom 31/1. 1929, ausg. 24/6. 1930.) DERSIN.

Texas Co., übert. von: **William Malcolm Stratford**, New York, V. St. A., *Crackverfahren*. Man erhitzt das Öl auf Cracktemp. u. trennt das fl. Rückstandsöl in einem Verdampfer ab. Die Dämpfe werden mit dem Rohöl in einem Waschturm gewaschen, wobei ein erheblicher Anteil verdampft wird. Das Rückstandsöl wird

entfernt. Das Dampfgemisch wird dann dephlegmiert u. der Kondensation zugeführt, während das Dephlegmat als Ausgangsöl in die Crackrohre eingeleitet wird. (Can. P. 303 883 vom 22/4. 1929, ausg. 9/9. 1930.)

DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: George Armistead jr., und William Thomas Donaldson, Port Arthur, V. St. A., *Crackverfahren*. Man erhitzt schwere Mineralöle unter Druck auf Spalttemp. u. leitet das Prod. in einen Verdampfer, zieht das fl. gebiebene Öl ab u. leitet es in einen Destillierapp., der unter geringerem Druck gehalten wird. Gleichzeitig führt man hier das Frischöl ein, das ebenfalls dest. wird. Das erhaltene Rückstandsöl geht zur Crackschlämme zurück. (Can. P. 304 281 vom 27/5. 1929, ausg. 23/9. 1930.)

DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: Richard Jewell Dearborn, Summit, und Will King Holmes, Port Arthur, V. St. A., *Crackverfahren*. Man erhitzt das Ausgangsöl in Spaltblasen auf Cracktemp. u. trennt aus den entwickelten Dämpfen ein Dephlegmat ab, das in einer Heizschlange unter solchen Druckbedingungen, daß es fl. bleibt, auf Cracktemp. erhitzt wird, u. leitet das Öl dann unter Druckverminderung zusammen mit dem Frischöl in die Spaltblasen ein. (Can. P. 304 430 vom 17/6. 1929, ausg. 30/9. 1930.)

DERSIN.

Socony-Vacuum Corp., New York, übert. von: James B. Rather und Leslie C. Beard jr., Brooklyn, und Orland M. Reiff, New York, *Stabilisierung von Crackdestillaten*. Zur Verhinderung der Harzbdg. setzt man den KW-stoffen Nicotin in einer Menge von weniger als 0,01% zu. (A. P. 1916 437 vom 20/6. 1930, ausg. 4/7. 1933.)

DERSIN.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: David R. Merrill, Long Beach, und Philip S. Clarke, Berkeley, *Verarbeiten von sauren Schlämmen*. Schwerölschlamm wird mit einer schwach sauren Waschfl. behandelt. Die hierbei erhaltene stark saure Waschfl. dient zum Waschen von Leichtölschlamm, der beim Waschen mit frischem W. emulgieren würde. Hierauf werden die gewaschenen Leicht- u. Schwerölschlämme vereinigt u. mit frischem W. behandelt. Die erhaltene schwach saure Fl. dient zum Waschen von Schwerölschlamm, usw. (A. P. 1919 664 vom 28/1. 1929, ausg. 25/7. 1933.)

DREWS.

Alco Products Incorp., New York, übert. von: Guy N. Harcourt, Larchmont, *Gewinnung von Abtropföl aus Generatorsteer*. Das aus W., Teer u. Öl bestehende Gemisch wird in mehreren Stufen (zuerst im Wärmeaustausch mit dem im Prozeß abgeschiedenen W., dann durch Heizung) über den Kp. des W. erhitzt, unter vermindertem Druck zerstäubt, kontinuierlich W. u. Teer im Abscheider getrennt abgezogen u. das Abtropföl aus dem Kondensat des Dampfes abgeschieden. (A. P. 1901 238 vom 2/4. 1930, ausg. 14/3. 1933.)

KINDERMANN.

Deutsche Petroleum-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg, *Verfahren zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen*, insbesondere Schmierölen, unter Behandlung der Öle mit einem Raffinationsmittel in der Kälte, dad. gek., daß man gesäuerte Öle oder Lsgg. dieser Öle in niedriger sdd. Fl. auf tiefere Temp. kühlt, dann mit einer Lsg. von Soda oder Natronlauge behandelt u. das sich bildende Gemisch von Seifen u. Paraffin durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren von dem Öl oder der Öllsg. trennt. — Durch die Seifenlsg. werden die ausgeschiedenen Paraffinkristalle mit nach unten gerissen, während sich darüber die klaren Öle abscheiden. (D. R. P. 582 647 Kl. 23 b vom 15/10. 1931, ausg. 19/8. 1933.)

DERSIN.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle, Saale, (Erfinder: Fritz Zschoch, Unterröblingen am See, *Verfahren zum Extrahieren von Montanwachs aus vorgetrockneter Braunkohle* mit Lösungsmm. oder Lösungsmm.-Gemischen, dad. gek., daß die Braunkohle vor der Extraktion auf einen W.-Geh. von weniger als 15% im getrockneten Gut vorgetrocknet wird. — Man verwendet als Lösungsmm. solche, die einen Geh. an wasserlöslichen u. die Netzfähigkeit begünstigenden Stoffen besitzen, z. B. Gemische von Bzl., mit Holzgeistöl, Cyclohexanol oder Methylnacklauf, d. h. einem Nebenprod. der Methanolsynthese. (D. R. P. 583 872 Kl. 23 b vom 19/3. 1932, ausg. 11/9. 1933.)

DERSIN.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Montanwachs*. Weitere Ausbildg. des Verf. nach D. R. P. 581 891, bei welchem rohes oder vorbehandeltes Montanwachs ohne Anwendung von Überdruck u. unter Verwendung geringer Mengen von Metallhydroxyden, bas. wirkenden Metalloxyden u. -carbonaten oder deren Gemischen in Ggw. von W. behandelt wird, dad. gek., daß diese Behandlung bei Temp., welche zwischen dem F. des Montan-

wachses u. 100° liegen, erfolgt. (D. R. P. 583 333 Kl. 23b vom 2/11. 1930, ausg. 1/9. 1933.) Zus. zu D. R. P. 581 891; C. 1933. II. 2622.) DERSIN.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle, Saale, *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Montanwachs*. Weitere Ausldg. des Verf. zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Montanwachs nach D. R. P. 581 891, bei welchem rohes oder vorbehandeltes Montanwachs ohne Anwendung von Überdruck u. unter Verwendung geringer Mengen von Metallhydroxyden, bas. wirkenden Metalloxyden, -carbonaten oder deren Gemischen in Ggw. von W. behandelt wird, dad. gek., daß Montanwachs, welches in organ. Lösungsmm. oder deren Gemischen gel. ist, dieser Behandlung bei Temp. bis zu 200° unterworfen wird. (D. R. P. 583 494 Kl. 23 b vom 23/11. 1930, ausg. 8/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 581 891; C. 1933. II. 2622.) DERSIN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Verfahren zur Überführung von Naphthenseifen enthaltenden Erdöhrückständen in Asphalt*. Die in den Rückständen bei der Dest. von Rohöl unter Zugabe von NaOH zurückbleibenden Naphthenseifen werden bei 200° mit konz. H₂SO₄, zweckmäßig in Gestalt von Säureteer, erhitzt. Hierauf wird durch die M. während etwa 6 Stdn. bei 250—280° Luft geblasen. (Oe. P. 132 724 vom 8/1. 1932, ausg. 10/4. 1933.) ENGEROFF.

Wilhelm Ackermann, Worms, *Verfahren zur Herstellung von haltbaren hochprozentigen wässerigen Bitumenemulsionen*, dad. gek., daß die Wasserstoffionenkonz. der in bekannter Weise durch Anwendung von Seife hergestellten Bitumenemulsionen durch Zugabe, z. B. einer Pufferlsg. (z. B. *Borax*), auf pH = etwa 10 eingestellt wird. (D. R. P. 584 540 Kl. 23c vom 24/12. 1927, ausg. 21/9. 1933.) RICHTER.

Jean Curot, Montreal, Quebec, Canada, *Asphaltmasse für Straßenbelag*. Dem Asphaltgemisch wird ein pflanzliches oder tier. Öl u. eine katalyt. Substanz zugesetzt. (Can. P. 305 624 vom 3/9. 1929, ausg. 11/11. 1930.) M. F. MÜLLER.

Georges Wattelez, Frankreich, *Masse für Straßenbeläge*. Die h. aufzubringende M. besteht aus einer Mischung von Kautschuk u. Asphalt, Teer oder ähnlichen Stoffen mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen u. Vulkanisierungsmitteln. Zweckmäßig wird zunächst der Kautschuk mit den anderen fl. Bestandteilen gemischt, u. dann werden die festen Stoffe hinzugefügt. Als Füllstoff ist geeignet Sand, Kies, Kalk, Schlacke. Die M. dringt in den Untergrund ein, macht diesen undurchdringlich u. verklammert sich mit ihm innig, sie behält auch nach dem Erhärten eine gewisse Elastizität u. wirkt dadurch geräuschvermindernd. (F. P. 748 637 vom 26/3. 1932, ausg. 6/7. 1933.) HEINR.

Guaranteed Universal Roads, Ltd., Westminster, übert. von: **Alfred Hugh Tyler**, London, *Straßendecke*. Die Straßendecke besteht aus Granitsand in Mischung mit Kalksteinstaub, Kies oder zerstoßenem Glas, Torfmehl oder Sägespänen u. Bitumen als Bindemittel. (Can. P. 302 568 vom 4/5. 1929, ausg. 29/7. 1930.) EBEN.

Forth Engine & Motor Works Ltd. (Newcastle upon Tyne), Newcastle, und **William Livingstone Paynter**, Gateshead on Tyne, *Überziehen von Schotter mit Kohlenwasserstoffen*. Aus einer Trockenkammer wird die Charge von h. Steinmaterial in eine mit Rührwerk versehene Mischkammer überführt, in deren hohler Wand h. Luft zirkuliert u. in welche das fl., h. Bitumen, Teer o. dgl. unter Druck eingespritzt wird. (E. P. 392 577 vom 17/11. 1931, ausg. 15/6. 1933.) HEINRICHS.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

A. Majrich, *Über ein neues Prinzip der Zündung und seine praktische Anwendung*. Die Zündwrkg. einer Anzahl Stoffe, wie z. B. des Bleitritiroresorcinats, des bas. Bleipikrats, des Bleinitratohypophosphits wurde eingehend untersucht. Diese Stoffe brennen mit sehr großer Geschwindigkeit ohne zu detonieren. Trotzdem ist die Zündfähigkeit der Substanzen überraschend groß; sie beruht darauf, daß bei der Verbrennung in nicht verdichtetem Zustand ein Druck entwickelt wird, der groß genug ist, um den Sekundärsprengstoff zum Zerfall anzuregen. Während die Zerfallsgeschwindigkeit der eigentlichen Initialsprengstoffe sich innerhalb einer sehr kurzen Strecke bis zur Detonationsgeschwindigkeit steigert, wird bei der Zündung mit den hier untersuchten Stoffen die Entw. der Detonationsgeschwindigkeit in den zu zündenden Sprengstoff verlegt. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die zur Zündung der Sprengstoffe erforderlichen Mindestdrucke weniger hoch sind, als man sie bisher angenommen hatte (für Nitropenta werden 1000—1200, für Trinitroazidobenzol 800 at angegeben). Die Verbrennungsgeschwindigkeit dieser Gruppe von Zündmitteln fällt mit steigender Ladedichte. Angaben über die Grenzladung dieser Stoffe (in lockerem Zustand) gegen-

über verschiedenen Sprengstoffen, über die Herst. von Sprengkapseln u. die Verwendung dieser Zündstoffe. Schließlich wird versucht, die Explosionsunglücksfälle in Münster u. Oppau durch das Zustandekommen der zur Detonationseinleitung nötigen krit. Drucke zu erklären. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 926—32. Juni 1933.) F. BECKER.

Henri Muraour und G. Aunis, *Die Untersuchung der Verbrennungsgeschwindigkeit zweier kolloidaler Pulver verschiedener Zusammensetzung, aber gleicher Explosions-temperatur*. Für zwei Pulver verschiedener Zus. u. verschiedenen N-Geh., aber gleicher Explosionstemp., werden die Gasdrucke ($\Delta = 0,203$) u. die Werte für $K_1 (= p_{max.}/x; x = \Delta \ln p/\Delta t = \text{tg } \alpha)$ experimentell bestimmt. Es zeigt sich, daß, als Folge der gleichen Explosionstemp. der Pulver, die Verbrennungsgeschwindigkeiten trotz der verschiedenartigen Zus. dieselben sind. Der zwischen den berechneten Höchstdrucken der beiden Pulver auftretende Unterschied wird durch den experimentellen Befund bestätigt. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 613—17. Juni 1933.) F. BECKER.

J. Barcikowski und J. Kierzewski, *Die Grenzladung des Knallquecksilbers*. Die Gewichte für die Grenzladung des Knallquecksilbers können eine erhebliche Verringerung erfahren, wenn man dem Initialsprengstoffe eine zweckmäßige Form gibt u. Preßdruck u. Einschluß richtig wählt. Es wird gezeigt, daß bereits 0,06 g Knallquecksilber zur Initiierung von Trotyl-Tetryl (80:20) ausreichen, falls der Initialsprengstoff in Form zweier übereinanderstehender Zylinder verschiedenen Durchmesser aber gemeinsamer Längsachse zur Detonation gebracht wird. Der techn. Wert des Ladungsgewichts wurde zu 0,1 g angenommen. Für eine Form, die bei bestimmtem Druck diese Menge Knallquecksilber faßt u. in der der Initialsprengstoff die Sekundärladung sicher initiiert, seien als Beispiel folgende Maße angegeben: Durchmesser u. Höhe des oberen Zylinders 1 u. 2 mm, des unteren Zylinders 3 u. 4 mm. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 939—44. Juni 1933. Lignoza S. A., Bierum Stary.) F. BECKER.

Oldřich Turek, *Die thermische Zersetzung des Trinitrotriazido- und anderer Polynitropolyazidobenzole*. (Vgl. C. 1932. II. 2274.) Die Herst. des 2,4-Dinitro-1,3,5-triazidobenzols geschieht vorteilhaft durch längeres Erhitzen des Alkaliazids in der Lsg. des Dinitrotrichlorbenzols in einer mit wenig W. verd. Mischung von Aceton u. A. Pikrylazid fällt in Form sehr reiner Krystalle an, wenn man bei gewöhnlicher Temp. u. andauerndem Umrühren eine konz. Lsg. von Pikrylchlorid in Aceton in eine konz. alkoh. Lsg. von Natriumazid einträgt. Die therm. Zers. der Nitroazidobenzole verläuft unter Entw. von N, wobei der O der NO₂-Gruppe mit dem restlichen N der Azoidgruppe Nitrosogruppen bildet. Die Geschwindigkeit der N-Abspaltung der drei Azide wird sowohl an CHCl₃- u. CCl₄-Lsgg. (61 bzw. 76,5°) wie auch am festen Körper bei 50° gemessen u. die Rk.-Wärme der Umsetzungen u. ihre Temp.-Koeff. berechnet. Dem Trinitrotriazidobenzol kommt, wahrscheinlich infolge seines symm. Aufbaus, sowohl im festen wie im gel. Zustand die größte Widerstandsfähigkeit zu. Pikrylazid weist die geringste Beständigkeit auf; aber auch das Dinitrotriazid erleidet schon bei 50° eine tief greifende Umsetzung. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 883—87. Juni 1933.) F. BECKER.

A. Schmidt und F. Becker, *Die Bildungswärme von Nitrocellulosen, Nitroglycerin und anderen wichtigen Bestandteilen von Treibmitteln*. Vff. bringen eine Zusammenstellung der Verbrennungs- u. Bildungswärmen von Nitrocellulosen verschiedenen N-Geh., Nitroglycerin u. den wichtigsten Stabilisierung- u. Gelatinierungsmitteln. Für die Bildungswärme des Nitroglycerins finden sich in der Literatur mehrere, stark voneinander abweichende Angaben, von denen nach den Unterss. der Vff. der Wert von RINKENBACH (362 Cal/kg) der richtige ist. Zwischen den Bildungswärmen u. dem N-Geh. der Nitrocellulosen besteht in Übereinstimmung mit dem Befund von PRETTRE (C. 1932. I. 3138) ein linearer Zusammenhang. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 280—82. Sept. 1933. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt, Abt. f. Sprengstoffe.) F. BECKER.

Fr. Bletchka, *Eine neue Azidkapsel*. Überblick über die Entw. u. wesentlichen Eigg. der wichtigeren Initialsprengstoffe; Bedingungen, unter welchen das Silberazid, dem eine sehr geringe Grenzladung u. hohe Lagerbeständigkeit auch gegenüber feuchter CO₂ zukommt, nutzbar gemacht werden kann. Da Silberazid meist kolloidal anfällt, beim Trocknen zusammenbackt u. in dieser Form nicht verarbeitet werden kann, wird es auf einem gut fließenden oder krystallisierten Stoff, am besten einem Sprengstoff (Tetryl, Nitropenta, Knallquecksilber) in Form einer dünnen, gut zu trocknenden Schicht niedergeschlagen. In manchen Fällen ist die Zündwrkg. der so erhaltenen

Initialsprengstoffe fast ebenso groß wie die des Silberazids allein; die Wirtschaftlichkeit des Verf. ist bei den geringen zur Ladung erforderlichen Mengen Silberazid gesichert. Die Sprengkapseln können, da Cu als Hülsenmaterial verwandt wird, in allen Bergwerken benutzt werden u. eignen sich auch für Oxylquitsprengstoffe. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 921—25. Juni 1933.) F. BECKER.

V. Pelant, *Herstellung und Prüfung von Methaniten*. Ausführliche Beschreibung zahlreicher Sprengverss. in der Schlagwetterstrecke (9% CH₄) mit gelatinösen Wetterprengstoffen (Methaniten) verschiedener Zus. Insbesondere wird der Einfluß, den organ. Stoffe (Dextrin, Glycerin, Holzmehl) als Bestandteile des Sprengstoffs auf die Wettersicherheit ausüben, verfolgt. Auch der Luftgeh. der Methanite muß bei ihrer Beurteilung berücksichtigt werden, da, in Übereinstimmung mit der Veränderung anderer sprengtechn. Eigg., die Wettersicherheit mit abnehmendem Luftgeh. wächst. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit einem Sprengstoff folgender Zus. erzielt: Nitroglycerin 25, Nitrocellulose 0,8, Palatinol (Phtalsäureester) 0,3, 50%_{ig}. Ca(NO₃)₂-Lsg. 4, NH₄NO₃ 23,25, NaCl 46,65. — Aus den Verss. wird gefolgert, daß zur Beurteilung der Wettersicherheit der Sprengstoff in steigenden Mengen (z. B. von 200—500 g) bei einer größeren Anzahl Schüssen zu prüfen u. die Anzahl der erfolgten Entzündungen in % der Schußzahl anzugeben ist. Ferner sollen die geprüften Sprengstoffproben verschiedenen Fertigungen entstammen. Der Begriff der „Grenzladung“ ist bedeutungslos, da wiederholt festgestellt wurde, daß aus der Tatsache des Nichtzündens einer größeren Sprengstoffmenge nicht auf die Sicherheit des Sprengstoffs beim Sprengen mit kleineren Mengen geschlossen werden kann. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 888—901. Juni 1933.) F. BECKER.

Pavlik, *Die elektrochemische Prüfung der Stabilität von Explosivstoffen*. Ausführliche Beschreibung von Verss. zur Messung der Beständigkeit von Nitroglycerin, Dynamiten, Nitrocellulose, rauchschwachen Pulvern u. militär. Sprengstoffen durch Best. der [H⁺] nach dem Vorgang von HANSEN (Dansk Artilleri Tidsskrift 12 [1913]. 129). Die Messungen werden z. T. so ausgeführt, daß die bei der Erwärmung der Explosivstoffe gebildeten Gase durch einen Luftstrom entfernt u. in W. aufgefangen werden. Sodann wird der p_H-Wert von Absorptionsfl. u. dem im Erhitzungsrohr befindlichen, mit W. angeschlüßelten Untersuchungsmaterial gemessen. Es wird festgestellt, daß die von dem Explosivstoff zurückgehaltenen Mengen saurer Bestandteile beträchtlich sind u. bei Substanzen mit großer Oberfläche, größer werden können als die im Gasraum befindlichen. Diese Tatsache muß bei der Prüfung der Stabilität berücksichtigt werden. Vf. bringt schließlich zahlreiche Einzelheiten über den Einfluß von Feuchtigkeit, verschiedener Stabilisatoren u. der Oberfläche auf den Gang der Zers.-Kurven u. stellt fest, daß das potentiometr. Verf. sich zwar für die verschiedenen, zur Unters. gelangten Stoffe nicht gleich gut eignet, im ganzen aber zufriedenstellende Ergebnisse liefert. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 978—1005. Juni 1933.) F. BECKER.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: Frank H. Bergeim, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Sprengmischung*. Eine Sprengmischung wird durch Nitrierung einer Mischung eines Alkylenoxyds u. eines mehrwert. Alkohols hergestellt. (Can. P. 302 770 vom 22/7. 1929, ausg. 5/8. 1930.) EBEN.

Schaffler & Co., *Elektrischer Zeitzünder*. Um eine möglichst h. Zündflamme zu erhalten, wird das Zünderköpfchen mit einem Gemisch aus Metallpulver — Eisen, Zirkon, Antimon o. dgl. — u. Sauerstoffträger — Kaliumchlorat oder Bariumnitrat — (1:1) überzogen. Der Verzögerungssatz besteht aus einem Gemisch aus Eisenpulver (15 Teile), Kreide (3 Teile) u. KMnO₄ (30 Teile). Um bei Beginn der Verbrennung des Verzögerungssatzes Wärmeverluste zu vermeiden, ist die diesen Satz enthaltende Hülse gegen das Zünderköpfchen verjüngt, so daß zwischen ihr u. der Zünderhülse ein isolierender Luftraum entsteht. Die dichte Verb. zwischen Verschlusspfropfen (Blei) u. Zünderhülse erfolgt durch Einpressen von Rillen in letztere unter hohem Druck. (F. P. 750 590 vom 11/2. 1933, ausg. 12/8. 1933. Oe. Prior. 17/6., 29/9., 1/10. 1932.) JÜLICHER.

[russ.] W. S. Rogow, *Die Toxikologie der giftigen Kampfstoffe und die Erweisung der ersten Hilfe den Vergifteten*. Leningrad: 1933. (43 S.) 75 Kop.
 Otto Ruff und Julius Fessler, *Gasschutz-Gashilfe gegen Giftgase*. Merkbüchlein f. Nothelfer bis zum Eingreifen d. Arztes. In Frage u. Antwort zsgest. 2., erw. Aufl. Leipzig: Fröhlich 1934. ([Ausg.] 1933.) (61 S.) kl. 8°. p. M. —60.

Eduard Smolczyk, Lehrtafeln für Gasschutz (Gase, Rauch und Nebel, Staub). Berlin: Eggebrecht 1933. (41 S.) 4°. in Mappe M. 4.—
Les toxiques de guerre. Bruxelles: J. De Vroegh 1932. (95 S.) 8°. Union civique belge. Commission „anti-gaz.“

XXIV. Photographie.

G. P. Faerman und N. N. Schischkina, *Über die Bedeutung des Alkalis bei der Entwicklung*. Bei der Unters. der Wrkg. des Alkalis im Entwickler (Metol, Na_2CO_3 , KBr u. Alkali) zeigte es sich, daß die Rolle des Alkali (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 sowie die RINGER- u. ATKINSSchen Pufferlsgg.) darin besteht, im Entwickler für den gegebenen Fall einen gewünschten pH -Wert zu erzielen u. aufrecht zu erhalten. Die Wrkg. des Entwicklers ist dabei von der Natur des beteiligten Alkalis unabhängig, wenn der pH -Wert konstant gehalten wird. Einen großen Einfluß auf die Konstanterhaltung des Entwicklers üben die Aciditätspuffereigg. des Entwicklers aus. Zugesezte Säuren (Essig- u. Citronensäure) üben bei Konstanthaltung des pH -Werts auf die sensitometr. Charakteristik des Entwicklers keinen Einfluß aus. Die Veränderung der Acidität des Entwicklers kann als eine Methode zur Veränderung der Redox-potentiale verwandt werden. Die Ergebnisse der Arbeit stehen in vollkommener Übereinstimmung mit den von REINDERS u. BEUKERS (vgl. hierzu C. 1933. I. 362) erhaltenen Resultaten. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 3. 390—405. 1932. Staatl. Opt. Inst. [Orig.: russ. Ausz.: dtseh.] KLEVER.

H. D. Russell und J. I. Crabtree, *Ein verbessertes Fixierbad mit Kaliumalaun, welches Borsäure enthält*. Durch Zusatz von 5 g Borsäure zu 1 l eines Kaliumalaun enthaltenden Fixierbades wird verhindert, daß sich Aluminiumsulfid abscheidet u. das Fixierbad seine härtenden Eigg. verliert. Ein Rezept eines Fixierbades wird angegeben. (J. Soc. Motion Picture Engr. 21. 137—53. Aug. 1933.) FRIESER.

L. N. Cox, *Der Gasparcolorprozeß*. Kurze Beschreibung der Gasparcolor-farphotograph. Verf. Dieses Verf. arbeitet mit einem Mehrschichtfilm, dessen einzelne Schichten mit den entsprechenden Teilbildfarben angefärbt sind. Nach Entw. u. Fixieren wird das erhaltene Silberbild so ausgebleicht, daß an den Stellen, wo Silber entstanden war, der Farbstoff zerstört wird. (Brit. J. Photogr. 80. Nr. 3831. Suppl. 37—38. 6/10. 1933.) FRIESER.

W. Easton jr., *Praktische Versuche mit dem Duxochrom-Farbenverfahren*. Vf. beschreibt seine Verss. mit dem Duxochromverf. u. konnte ohne Änderung der Vorschriften gute Resultate erzielen. (Brit. J. Photogr. 80. Nr. 3831. Suppl. 39—40. 6/10. 1933.) FRIESER.

R. G. McClymont, *Der Dreifarben-Pigmentdruck*. Die Herst. von Dreifarbenbildern mit Hilfe des Pigmentdruckes wird beschrieben. (Brit. J. Photogr. 80. Nr. 3826. Suppl. 35—36. 1/9. 1933.) FRIESER.

—, *Gelatinereiefs für farbenphotographische Prozesse*. Bei der Herst. von Auswaschreliefs mit gerbenden Entwicklern machen sich Unregelmäßigkeiten der erhaltenen Gelatineoberflächen störend bemerkbar. Nach E. P. 392785 der TECHNICAL-CORP. wird diesem Übelstand abgeholfen, wenn der mit Pyrogallussäure entwickelte Film mit oxydierenden Mitteln (lufthaltiges W., $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_3FeCy_6) behandelt u. die Gelatine durch w. W. geglättet wird. (Brit. J. Photogr. 80. Nr. 3826. Suppl. 34—35. 1/9. 1933.) FRIESER.

Frederick E. Ives, *Die Retusche im Ivesschen Polychrom-Farbenprozeß*. Die Nachbehandlung u. die Beeinflussung der einzelnen Teilbilder im IVESSCHEN Polychromprozeß wird beschrieben. (Brit. J. Photogr. 80. Nr. 3831. Suppl. 38—39. 6/10. 1933.) FRIESER.

J. O. Brand, *Über eine Anordnung zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten*. Vf. stellte ein Spektrum gleicher Energiedichte her, indem er in einen Spektrographen an dem Orte des Spektrums eine Platte verschiedener Durchlässigkeit anbrachte, die das Spektrum einer Glühlampe auf gleicher Energiedichte reduzierte. Mit dieser Anordnung wurde bei einigen modernen Emulsionen die Abhängigkeit der Schwärzung von der Wellenlänge bei energiegleicher Belichtung festgestellt, bei einer Belichtungszeit von 200 Sekunden. (Physik. Z. 34. 677—82. 1/9. 1933.) FRIESER.

M. Lasky und B. Rubin, *Eine praktische Methode und ein Photometer zur Bestimmung der Exposition in der Photographie*. Mit Hilfe einer Photozelle wird die Hellig-

keit des durch die Linsen des Aufnahmeapp. entworfenen Bildes eines in die aufzunehmende Szene an verschiedenen Stellen gehaltenen Stückes weißen Kartons gemessen. (J. Soc. Motion Picture Engr. 21. 154—60. Aug. 1933.) FRIESER.

Kamil Kohn, Tschechoslowakei, *Entwickeln von Kopien mit Ammoniak*. Die mit Diazoverbb. präparierten Kopien werden mit einem mit fl. NH₃ getränkten Adsorptionsmittel behandelt. (Tschechosl. P. 42 017 vom 27/3. 1930, ausg. 25/12. 1932.) SCHÖNF.

Alfred Glowa, Beuthen, O.-S., *Behandeln von Negativen und Diapositiven (Filmen und Platten)*, 1. dad. gek., daß das in der üblichen Entw. entwickelte u. dann fixierte Negativ bzw. Diapositiv vor dem Trocknen in ein Bad aus 1 l W. u. etwa 25 g eines Pulvers aus *Trinatriumphosphat*, *Na-Carbonat* u. *Na-Silicat* eingebracht wird. — Dem Pulver können geringe Mengen einer gepulverten Seife beigegeben werden. (D. R. P. 584 663 Kl. 57 b vom 19/7. 1932, ausg. 22/9. 1933.) GROTE.

E. Mayer & Benedik, Österreich, *Tönungsbad für photographische Bilder*, bestehend aus Lsgg. von Phosphaten, bzw. Arseniaten, u. Molybdaten unter Zusatz von Säuren, wie HCl, HF, HCNS, H₂SO₄. Je nach der Konz. erhält man verschiedene Farben von rot bis violett. (F. P. 751 594 vom 27/2. 1933, ausg. 6/9. 1933.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Thomas F. Murray, jr.** und **Cyril J. Staud**, Rochester, New York, *Wiedergewinnung gefärbter Filmabfälle*. Nach Entfernen der alkohollösl. Teile der Abfälle durch Behandeln in einer 30—70%ig. Lsg. von A. werden die hierbei porös gewordenen u. gequollenen Filmabfälle gewaschen u. in einer 1%ig. Lsg. von KMnO₄ entfärbt, worauf die Permanganatlsg. durch Behandeln mit einer sauren Lsg. von NaHSO₃ entfernt wird. (A. P. 1 925 564 vom 24/5. 1930, ausg. 5/9. 1933.) GROTE.

Bela Gaspar, Berlin, *Photographische Dreifarbenbilder*. Auf der einen Seite eines Films sind zwei lichtempfindliche Schichten übereinander, auf der anderen Seite eine lichtempfindliche Schicht angeordnet. Die Schichten sind verschieden farbenempfindlich — eine für infrarot empfindlich — u. verschieden angefärbt. Z. B. ist die oberste Schicht purpur gefärbt u. für Blau u. Rot sensibilisiert, die darunter liegende Schicht gelb gefärbt u. für Rot u. Infrarot sensibilisiert u. die Rückschicht blau gefärbt u. für Grün u. Blau sensibilisiert. Die Bildherst. findet nach der Belichtung durch Zerstören des Farbstoffes an den Bild- bzw. Nichtbildstellen, wie im Hauptpatent beschrieben, statt. (F. P. 42 668 vom 17/11. 1932, ausg. 1/9. 1933. D. Prior. 17/11. 1931. Zus. zu F. P. 739 919; C. 1933. I. 2635.) GROTE.

Victor von Gerdanovits, Rumänien, *Herstellen von Emulsionsrastern für Farbenphotographie*. Auf eine Unterlage werden lichtempfindliche Emulsionen in Rasterform aufgebracht, wobei die Weißempfindlichkeit der der blauen Farbe entsprechenden Elemente höher ist als die der anderen Elemente. Die Emulsionen der Rasterelemente können verschieden farbenempfindlich u. auch mit Pulverfarben versetzt sein. (E. P. 397 489 vom 15/2. 1932, ausg. 21/9. 1933. D. Prior. 17/2. 1931.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kopieren von Linsenrasterfilmen*. Die beiden Filme, deren Rasterlinsen im Winkel zueinander verlaufen, werden so in Kontakt gebracht, daß die Schichtseite des Negativfilms mit der Rasterseite des Positivfilms in Berührung ist, während zwischen Lichtquelle u. Negativfilm eine Blende mit drei Ausschnitten, die den Zonen des Dreifarbenaufnahmefilters entsprechen, angeordnet ist. Hierdurch soll ein seitenrichtiges Kopieren erreicht werden. (E. P. 397 832 vom 26/11. 1931, ausg. 28/9. 1933. D. Prior. 29/1. 1931.) GROTE.

Elisabeth Wolter, Rahlstedt, Bez. Hamburg, *Kallitypieschicht*, bestehend aus Lecithin, Nitrocellulose u. einem organ. Fe-Salz. Die Schicht wird hergestellt, indem das Lecithin u. die Nitrocellulose in Amylacetat gel. werden u. die lichtempfindliche Lsg. durch das Aufeinanderwirken eines Fe-Salzes u. einer organ. Säure in der Lecithin-nitrocellulose lsg. gebildet wird. (D. R. P. 584 562 Kl. 57 b vom 23/7. 1932, ausg. 21/9. 1933.) GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von Hochdruckformen nach negativen Kopien*. Die nach dem Hauptpatent hergestellten Reliefs werden unmittelbar als Hochdruckform oder zum Zurichten von Klischees benutzt. (D. R. P. 584 917 Kl. 57d vom 12/4. 1932, ausg. 26/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 559 795; C. 1932. II. 3187.) GROTE.