Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I. Nr. 3. 16. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles M. A. Stine, *Die Methodik der chemischen Forschung, erläutert an einem typischen Beispiel.* Vf. zeigt, wie man zunächst die Konst. u. Struktur von Naturprodd. erforschen muß, um dann ihre Synthese zu erreichen. Die Methoden werden gegenübergestellt an dem Beispiel der Entw. des synthet. Gummis. Es wird beschrieben, wie man zu den verschiedenen Verff. zur Herst. von synthet. Gummi gelangt ist, wobei die Entw. in den Laboratorien der DU PONT COMPANY besonders berücksichtigt wird. Die Polymerisation spielt, wie noch an anderen Beispielen gezeigt wird, in der Chemie eine große Rolle; die Erweiterung der Kenntnisse der dreidimensionalen Chemie ist erforderlich. (J. Franklin Inst. **218**. 397—410. Okt. 1934.) REUSCH.

E. Gabriel Jones, *Der Chemiker und die Volksgesundheit.* Zusammenfassende Darst. der Bedeutung der chem. Arbeit für die Volksgesundheit. Wert der laufenden Prüfungen auf As, Pb, Cu, Sb in Lebensmitteln, Schädlingsbekämpfung mit HCN, Erkennung u. Verhütung von CO-Vergiftungen, Trinkwasserversorgung u. -unters. Pb-Vergiftungen durch Trinkwasser, Badewasser, Rauchschäden u. a. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 1024—30. 1933.) GROSZFELD.

H. N. Bassett, *Chemie als Dienerin der Archäologie.* Die Bedeutung chem. Unterss. in der Altertumswissenschaft wird an Beispielen dargelegt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. 736—41. 31/8. 1934.) SKALIKS.

M. Lemarchands und **M. Jacob**, *Einige Bemerkungen zur periodischen Klassifizierung der Elemente.* Vff. nehmen an, daß jedes Element eine *totale* Energie enthält, die sich zusammensetzt aus einer *metall.* (bzw. *metalloiden*) u. einer *reduzierenden* (bzw. *oxydierenden*) Energie. Die Elemente können in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Elemente mit reduz. u. metall. Energie (Metalle). 2. Elemente mit reduz. u. metalloider Energie (S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, C, B, Si). 3. Elemente mit oxyd. u. metalloider Energie (F, Cl, Br, J, N). Die Energien kann man auf Grund folgender Überlegungen bestimmen: Läßt man Li mit Cl reagieren, so entsteht eine Verb., in der die metall. u. reduz. Eigg. des Li sowie die metalloid. u. oxyd. Eigg. des Cl vollkommen verschwunden sind; die Rk.-Wärme ist gleich der *totalen* Energie (I). Läßt man dagegen Li mit O_2 reagieren, so sind in der erhaltenen Verb. die oxyd. Eigg. des O_2 u. die reduz. Eigg. des Li verschwunden, die metall. Eig. des Li ist dagegen erhalten (LiO_2 ist aktiv, gibt mit W. eine starke Base); die Rk.-Wärme Li + O_2 ist gleich der *reduz.* Energie des Li (II); aus I—II erhält man die *metall.* Energie. Läßt man F_2 + K reagieren, so sind alle Energien verschwunden, also Rk.-Wärme = *totale* Energie; bei der Rk. F_2 + H_2 verschwinden oxyd. Energie des F_2 u. reduz. des H_2, die metalloid. Eigg. des F_2 sind dagegen erhalten (bildet eine Säure); Rk.-Wärme = *oxyd.* Energie; Differenz von I—II = *metalloid.* Energie. — Führt man analoge Rechnungen für alle Elemente durch u. trägt die gefundenen 3 Zahlen in das period. System ein, so sieht man: 1. In der senkrechten Reihe wächst die metall. (bzw. metalloid.) Eig. 2. In der horizontalen Reihe vermindert sich die metall. (metalloid.) Eig. bis zur IV. Gruppe. 3. In den senkrechten Reihen werden die oxyd. (reduz.) Eigg. in den Gruppen I, II, V geringer, sie wachsen in den Gruppen III, IV, VI, VII. — Tabellen im Original. — Man gelangt so zu einer neuen period. Gesetzmäßigkeit; einige Anwendungen u. Voraussagen chem. Natur werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. France. [5] **1**. 1070—75. Aug. 1934.) REUSCH.

C. E. H. Bawn, *Wasserstoffisotopen und die Wellennatur der Materie.* (Vgl. C. **1934**. II. 1409.) Vf. gibt einen Überblick über neuere Arbeiten betreffend das unterschiedliche Verh. der H-Isotopen bei den untersuchten Rkk. u. deren Deutung durch die quantenmechan. begründete Nullpunktsenergie u. Aktivierungsenergie der Moll. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. 606—10. 13/7. 1934. Manchester.) ZEISE.

Kurt Mie, *Über Resonanzbandenzüge des HD-Wasserstoffs im Gebiet 1650—1000 Å.* In der Emission einer Entladung in Ar (ca. 0,3 mm Hg) mit etwas D_2 (0,02 mm Hg) findet Vf. selektive Rotations-Dublettserien zwischen 1650 u. 1000 Å. Eine Analyse ergibt, daß diese als Teile eines HD-Lyman- u. Werner-Systems anzusprechen sind. Die gemessenen Rotations- u. Schwingungskonstanten des HD stimmen innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit völlig mit den Werten überein, die aus den entsprechenden H_2-Daten nach der Theorie des Isotopieeffektes berechnet werden. Die Nullpunktsenergie des HD ergibt sich zu 1888 cm^{-1} = 5,359 kcal/Mol. Der Elektronensprung T_e der Bandenzüge des HD ist um 15 ± 10 cm^{-1} größer als in H_2; die entsprechende Anregung des D-Atoms ist um 30 cm^{-1} größer als die des H-Atoms. Die von Jeppesen (C. **1934**. I. 345) angegebene Vergrößerung um 135 cm^{-1} gegenüber H_2 ist mit der Theorie unvereinbar. Die Mol.-Konstanten des freien HD sind in cm^{-1}:

	Zustand		
	$1s\,^1\Sigma$	$2p\,^1\Sigma$	$2p\,^1\Pi$
T_e	0,000	91720	100064
ω_e	3826,0	1175,65	2140,3
$2x\omega_e$	197,03	29,96	133,44
$3y\omega_e$	6,0733	0,7918	11,940
B_e	45,668 (v'' = 0—6)	15,023	23,473
	45,350 (v'' = 6—11)		23,8086
α_e	1,99305 (v'' = 0—6)	0,7769	0,8556
	1,81546 (v'' = 6—11)		1,02035
D_e	0,026185	0,00587	—
β	0,000659	—	—

Wegen einiger weiterer Konstanten sei auf die Arbeit verwiesen. (Z. Physik **91**. 475—92. 12/10. 1934. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Zeise.

S. L. Meyer, *Die angebliche Anregung des Schimmelwachstums durch Paraffin in schwerem Wasser.* Auf Grund neuer Verss. mit zweimal dest. Ohio-W., in dem D_2O bis zu 5% angereichert wurde, sowie vergleichshalber mit Pfeffers Dreisalz- u. Zuckerlsg., glaubt Vf. die Vermutung von Klar (C. **1934**. II. 2787), daß die beobachtete Anregung des Schimmelwachstums durch das schwere W. auf organ. Verunreinigungen zurückzuführen sei, widerlegen zu können. (Nature, London **134**. 665. 27/10. 1934.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 2. Mitt. (1. vgl. C. **1933**. I. 176.) Im vorliegenden Teile werden Differentialgleichungen der chem. Kinetik aufgestellt u. die Phasenregel sowie der dynam. Azeotropismus theoret. behandelt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **18**. 888—98. 1932.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt den dynam. Azeotropismus allgemein, ebenso die chem. Rk.-Geschwindigkeiten gleichförmiger u. nicht gleichförmiger Systeme. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **18**. 1124—37. 1932.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Im vorliegenden Teile definiert Vf. die Größe $P \equiv dQ'/dt \geqq 0$, wobei t die Zeit darstellt u. $dQ' = T \cdot dS - dQ$ ist, als „puissance" des betrachteten Systems, die mit der Affinität $A \equiv dQ'/d\xi$ u. der Rk.-Geschwindigkeit $v \equiv d\xi/dt$ (ξ stellt den Fortschritt der Rk. dar) durch die Beziehung $P = A\,v \geqq 0$ verknüpft wird. Ferner werden noch andere Beziehungen zwischen diesen Größen (z. B. bei isothermen u. isobaren Änderungen) abgeleitet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 881—92. 1933.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Außer einigen abschließenden Bemerkungen über ein Theorem der Verkleinerung der Molbrüche u. über die Rk.-Geschwindigkeiten entwickelt Vf. in seiner Bezeichnungsweise die allgemeine statist. Mechanik mit ihren Grenzfällen: Bose-Einstein- u. Fermi-Dirac-Statistik nebst einigen Anwendungen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 1140 bis 1152. 1933.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund seiner früheren Formeln leitet Vf. einige bekannte Beziehungen aus der Theorie der Lichtelektrizität u. Photochemie ab. Ferner behandelt Vf. mit seinem Formalismus die Systeme, in denen Diffusion auftritt, u. die sich in einem Kraftfelde befinden (Diffusionsgleichung als Kontinuitätsgleichung, Dynamik einer Fl. unter dem Drucke p mit

Diffusion, Theorem der virtuellen Arbeit solcher Fll., Beziehungen zwischen freier Energie, Entropie u. Druck solcher Fll.), u. schließlich auch den Fall eines Gemisches von Fll. oder idealen Gasen im Schwerefelde ohne bzw. mit Zentrifugalkräften. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 1364—76. 1933.) Zeise.

Th. De Donder, *Die Affinität.* III. 7. Mitt. (6. vgl. vorst. Ref.) Vf. formuliert die beiden ersten Hauptsätze der Thermodynamik in relativist. Weise, u. zeigt, wie sich die Energetik aus der vom Vf. u. Y. Dupont entwickelten relativist. Theorie der Elastizität u. der Elektromagnetostriktion ableiten läßt. Die allgemeinen Formeln werden auf das Joulesche Gesetz u. die Thermosäule angewendet. In einem besonderen Kapitel behandelt Vf. die Schwankungserscheinungen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **20**. 268—81. 1934.) Zeise.

Pierre Van Rysselberghe, *Bemerkung betreffend die Aktivitätskoeffizienten der Lösungen.* Vf. zeigt auf thermodynam. Wege in Anlehnung an die Definitionen von De Donder (vgl. vorst. Reff.), welche Beziehungen zwischen den verschiedenen nebeneinander verwendeten Aktivitätskoeff. der Lsgg. bestehen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **20**. 234—38. 1934. Stanford Univ., Californ.) Zeise.

Pierre van Rysselberghe, *Aktivitätskoeffizienten und osmotische Koeffizienten wässeriger Lösungen der Essigsäure am Schmelzpunkte.* Mit Hilfe der früher (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten Beziehungen berechnet Vff. auf Grund der experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren die Aktivitäts- u. osmot. Koeff. wss. Lsgg. von CH_3COOH im Konz.-Bereiche 0,002—0,5-mol. für die 3 Fälle: Spaltungsgrad = 0, = 1 oder zwischen 0 u. 1. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **20**. 354—58. 1934. Stanford Univ., Californ.) Zeise.

Max Planck, *Das Prinzip von Le Chatelier und Braun.* Ausführlichere Mitt. über die C. **1934**. I. 3165 referierte Unters. Ferner wird hier erstmals eine mathemat. Formulierung des Prinzips von Le Chatelier-Braun aufgestellt. Vf. zeigt, daß u. wie man die beiden Zustandsparameter passend wählen muß, um jedem konkreten Falle gerecht zu werden. Zu diesem Zwecke kann man mit Vorteil von der Unterscheidung zwischen Quantitäts- u. Intensitätsgrößen Gebrauch machen. (Ann. Physik [5] **19**. 759—68. 1934. Berlin.) Zeise.

K. Posthumus, *Die Anwendung des Prinzips von van't Hoff-Le Chatelier-Braun auf chemische Gleichgewichte.* II. (I. vgl. C. **1933**. II. 191.) Mit Hilfe einer graph. Darst. glaubt Vf. zeigen zu können, daß die neue Formulierung jenes Prinzips durch Le Chatelier (C. **1933**. II. 2631) auch in dem Falle, wo das ideale Gasgesetz gilt, ebensowenig korrekt ist wie die alte Formulierung. Erstere lautet: „In einem homogenen Gemisch, das sich im chem. Gleichgewicht befindet, bewirkt die Erhöhung der Konz. eines Rk.-Teilnehmers eine Gleichgewichtsverschiebung in dem Sinne, daß die Rk. danach strebt, die Konz. dieses Teilnehmers zu vermindern." (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 308—11. 15/3. 1934. Bandoeng, Java.) Zeise.

Henry Le Chatelier, *Über das Gesetz der Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes.* Die Behauptung von Posthumus (vgl. vorst. Ref.), daß die zweite Formulierung des Verschiebungsprinzips nicht richtiger als die erste sei, glaubt Vf. auf ein Mißverständnis zurückführen zu können. Posthumus habe übersehen, daß es sich um unendlich kleine Verschiebungen aus dem Gleichgewichtszustand des betrachteten chem. Systems handelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1329—30. 9/4. 1934.) Zei.

E. Justi und **M. v. Laue**, *Neuartige Phasenumwandlungen bei einheitlichen Stoffen.* Auf Grund von thermodynam. Betrachtungen u. von Messungen der Unterkühlungs- u. Erwärmungskurven (Temp. als Funktion der Zeit) von O_2 am Umwandlungspunkt (bei 44° absol.) u. am Tripelpunkt (bei 54° absol.) glauben die Vff. feststellen zu können, daß die Ehrenfestschen (C. **1933**. II. 2652) *Gleichgewichte 2. Art* entweder überhaupt nicht existieren, oder zumindest nicht beobachtbar sind, daß dagegen *Gleichgewichte 3. Art* auftreten. Als Belege hierfür werden noch Beobachtungen anderer Autoren angeführt; so seien auch die Meßergebnisse von Keesom (C. **1933**. II. 2652), sowie von Clusius u. Perlick (C. **1934**. I. 2725), die von diesen Autoren als Bestätigungen der Ehrenfestschen Überlegungen angesehen werden, als Beweise für die Existenz der Gleichgewichte 3. Art zu werten. (S.-B. preuß. Akad. Wiss. **1934**. 237—49. Berlin.) Zeise.

J. H. Koers und **F. E. C. Scheffer**, *Beitrag zur Kenntnis binärer Systeme.* IV. *Untere kritische Mischpunkte.* (III. vgl. C. **1931**. II. 955.) Vff. geben eine Einteilung der binären Systeme mit Entmischung u. mit bzw. ohne stabilen Quadrupelpunkt, unter Berücksichtigung des Übergangsfalles zwischen diesen beiden Systemen. Diese

Systeme werden dann nacheinander eingehend theoret. behandelt u. mit den experimentell untersuchten Gemischen verglichen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 279—87. 15/3. 1934. Apeldoorn, Delft, Lab. f. anorgan. Chemie d. Techn. Hochsch.) Zei.

Henri Muller, *Anwendungen der Methode der Erniedrigung von eutektischen Punkten.* Mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung, die die beiden eutekt. Mischungen *Eis-KNO_3* u. *Eis-NH_4NO_3* durch Hinzufügung von Persulfaten, Hypophosphaten, Pyrosulfiten u. Hydrosulfiten erfahren, wird bestimmt, ob den betreffenden Körpern die einfache Formel oder ein ganzes Vielfaches davon zukommt, oder ob sie bei der Auflösung Umsetzungen erleiden. Resultate: Formeln für Persulfate: $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$. Formeln für Hypophosphate: $K_4P_2O_6$, $Na_2H_2P_2O_6$. Pyrosulfite: *Kaliumpyrosulfit* setzt sich in Lsg. um nach der Gleichung $K_2(S_2O_5) + H_2O \longrightarrow 2\,K(SO_3H)$. Auch bei tiefer Temp. existiert kein Pyrosulfit in Lsg. Hydrosulfite: Kurz nach der Auflösung existiert $Na_2S_2O_4$, nach einiger Zeit hat es sich umgesetzt nach der Gleichung: $2\,Na_2S_2O_4 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,Na(SO_3H)$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1774—76. 1934.) Ronge.

A.-P. Rollet und **J. Wohlgemuth**, *Untersuchung des binären Systems: Wasser-Lithiumazid.* Das Diagramm der therm. Analyse zeigt zwei Übergangspunkte bei 68,2° u. bei —31,0°, die den Umwandlungen $LiN_3 \longrightarrow LiN_3 \cdot H_2O$ u. $LiN_3 \cdot H_2O \longrightarrow LiN_3 \cdot 4\,H_2O$ zugeschrieben werden. Der eutekt. Punkt liegt bei —47,5°. Die Formeln für LiN_3 u. $LiN_3 \cdot H_2O$ wurden durch Analysieren der aus gesätt. Lsgg. abgeschiedenen Ndd. bestätigt. Für $LiN_3 \cdot 4\,H_2O$ gelang das nicht, da die Rk.: Gesätt. Lsg + $LiN_3 \cdot H_2O \longrightarrow LiN_3 \cdot 4\,H_2O$ bei —31,0° auch bei sehr langer Wartezeit nicht vollständig verläuft. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1772—74. 14/5. 1934.) Ronge.

M. G. Adolff und **H. Hering**, *Heterogene Gleichgewichte in dem System: Cadmiumchlorid, Natriumchlorid und Wasser.* Vff. untersuchen die Gleichgewichte in dem System $CdCl_2$, NaCl, H_2O in dem Temp.-Intervall 19,3—60,0°. Eine bei 19,3° gewonnene Isotherme entspricht einem bisher unbekannten Doppelsalz von der Formel *$5\,CdCl_2 \cdot 4\,NaCl \cdot 17\,H_2O$*, eine bei 60° gewonnene dem bisher unbekannten Salz *$CdCl_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$*. Die Grenzen der Bereiche der Verbb. $CdCl_2 \cdot H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, $CdCl_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$, $5\,CdCl_2 \cdot 4\,NaCl \cdot 17\,H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2\,NaCl \cdot 3\,H_2O$, NaCl werden angegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1770—72. 14/5. 1934.) Ronge.

—, *Das System CaO-B_2O_3-SiO_2.* Zur Aufstellung des ternären Systems CaO-B_2O_3-SiO_2 wurden folgende Systeme untersucht: (CaO = C, B_2O_3 = B, SiO_2 = S): CB-CS, CB-3C 2S, CB-2C S, CB-3C S, 2C B-2C S, 2C B-3C S u. 3C B-2C S. Schmelzen, die 44,3% 2C B, 55,7% 3C S oder 58,0% 3C B, 42% 2C S enthalten, bilden die ternäre Verb. $5\,CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$. — $2\,CaOSiO_2$ nimmt beträchtliche Mengen B_2O_3 auf, wodurch die α-β-Umwandlungstemp. um 130° erniedrigt wird. (Keine Diagramme). (J. Franklin Inst. **218**. 508. Okt. 1934. Mitteilung des U. S. Bureau of Stand.) Reusch.

Jean Desmaroux, *Die Festhaltung des Acetons durch Nitrocellulose.* Vf. untersucht das Gleichgewichtssystem Aceton-Nitrocellulose, indem er eine bestimmte Menge Nitrocellulose so lange Aceton, das in Ricinusöl gel. ist, absorbieren läßt, bis der Dampfdruck des Acetons in der Nitrocellulose dem (bekannten) Dampfdruck des Acetons im Ricinusöl gleich ist. — Die Molekularkonzz. des Acetons in der Nitrocellulose werden als Funktionen der „Aktivität" des Acetons aufgezeichnet. (Kurven im Original.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 148—50. 9/7. 1934.) Reusch.

O. Oldenberg, *Über eine Prüfung auf freie kurzlebige Radikale.* Infolge ihrer hohen Rk.-Geschwindigkeit u. kleinen Konz. hat man noch keine chem. Prüfmethoden für freie Radikale, wie OH, NH u. CH. Vf. glaubt, die Konz. der OH-Radikale in einer elektr. Entladung durch Wasserdampf auf Grund ihres Absorptionsspektrums abschätzen zu können. Nach plötzlichem Abbruch der Entladung wird das allmähliche Verschwinden dieser freien Radikale durch photograph. Momentaufnahmen des an Intensität abnehmenden Absorptionsspektrums verfolgt. Die vergeblichen Nachweisverss. anderer Autoren sind durch unzureichende Auflösungskraft der von diesen verwendeten Spektrographen zu erklären. Vf. nimmt das Spektrum in der 2. Ordnung eines 21-Fuß-Gitters auf. Die Methode ist so empfindlich, daß jeder Kohlebogen in Luft ohne Absorptionsrohr das Absorptionsspektrum des OH deutlich erkennen läßt. Daher wird ein Kohlebogen in trockenem N_2 benutzt, um einen kontinuierlichen Hintergrund zu erhalten. Das Aussehen dieses Spektrums ist ganz verschieden von dem der bekannten OH-Emissionsbanden. — Es besteht noch die Möglichkeit, daß die mittlere Lebensdauer der OH-Radikale viel kürzer als die Abklingdauer des Absorptionsspektrums ist, u. daß dauernd neue Radikale aus O- u. H-Atomen entstehen, so daß in

Wahrheit vielleicht deren Lebensdauer beobachtet wird. Weitere Verss. sollen dies entscheiden. (J. chem. Physics **2**. 713—14. Okt. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Research Lab. of Phys.) Zeise.

Eric M. Stoddart, *Die Erzeugung von freiem Hydroxyl.* Die Verss. von Lavin u. Stewart (C. **1929**. II. 139) über die Gewinnung von freiem OH aus einer Entladung durch W.-Dampf werden wiederholt; ihre experimentellen u. theoret. Ergebnisse können nicht bestätigt werden. Ferner wird die Auslöschung des O_2-Nachleuchtens durch W.-Dampf untersucht u. gefunden, daß hierbei OH als eines der Rk.-Prodd. auftritt. Auch bei der Auslöschung jenes Nachleuchtens durch H-Atome u. H_2-Moll. wird OH unter den Rk.-Prodd. beobachtet. Jedoch ist jeder Vers., aus dem akt. H_2 oder akt. O_2 das OH abzusondern, vergeblich. Unter den Rk.-Prodd. werden auch kleine Mengen H_2O_2 gefunden u. folgender Bildungsmechanismus hierfür angenommen: $O_3 + H_2O = O_2 + H_2O_2 + 10$ kcal. Diese Deutung vermeidet die Schwierigkeiten des von v. Elbe (C. **1933**. I. 3285) angegebenen Mechanismus u. macht die Annahme einer Rk. $OH + OH = H_2O_2 + 51{,}9$ kcal als Ergänzung des von Bonhoeffer u. Pearson (C. **1931**. II. 2268) angegebenen Schemas überflüssig. Dieses Schema steht in seiner ursprünglichen Form mit den Vers.-Ergebnissen des Vf. im vollen Einklange. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **18**. 409—21. Sept. 1934.) Zeise.

Morris W. Travers, Robert V. Seddon und **Peter F. Gay**, *Ursache von Geschwindigkeitsänderungen einiger Gasreaktionen.* Vff. deuten die Vers.-Ergebnisse von Travers u. Hockin (C. **1933**. I. 178) u. Travers u. Pearce (soll demnächst erscheinen) bzgl. der Bldg. von CH_4 u. gewisser Kondensationsprodd. bei der Pyrolyse von reinem C_2H_6 im Einklang mit letzteren Autoren durch die Annahme, daß dem Vorgang der Bldg. des CH_4 usw. im Anfangsstadium eine Energiekette überlagert ist, die bis zu einem Punkte bestehen bleibt, der vielleicht durch die Bldg. von höhermolekularen Kondensationsprodd. bestimmt wird, deren Geschwindigkeit wiederum von den Oberflächenbedingungen abhängt. Die Ursache der ganzen Erscheinung soll aber in der Existenz derjenigen Rk. liegen, bei der die primäre Zers. des C_2H_6 erfolgt. Diese wird als ein „Hintergrundprozeß" bezeichnet. Analog hierzu soll bei der Pyrolyse von $CH_3 \cdot CHO$ (vgl. C. **1934**. II. 3216) trotz des Widerspruches von Hinshelwood (l. c.) ein Vorgang von der Art $CH_3CHO = C_2H_3OH$ einen Hintergrundprozeß bilden. Von diesem Gesichtspunkt aus werden noch einige weitere Rkk. diskutiert. Vff. glauben, die therm. Zerss. von organ. Verbb. in 2 Klassen einteilen zu können, je nachdem, ob ein solcher Hintergrundprozeß auftritt oder nicht. (Nature, London **134**. 662. 27/10. 1934. Bristol. Univ., Chem. Dep.) Zeise.

A. T. Williamson und **N. J. T. Pickles**, *Der Einfluß von Ammoniak auf die thermische Wasserstoff-Sauerstoffreaktion.* Bei 500° u. einem Gesamtdruck von 300 mm Hg finden die Vff., daß die Vereinigung von H_2 u. O_2 in einem Quarzgefäß von ca. 250 ccm Vol. verschwindend langsam erfolgt. Durch die Zugabe von 2 oder 3 mm NH_3 zu 200 mm H_2 u. 100 mm O_2 bei jener Temp. ergibt sich eine sehr kleine Anfangsgeschwindigkeit der Wasserdampfbldg., die allmählich zunimmt u. schließlich in einer scharfen u. vollständigen Explosion endet. Die in der Induktionsperiode entstehende Menge Wasserdampf ist in reproduzierbarer Weise konstant, wenn die Anfangskonz. auf einem gewissen Betrage gehalten wird, obwohl die zur Erreichung der Explosion erforderliche Zeit sich etwas ändert. Wenn das NH_3 zunächst 1200 Sek. lang mit dem H_2 im Gemisch stehen bleibt u. dann O_2 zugefügt wird, dann wird die Induktionsperiode nicht verkürzt. Dasselbe gilt, wenn umgekehrt zunächst O_2 mit dem NH_3 in Berührung bleibt u. dann H_2 zugegeben wird; jedoch darf in diesem Falle die Wartezeit nicht zu lang sein, weil sonst das NH_3 seine Aktivität verliert (vielleicht infolge einer langsamen Verbrennung an den Wänden des Rk.-Gefäßes). Messungen mit verschiedenen NH_3-Mengen (2,60—0,65 mm) bei 500 u. 520° zeigen, daß der in der Induktionsperiode entstandene Wasserdampf $[H_2O]_{in}$ dem NH_3-Druck umgekehrt proportional ist, u. daß zwischen $[H_2O]_{in}$ u. der Dauer t_{in} der Induktionsperiode mehr oder weniger Proportionalität besteht. Bei wechselnden H_2/O_2-Verhältnissen (5 Verss.) ändert sich der Zeitfaktor kaum, außer bei großem O_2-Überschuß, während die Menge des vor der Explosion entstandenen Wasserdampfes fast linear mit der H_2-Konz. zunimmt. Wenn alle Partialdrucke 1,5-mal so groß gemacht werden, dann nimmt auch $[H_2O]_{in}$ um das 1,5-fache zu, während t_{in} etwas abnimmt. — Bei großen NH_3-Drucken (30 mm oder mehr) tritt nach einer Induktionsperiode von nur wenigen Sek. (in der keine meßbaren Mengen Wasserdampf entstehen) Explosion ein. Bei noch höheren NH_3-Konzz. wird ein krit. Druck erreicht, oberhalb dessen keine Explosion statthat, vielmehr nur die gewöhnliche

kurze Induktionsperiode, u. dann eine schnelle, aber noch meßbare Rk. auftritt, die allmählich abklingt. Der krit. Druck beträgt bei 200 mm H_2, 100 mm O_2 u. 500° 57 mm NH_3, u. bei 520° 150 mm NH_3. — Wird das Rk.-Gefäß mit Quarzröhren gefüllt, dann tritt keine scharfe Explosion, sondern die bei hohen NH_3-Drucken gefundene Erscheinung auf. — Colorimetr. Prüfungen der Gasgemische mit Nesslers Reagens ergeben am Anfang u. am Ende der Induktionsperiode (unmittelbar vor der Explosion) dieselbe NH_3-Menge im Gemisch. Einige Prüfungen der Gemische auf Stickoxyde führen zu keinen sicheren Ergebnissen. Schon die Anwesenheit von 0,05 mm NO genügt bei 500° zur Zündung des Gemisches aus 200 mm H_2 u. 100 mm O_2. Die Zugabe von etwas kleineren Mengen NO ergibt folgendes: a) Wenn NO der wahre Autokatalysator wäre, dann würde dessen Zufügung die Werte von $[H_2O]_{in}$ u. t_{in} verkleinern; tatsächlich wird aber $[H_2O]_{in}$ vergrößert, so daß hiernach NO als einfacher Katalysator der Wasserdampfbldg. wirkt, unabhängig von den NH_3-Vorgängen. b) Die Fähigkeit der NO-Zusätze, den Zeitfaktor zu vergrößern, zeigt, daß NO sogar einige der Vorgänge während der Induktionsperiode hemmen kann. H_2O selbst kann nicht der Katalysator sein, da selbst ein anfänglicher Zusatz von 10 mm H_2O keinen Einfluß auf $[H_2O]_{in}$ hat, u. t_{in} nur wenig vergrößert. — Vff. folgern, daß jene Erscheinungen primär auf eine Rk. zwischen NH_3 u. den Kettenträgern in den H_2-O_2-Gemischen bei jenen Tempp. zurückzuführen sind, u. zwar wird eine Rk. zwischen NH_3 u. den Atomen oder freien Radikalen der H_2-O_2-Kette angenommen, die z. B. zunächst zur Bldg. von NH_2— führen kann; diese oder andere Prodd. reagieren dann weiter u. ergeben eine unbekannte Substanz X. Wenn X eine krit. Konz. $[X_{krit}]$ erreicht hat, dann kann die Explosion entweder infolge unendlicher Kettenverzweigung oder einer rein therm. Entflammung eintreten. Der Rk.-Mechanismus wird formuliert u. diskutiert. Nach den Verss. kann nicht X = NO_2 sein; dagegen liefert $(CN)_2$ weitgehend dieselben Ergebnisse wie NH_3 die aber nicht reproduzierbar sind. (Trans. Faraday Soc. **30**. 926—35. Okt. 1934. Oxford, Balliol u. Trinity College, Phys. chem. Lab.) Zeise.

D. L. Chapman und **G. Gregory**, *Die Katalyse der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium. Eine neue Erscheinung der Kontaktkatalyse.* Vff. finden, daß der mit adsorbiertem H_2 bedeckte Teil einer Pd-Oberfläche katalyt. unwirksam ist, u. daß auch das reine Metall nach einer geeigneten Vorbehandlung, wenn es mit den elektrolyt. Gasen in Berührung kommt, zunächst katalyt. unwirksam ist; erst nach längerer Berührung des Pd mit den Gasen tritt eine katalyt. Vereinigung ein. Es existiert also eine große „Induktionsperiode". Vff. nehmen an, daß das Metall während dieser Zeit mit einer schützenden Schicht adsorbierten Wasserstoffs bedeckt ist. Kinet. Messungen zeigen, daß H_2 die Rk. hemmt, während O_2 sie beschleunigt. Hiernach besteht der Mechanismus der Katalyse jener Rk. durch Pd entsprechend der alten Hypothese von de la Rive u. Harcet (Ann. Chim. Phys. **39** [1828]. 328) hauptsächlich aus einer abwechselnden Oxydation des Metalles u. Red. des Oxyds, wie bei der Katalyse durch Ni u. Ag. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **147**. 68—75. 1/11. 1934. Oxford, Jesus College.) Zeise.

Kiyoshi Yoshikawa, *Vergiftung des Katalysators und katalytische Aktivität. (Die Begrenzung der katalytischen Aktivität hydrierender Katalysatoren.* II.) (I. vgl. C. **1932**. II. 1742.) Bei der Unters. des Einflusses von Giften auf den Ni-Katalysator bei der Hydrierung beobachtet Vf. das Vorhandensein einer fortschreitenden Vergiftung für den Fall, daß das Gift in die Ausgangssubstanz des Katalysators gegeben ist. Nitrobenzol wird in Ggw. des aus $Ni(NO_3)_2$ unter Hinzugeben von $NiSO_4$ hergestellten Ni-Katalysators hydriert. Das Gift unterbindet nicht völlig die Aktivität des Katalysators, sondern verhindert nur die Katalysierung spezieller Rkk., wie z. B. die Hydrierung des Benzolkerns. 1,5—2 Teile $NiSO_4$ zu 100 Teilen $Ni(NO_3)_2$ beschränken die Hydrierung des Nitrobenzols auf die Bldg. von Anilin. Es wird dieser Methode prakt. Wert beigemessen. Die Erscheinung der fortschreitenden Vergiftung wird dadurch erklärt, daß akt. Zentren existieren, deren einzelne Stellen verschiedene Aktivität haben. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **24**. Nr. 513/23. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **13**. 54. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) Gaede.

Donald P. Smith und **G. J. Derge**, *Die Okklusion und Diffusion von Wasserstoff in Metallen. Eine metallographische Untersuchung des Systems Palladium-Wasserstoff.* Vff. untersuchen die bei der Aufnahme von H_2 durch Pd-Blech bei verschiedenen Tempp. auftretenden Erscheinungen vom metallograph. Standpunkt aus. Als Ätzmittel dienen Chrom-Salpetersäure für Korngrenzen; Salpeter-Essigsäure (unter Umständen mit wenig HCl) wirkt stärker u. läßt Strukturen erkennen; am stärksten wirkt

$HCl + H_2O_2 + CrO_3$. Auch durch Erhitzen auf 600° werden Struktur u. Korngrenzen sichtbar. — H_2 ruft bläschenartige Schwellungen auf Teilen der Krystalle hervor, aber nicht durch einfaches Anheben einer Oberflächenschicht, sondern die Körner scheinen sich im ganzen auszudehnen. Die Grenzen der Blasen fallen nicht mit Korngrenzen zusammen, sondern anscheinend mit Schnittlinien von (110), (111), (100) mit (211) Flächen. Durch Hochvakuum wird das Aussehen nicht verändert, erst beim Erhitzen auf 250° verschwinden die Blasen. — Gewalzte Pd-Folie zeigt beim Beladen mit H_2 langgestreckte Bläschen, beim Ätzen mit Chromsalpetersäure tritt ein Fischgrätenmuster von (110) u. (111) Schnittlinien auf, die dem H_2 das schnelle Eindringen ermöglichen. Wenn auch die rasche H_2-Aufnahme durch solche Spalten erfolgt, so findet doch wohl auch eine langsamere Diffusion durch das ungestörte Gitter selbst statt. Die Spalten dehnen sich bei der H_2-Aufnahme, wiederholtes Beladen zerklüftet jedoch nicht wesentlich, weil sich durch die Dehnung gleichzeitig andere Spalten wieder schließen. (Trans. electrochem. Soc. **66**. Preprint 4. 18 Seiten. 1934. Princeton, University. Sep.) Lecke.

Horst Guido Müller, *Zur Natur der Rekrystallisationsvorgänge.* An reinstem, synthet. *NaCl*, das durch Drucke von 1—4 kg/qmm senkrecht zur Würfelebene plast. verformt war, wurde mkr. die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenze zwischen altem u. neuem Krystallkorn bei Rekrystallisationstempp. zwischen 300 u. 800° gemessen. Wird der Logarithmus der Geschwindigkeit gegen die reziproke absol. Temp. aufgetragen, so ergeben sich Gerade, die bei 400° einen Knick haben. Dies wird nach den Vorstellungen von Kossel u. Stranski dadurch verständlich gemacht, daß unterhalb der Knicktemp. der Abbau des alten u. der Aufbau des neuen Krystalls durch den Austausch von Ionenpaaren nur zwischen den „angefangenen Gitterreihen" der obersten Krystallebenen erfolgt, oberhalb aber auch durch Ionenpaare, die aus „vollständigen" Gitterebenen stammen, wodurch dann die erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit bewirkt wird. Besondere Keimbldg. ist für die Rekrystallisation nicht erforderlich. (Physik. Z. **35**. 646—49. 15/8. 1934. Halle a. d. S., Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

Gerhard Apelt, *Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben.* Durch Verss. an einem Thüringer Gerätеglas wird in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß die Zerreißfestigkeit mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit ansteigt. Als wesentliche Ursache davon ergibt sich eine Abnahme der Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißfläche mit steigender Belastungsgeschwindigkeit — somit k e i n „Verfestigungs"-Effekt von der Art, wie er die (Hochtemp.-)Verformung krystallisierter Stoffe kennzeichnet. Auch durch plast. Verdrehungsverformung des Glases unterhalb seiner Transformationstemp. konnte kein derartiger Verfestigungseffekt erhalten werden; das verformte Glas ergab innerhalb der beträchtlichen Streuung der Vers.-Ergebnisse keine sichere Zunahme seiner Zerreißfestigkeit. (Z. Physik **91**. 336—43. 5/10. 1934. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

Gerhard Thierbach, *Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe.* In Ergänzung der vorstehend referierten Arbeit wurde die plast. Verdrehungsverformung eines besonders ausgewählten Glases (Bleiglas mit Transformationspunkt bei 425°) untersucht. Die Verss. ergaben innerhalb des Sprödigkeitsbereiches des Glases keinen außerhalb der natürlichen Streuung des Vers.-Materials gelegenen Verfestigungseffekt. Andererseits bestehen durchaus Anzeichen dafür, daß die Festigkeitscigg. des Glases durch plast. Verformung beeinflußt werden, was vor allem in einer deutlichen Herabsetzung der mittleren Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißfläche zum Ausdruck kommt. (Z. Physik **91**. 344—48. 5/10. 1934. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

Shinsuke Tanaka und **Chujiro Matano**, *Nachweis von inneren Spannungen durch Radiographien.* In Probekörper aus dem zu untersuchenden Material, das aus leichten Elementen bestehen soll, werden schwerere Stoffe in bestimmter räumlicher Anordnung eingebracht (in einen Paraffinkörper z. B. ein feines Cu-Drahtnetz, in einen Al-Prüfkörper feiner W-Drähte o. dgl.). Von so hergerichteten Probekörpern werden dann vor u. nach der Deformation Radiographien mit Röntgenstrahlen hergestellt. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] **16**. 288. Aug. 1934. Osaka Imp. Univ., Faculty of Engineering, Physical Lab. [Nach engl. Ausz. ref.]) Skaliks.

Cambridge University, Chemistry papers set in the natural sciences Tripos, Part I, 1925—34. London: Camb. U. P. 1934. 8°. 1 s. 6 d.

A_1. Atomstruktur Radiochemie. Photochemie.

Max. Toepler, *Gedanken zur Entwicklung der Physik.* Vf. skizziert die Entw. der theoret. Physik seit dem Anfang des vorigen Jahrhunderts bis zur Ggw. (S.-B. u. Abh. naturwiss. Ges. ISIS Dresden Festschr. **1934**. 208—22. Dresden.) ZEISE.

Antonio Carrelli, *Materie und Strahlung.* Allgemeinverständlicher Überblick über die Entw. des Dualismus Welle-Korpuskel. (Scientia **56**. ([3] 28.) 258—67. 1/11. 1934. Neapel, Univ.) SCHNURMANN.

Hans Lorenz, *Kosmische und Atomkonstanten.* Aus gewissen Annahmen über die mittlere u. zentrale D. des Weltalls leitet Vf. Zahlenwerte für die gesamte M., Ausdehnung u. Protonen- (= Elektronen-) Zahl des Weltalls ab u. deduziert die Möglichkeit der Existenz von positiven u. negativen Ladungen gleicher M. (Positronen u. Elektronen), sowie von Neutronen. Die Gesamtenergie der geladenen Teilchen ergibt sich als ident. mit dem Potential ihrer Oberflächenladung. Für die Kugelradien des Protons u. Elektrons (Positrons) erhält Vf. die Werte $1{,}5 \cdot 10^{-16}$ bzw. $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm. (Z. physik. chem. Unterr. **47**. 241—44. Nov./Dez. 1934. Danzig.) ZEISE.

H. Starke und **M. Nacken**, *Über die Bestimmung der Massenveränderlichkeit des Elektrons an schnellen Kathodenstrahlen.* Um die Darst. u. Diskussion eigener Verss. vorzubereiten, geben Vff. eine Übersicht über die Verff. zur Best. der relativen Massenänderung des Elektrons, die ohne Ausmessung der ablenkenden Felder arbeiten, sowie in einer Reihe von Tabellen eine Übersicht über die gegenseitige Abhängigkeit der Meßgrößen nach den Theorien von ABRAHAM u. LORENTZ. (Ann. Physik [5] **21**. 67—88. Okt. 1934. Aachen, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) HENNEBERG.

R. Glocker, *Die Energieverteilung im Inneren eines von schnellen Kathodenstrahlen durchsetzten festen Körpers.* Die von verschiedenen Autoren an Kathodenstrahlen mit einer Geschwindigkeit von 1600 kV beobachtete Erscheinung, daß in einer gewissen Tiefe innerhalb des durchstrahlten Körpers eine erhöhte Wrkg. auftritt, wird auf halbempir. Wege als eine Folge des Übergangs eines parallelen in ein völlig diffuses Strahlenbündel gedeutet. Die gefundene Lage des Maximums der Wrkg. zwischen $^1/_4$ u. $^1/_3$ der Reichweite stimmt größenordnungsmäßig mit dem theoret. Ergebnis überein. Auch die theoret. zu erwartende Abflachung des Maximums bei schweren Atomen, wie Pt, ist als experimentell bestätigt anzusehen. Unter der Voraussetzung eines konstanten Prod. aus dem Streuabsorptionskoeff. u. der Reichweite wird für die BOTHEsche Theorie der Streuabsorption ein Reziprozitätsgesetz abgeleitet, wonach die theoret. Aussagen von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen unabhängig werden, wenn man alle Strecken auf die Reichweite bezieht. (Physik. Z. **35**. 774—78. 1/10. 1934. Stuttgart, Röntgenlabor. d. Techn. Hochschule.) ZEISE.

L. Landau, *Zur Theorie der Bremsung von schnellen Elektronen durch Ausstrahlung.* Zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes schneller Elektronen bei der Erzeugung der Bremsstrahlung wird eine Methode entwickelt, die den Gültigkeitsbereich der von HEITLER (C. **1933**. II. 3807) auf anderem Wege abgeleiteten Formel ergibt u. zugleich allgemeinere Ergebnisse liefert. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 761. 1934.) ZEISE.

Y. Nishina, **S. Tomonaga** und **H. Tamaki**, *Über die Vernichtung von Elektronen und Positronen.* Im Anschluß an die Berechnungen über das Wirkungsgebiet für einen Quantenprozeß der Vernichtung von Elektronen u. Positronen im Felde des Atomkerns von FERMI u. UHLENBECK versuchen Vff., dieses Problem in vollkommen relativist. Weise zu lösen. Die erstgenannten Autoren hatten für ihre Berechnungen nichtrelativist. Eigenfunktionen benutzt. Die Ergebnisse der Vff. liefern für langsame Positronen größere Werte als die von FERMI u. UHLENBECK erhaltenen. Weiterhin wird von den Vff. das Wirkungsgebiet für die Vernichtung durch Rekombination eines einfallenden Positrons u. eines K-, L-Elektrons nach der DIRACschen Theorie berechnet. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Suppl. Nr. **18**. 6 Seiten. 30/8. 1934. Tokyo [Orig.: engl.]) G. SCHMIDT.

Otto Klemperer, *Über die Vernichtungsstrahlung des Positrons.* Vf. berichtet über Koinzidenzmessungen, die beweisen, daß die Vernichtungsstrahlung in Paaren emittiert wird. Ferner wird durch Koinzidenzverss. sowie durch genaue Ausmessungen der Absorptionskurve gezeigt, daß die Vernichtungsstrahlung wahrscheinlich nur aus $0{,}5 \cdot 10^6$ eV-Quanten besteht. Als Positronenquelle dienten B u. C, die durch Diplonen- u. Protonenbeschießung aktiviert wurden. Die Koinzidenzmessungen erfolgten mit 2 GEIGER-MÜLLER-Zählern. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 347—54. 1934. Cambridge, Cavendish Laboratory.) G. SCHMIDT.

W. H. Furry und **J. R. Oppenheimer**, *Über die Grenzen der Theorie des Positrons.* (Vgl. C. **1934**. II. 711.) In der weiteren Entw. der Diracschen Theorie des Positrons werden die Operatoren, die der Ladung u. der Stromdichte entsprechen, für ein System von Elektronen, bei dem fast alle Zustände negativer Energie besetzt sind, betrachtet. Vf. trifft bei Fortführung der Diracschen Annahmen auf die Schwierigkeit, daß es unmöglich ist, eine genaue Definition der Operatoren für die Energie u. der Momentendichte zu geben. (Physic. Rev. [2] **45**. 903—04. 15/6. 1934. Pasadena.) G. Schmidt.

H. Schüler und **Th. Schmidt**, *Eine Bemerkung zur Theorie des Neutrons.* Aus Diskussionen der Hyperfeinstrukturresultate hat sich das mechan. Moment des Neutrons zu $^1/_2$ u. das magnet. Moment zu —1,67 Protonenmagnetonen, d. h. der g-Faktor zu —3,3 ergeben. Demnach besitzt das Neutron ein magnet. Moment von der Größenordnung des Protonenmomentes, ebenso wie es auch fast dieselbe M. hat. Die Schwierigkeiten, die sich für die Erklärung des magnet. Momentes aus der Annahme ergeben, daß das Neutron aus einem Proton u. einem Elektron gebildet wird, werden diskutiert. Im Hinblick auf die wahrscheinliche Existenz negativer Protonen ergibt sich die Möglichkeit, das Neutron aufzubauen, einmal aus positivem Proton u. Elektron oder aus negativem Proton u. Positron. Diese Möglichkeit würde zu einem g-Faktor von —4 bis —5 führen. (Naturwiss. **22**. 418. 1/6. 1934. Potsdam, Astrophysikal. Observatorium.) G. Schmidt.

A. Landé und **D. R. Inglis**, *Das magnetische Moment des Neutrons.* (Vgl. C. **1934**. II. 2794.) Die Anwendung der g-Formel auf den Spin u. die Kreisbahn eines Neutrons im Kern wird nur teilweise korrekt befunden. Die genaue Theorie, zusammen mit wichtigen Verallgemeinerungen, ergibt für das Neutron einen Wert von —0,5 Magnetonen. Dieser Wert ist dem früher von den Vff. angegebenen Werte von —0,6 ähnlich. (Physic. Rev. [2] **46**. 76. 1/7. 1934. Ohio State, Univ.) G. Schmidt.

Arnold Nordsieck, *Neutronenzusammenstöße und die Fermische β-Strahlentheorie.* (Vgl. C. **1934**. I. 3707.) Die Fermische Theorie des β-Zerfalls bietet eine genaue theoret. Methode zur Behandlung der Zwischenwrkg. des Neutrons mit geladenen Teilchen. Die Berechnung der einfachen Zwischenwrkgg. dieser Art führt zu folgenden 3 wichtigen Punkten: 1. Die berechneten Effekte sind viele Größenordnungen zu klein in bezug auf das experimentelle Verh. freier Neutronen, oder auf die Austauschkräfte zwischen Kernneutronen u. Protonen. 2. Die Feldstärke des Neutrons läßt die Schätzung eines Radius von etwa 10^{-10} cm zu. 3. Es werden Integrale gleicher Art wie in der Quantentheorie des Strahlungsfeldes u. des Positrons gefunden. Vf. behandelt 2 einfache Fälle der Neutronenzwischenwrkg. mit geladenen Teilchen, u. zwar die unelast. Streuung eines Neutrons durch ein schweres, geladenes Teilchen u. die elast. Streuung eines Neutrons durch ein Proton. (Physic. Rev. [2] **46**. 234—35. 1/8. 1934. Univ. of Michigan.) G. Schm.

Hugh C. Wolfe und **G. E. Uhlenbeck**, *Spontaner Zerfall des Protons oder Neutrons gemäß der Fermischen Theorie.* Nach der Fermischen Theorie (vgl. C. **1934**. I. 3707) wird eine β-Emission als ein Prozeß beschrieben, bei dem ein Neutron im Kern in ein Proton umgewandelt wird, wobei ein Elektron u. ein Neutrino ausgesandt werden. Die mathemat. Beschreibung des Prozesses ist analog der Beschreibung in der Strahlungstheorie des Überganges zwischen zwei Zuständen eines Atoms zusammen mit der Emission eines Lichtquants. Die Theorie sagt den allgemeinen Verlauf des kontinuierlichen β-Spektrums voraus. Die Fermische Theorie läßt sich auch mit gleichem g-Faktor für die künstlichen radioakt. Prozesse anwenden, bei denen Positronen emittiert werden. (Physic. Rev. [2] **46**. 237. 1/8. 1934. Univ. of Michigan.) G. Schmidt.

Lise Meitner, *Über die Erregung künstlicher Radioaktivität in verschiedenen Elementen.* Es wurde mittels Magnetfeldaufnahmen in der Wilson-Kammer bei Bestrahlung mit Po-α-Strahlen folgende Resultate erhalten: $Li^6_3 + \alpha^4_2 = B^9_5 + n^1_0$; $Be^9_4 + e^+$. Die angeregte Aktivität wurde noch einige Min. nach Unterbrechung der Bestrahlung beobachtet; die Lebensdauer muß also einige Min. betragen. Die Energie der Elektronen ist maximal $3 \cdot 10^5$ V. Nach dieser Beobachtung sind vermutlich die Neutronen des Li alle dem Li^6 zuzuschreiben. Außer positiven wurden vereinzelt auch sehr langsame negative Elektronen beobachtet. Diese könnten durch folgenden Vorgang erklärt werden: $Li^7_3 + \alpha^4_2 = Be^{10}_4 + H^1_1$; $B^{10}_5 + e^-$. Die Massendefekte der Atomarten stehen mit beiden Prozessen in Übereinstimmung. Weitere Verss. führten zu folgender Rk.: $Zn + \alpha = Ge + n$; $Ga + e^+$. Es kann nicht entschieden werden, ob hierbei das Zn-Isotop 66 oder 68 in Ga^{69} bzw. Ga^{71} übergeht. Der Effekt wurde in der Wilson-Kammer festgestellt. Außerdem wurde die von Fermi bei Neutronenbestrahlung gefundenen künstlichen Radioaktivitäten von Al, Si, P, Cu u.

Zn bestätigt u. die Lebensdauer für Al, Si u. P mit dem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. (Naturwiss. **22**. 420. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) G. Schmidt.

J. Chadwick, N. Feather und **W. T. Davies**, *Anzeichen für einen durch Neutronen hervorgerufenen neuen Zertrümmerungstyp.* Bei Verss. der Vff. bestand der zertrümmerte Kern aus C u. die Besonderheit der Zertrümmerung lag darin, daß 3 schwere Teilchen aus der Umwandlung hervorgehen. Bisher konnte kein Beispiel für eine Zertrümmerung, bei der mehr als 2 schwere Teilchen erhalten wurden, erbracht werden. Unter ähnlichen Bedingungen u. mit Neutronen von weniger als $12 \cdot 10^6$ eV Energie treten Zertrümmerungserscheinungen in O u. N wenigstens 10 mal so häufig wie in C auf. Für den Fall des Nichteinfangens des Neutrons wird folgende Rk. angegeben: $C^{12} \longrightarrow 3\,He^4$, andererseits kann bei der Zertrümmerung mit Einfangen des Neutrons folgende Rk. stattfinden: $C^{12} + n^1 \longrightarrow 2\,He^4 + He^5$. Die Beobachtungen der Vff. stützen sich auf etwa 300 Aufnahmen. Das Kammergas der Expansionskammer hatte folgende Zus.: CH_4 48,7%, Ar 45,4%, O_2 4,8% u. N_2 1,1%. Den Beobachtungen schließen sich theoret. Betrachtungen unter Zugrundelegung der oben angeführten Rkk. für den Zertrümmerungsmechanismus an. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 357—64. 1934. Cambridge.) G. Schmidt.

M. Goldhaber, *Über die Wahrscheinlichkeit der künstlichen Kernumwandlungen und ihr Zusammenhang mit dem Vektormodell des Kerns.* Das Theorem der Quantenmechanik über den Spinteil des Winkelmoments wird in die Betrachtung der künstlichen Kernumwandlungen eingeführt. Die Bezeichnungen wahrscheinliche u. nicht wahrscheinliche Kernrkk. werden definiert. Für die experimentelle Tatsache, daß die Rk. $Li^6 + H^1 \longrightarrow He^4 + He^3$ wahrscheinlicher ist als die Rk. $Li^7 + H^1 \longrightarrow 2\,He^4$ wird eine Erklärung angegeben. Der Kernspin von Li^6 wird aus Kernumwandlungen abgeleitet u. ergibt sich zu 1. Ähnliche Ableitungen liefern die Spins für H^3, He^3 u. B^{11}. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 561—66. 30/10. 1934. Cambridge, Magdalene College.) G. Schmidt.

Otto Hahn, *Die Anwendung radioaktiver Methoden in der Chemie.* Zusammenfassender Vortrag über Unterss. der Abscheidung kleiner Substanzmengen mit krystallisierenden Salzen u. über Anwendungen der Emaniermethode. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. Abt. A. 150—63. 7/11. 1934. Berlin-Dahlem.) Skaliks.

Louis V. King, *Über die mathematische Analyse der Höhenstrahlungsangaben.* Unter Verwendung von Interpolationstheoremen u. Berechnungsmethoden endlicher Differenzen können beobachtete Daten für die exponentielle Analyse, unabhängig von den Ungenauigkeiten der graph. Differentiation, abgeleitet werden. Es werden Methoden zur Berechnung des Effektes der Selbststreuung durch die Atmosphäre angegeben. (Physic. Rev. [2] **46**. 154—56. 1/8. 1934. Montreal, Quebec, Mc Gill University.) G. Schmidt.

Heinrich Maass, *Zählrohrmessungen an Ultrastrahlungskorpuskeln.* Vf. berichtet über das Ergebnis zweier Meßreihen mit Zählrohren in Zweifachkoinzidenz. Es wurde hierbei die Intensität der Ultrastrahlung in Abhängigkeit von Absorberschichten untersucht, die abwechselnd über u. zwischen die Zählrohre gelegt wurden. Als Differenz dieser beiden Messungen ergibt sich die bei über den Rohren liegendem Absorber in diesem ausgel. Sekundärstrahlung, für die von einer Absorberschichtdicke von etwa 8 cm Fe ab eine erneute, gleichmäßige Zunahme gefunden wurde. Es wird versucht, diese Zunahme durch die Existenz einer Ultra-γ-Strahlung als Komponente der Ultrastrahlung zu erklären. (Physik. Z. **35**. 858—61. 1/11. 1934. München, Techn. Hochschule.) G. Schmidt.

H. Lay, *Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen.* Nach der Formel von Jönsson werden die Absorptionskoeff. für verschiedene Absorber u. Wellenlängen berechnet. (Z. Physik **91**. 551—55. 12/10. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Inst. f. phys. Chemie.) Zeise.

H. Lay, *Die Fluorescenzausbeute des L-Gebiets.* Nach der von v. Hevesy u. Alexander (C. **1931**. II. 2569) verwendeten Methode wird die Fluorescenzausbeute für zahlreiche Elemente im L-Gebiet sowie für einige Elemente im K-Gebiet u. für Uran im M-Gebiet gemessen. Ferner wird die Abhängigkeit der Fluorescenzausbeute von der anregenden Wellenlänge untersucht. Die Photoempfindlichkeit des Laue-Films wird im Bereiche von 0,5—6,0 Å ermittelt, um die Fluorescenzausbeuten aus den Versuchsdaten berechnen zu können. (Z. Physik **91**. 533—50. 12/10. 1934. Freiburg i. Br., Inst. f. phys. Chemie d. Univ.) Zeise.

*) **A. Sokolow**, *Über die Energieniveaus des Elektrons in einem endlichen Krystallgitter.* Nach der üblichen wellenmechan. Methode werden die möglichen Eigenwerte u. -funktionen eines Elektrons abgeleitet, das sich in einem endlichen eindimensionalen Krystall bzw. in einem idealen Krystall ohne oder mit Lockerstelle bewegt. Mit den theoret. Ergebnissen sucht Vf. einige lichtelektr. Erscheinungen zu deuten. (Z. Physik **90**. 520—41. 4/9. 1934. Tomsk, Sibir. Phys.-Techn. Inst., Theoret. Abt.) Zeise.

M. Blackman, *Der Einfluß der Krystallkräfte auf die Schwingung eines Komplexions.* In Krystallen von Verbb., die eine Atomgruppe gemeinsam haben (z. B. Carbonate) ändert sich die Frequenz der „inneren" Schwingungen bekanntlich etwas von Krystall zu Krystall. Vf. schätzt den hierin zum Ausdruck kommenden Einfluß der Gitterstruktur theoret. angenähert ab, indem er ein eindimensionales Gitter betrachtet, worin jene Atomgruppe durch einen hypothet. Oscillator ersetzt u. dieser mit den benachbarten Atomen des Gitters gekoppelt ist. Hierbei können nur Schwingungen parallel zur Achse betrachtet werden. Es handelt sich also um die Koppelung zweier Schwingungen, deren Frequenzen sehr verschieden sind. Ergebnis: Von den beiden Möglichkeiten einer Beeinflussung der „inneren" Schwingung: 1. Änderung der Bindungskräfte zwischen den Atomen der ins Auge gefaßten Gruppe durch die umgebenden Atome oder 2. Koppelung der inneren mit den äußeren Gitterschwingungen, erweist sich die zweite als die maßgebende, denn sie liefert bereits die richtige Größenordnung der beobachteten Änderungen. Die erste Möglichkeit wird zwar auch realisiert sein; sie spielt aber eine geringere Rolle. Von einer Übertragung seiner Überlegungen auf den dreidimensionalen Fall verspricht sich Vf. keine wesentlich anderen Ergebnisse. Vf. deutet auf jenem Wege auch die Beobachtungen von Simon u. Bergmann (C. **1930**. II. 1348) über die entgegengesetzte Volumenänderung der Gitter von NH_4Cl u. NH_4Br in angenähert quantitativer Weise. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **18**. 425—33. Sept. 1934. London, Imper. College of Science & Technol.) Zeise.

Binayendra Nath Sen, *Die Abstände von Rubidium-, Caesium- und Bariumatomen bei nächster Nachbarschaft.* Da Rb, Cs u. Ba bei gewöhnlicher Temp. mit W. reagieren, so sollten die geringsten Atomabstände in diesen Metallen nach der Regel des Vf. (C. **1933**. II. 2236) größer als 3,00 Å sein. Nach der l. c. angegebenen Formel werden folgende Atomabstände berechnet: Rb 4,56; Cs 5,7; Ba 6,57. Da die Formel des Vf. sich in anderen Fällen bewährt hat, so werden diese Werte als ausreichender Ersatz für die fehlenden experimentellen angesehen. (Current Sci. **2**. 434. Mai 1934. Calcutta, Presidency College, Chem. Lab.) Skaliks.

G. E. Ziegler, *Die Krystallstruktur von Lithiumsulfat-Monohydrat.* Die Ergebnisse einer röntgenograph. Unters. von $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ werden mitgeteilt. Das O-Atom des W.-Mol. befindet sich in der Ecke eines Tetraeders aus O-Atomen, dessen Mittelpunkt von einem der Li-Atome gebildet wird. Das Mol. H—O—H ist wahrscheinlich winkelförmig (108°). — Das Gitter ist monoklin: $a = 5{,}43$, $b = 4{,}84$, $c = 8{,}14$ Å. Der Elementarkörper enthält 2 Moll. Raumgruppe C_2^2. Alle Atome in allgemeinster, zweizähliger Lage $x\,y\,z$, $\bar{x}\,y + {}^1/_2\,\bar{z}$; die 23 Parameterwerte werden mitgeteilt. S u. die beiden Li sind von Tetraedern aus O-Atomen umgeben. Die LiO_4-Tetraeder haben Ecken gemeinsam. (Bull. Amer. physic. Soc. **9**. Nr. 4. 11. 12/6. 1934. Univ. of Chicago.) Skaliks.

J. F. Keggin, *Die Struktur und Formel von 12-Phosphorwolframsäure.* Ausführliche Mitt. über die röntgenograph. Unters. der teilweise dehydratisierten Säure (vgl. C. **1934**. I. 185). Die Identitätsperiode wird genauer zu $12{,}14_1 \pm 0{,}005$ Å angegeben. Der Elementarkörper enthält 2 Moll. der Säure mit 5 H_2O. Symmetrie: O_h^4 (nicht T_d^3). — Genaueres über die Struktur (Parameterwerte), Darst. u. chem. Verh. der Säure vgl. im Original. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **144**. 75—100. 1/3. 1934. Manchester, Univ., Physikal. Lab.) Skaliks.

) **Erich Regener und **Victor H. Regener**, *Aufnahmen des ultravioletten Sonnenspektrums in der Stratosphäre und vertikale Ozonverteilung.* Mit einem selbstregistrierenden Quarzspektrographen, der an einem Gummiballon befestigt ist, werden vorläufige Messungen der vom O_3 in der Atmosphäre durchgelassenen Strahlen des letzten Sonnenultravioletts in Abhängigkeit von der Höhe durchgeführt. Die bei 3 Aufstiegen erreichten Höhen betragen 21, 20 u. 31 km. Dabei wird das an einer Scheibe reflektierte indirekte Sonnenlicht u. gleichzeitig Druck u. Temp. gemessen. Die vorläufigen Ergeb-

*) Krystallstruktur organ. Verbb. vgl. S. 377.
**) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 377.

nisse werden graph. dargestellt. Sie bestätigen die Feststellung von Goetz, Meetham u. Dobson (C. **1934**. I. 840), daß die Ozonschicht viel tiefer liegt, als früher angenommen wurde. In Höhen von 20—30 km, wo jetzt die Hauptmasse des O_3 nachgewiesen ist, sind bisher keine höheren Tempp. gemessen worden. Jedoch kann wegen der zwischen 2400 u. 2700 Å sehr starken (fast metall.) Absorption des O_3 doch noch eine relativ dünne Schicht erhöhter Temp. an der oberen Grenze der O_3-Schicht auftreten. (Physik. Z. **35**. 788—93; Nature, London **134**. 380. 1934. Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn.-Hochschule.) Zeise.

Lucie Lefebvre, *Über die Unterdrückung gewisser Banden des Ozonspektrums unter der Wirkung der Kälte.* Das Absorptionsspektrum des O_3 wird in einer 50—60 cm langen Schicht erst bei Zimmertemp., dann bei der Temp. der festen CO_2 aufgenommen. Die Wrkg. der tiefen Temp. ist dieselbe, wie sie von Wulf u. Melvin (C. **1934**. I. 3314) festgestellt wurde: Bei der tiefen Temp. ist das Spektrum ausgeprägter; gewisse Maxima werden höher, andere verschwinden, der kontinuierliche Hintergrund tritt zurück. Auf Grund dieser Beobachtungen werden die Banden zwischen 3300 u. 3600 Å provisor. in 5 Serien eingeordnet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 456—57. 13/8. 1934.) Zeise.

K. W. Meissner, O. Bartelt und **L. Eckstein**, *Über das Selenbogenspektrum Se I.* Die Wellenlängen der als Bogenlinien des Se erkannten Linien einer kondensierten Entladung durch Se-Dampf werden gemessen u. zusammengestellt. Auf Grund dieser Messungen wird das Termsystem des Se I erweitert. (Z. Physik **91**. 427—43. 12/10. 1934. Frankfurt a. M., Phys. Inst. d. Univ.) Zeise.

O. Bartelt, *Zur Kenntnis des Selenfunkenspektrums Se II.* Ausführliche Arbeit zu der (C. **1934**. II. 199) referierten kurzen Mitteilung. Die aus den gemessenen Wellenlängen der Se II-Linien bestimmten Terme können nicht absol. normiert, sondern nur auf den tiefsten Term $5\,s^2\,5\,p^3\,{}^4S$ bezogen werden. (Z. Physik **91**. 444—70. 12/10. 1934. Frankfurt a. M., Phys. Inst. d. Univ.) Zeise.

Joseph Kaplan, *Neue Banden in Stickstoff.* Die 5 stärksten der kürzlich (C. **1934**. II. 3482) gefundenen neuen Banden des zweiten positiven Systems des N_2 haben ihre kurzwelligen Köpfe bei 4732, 4435, 3010 u. 2864 Å. Die ersten 3 dieser Banden treten nur bei Drucken unter 0,1 mm Hg auf. Vf. erkennt, daß seine frühere Deutung dieser Banden unrichtig war, daß sie vielmehr einige Glieder zweier verschiedener Systeme bilden. Die 3 sichtbaren Banden enden auf den Termen $v'' = 12$, 11 u. 10 des Zustandes $B\,{}^3\Pi$. Weitere Unterss. sind im Gange. (Physic. Rev. [2] **46**. 534. 15/9. 1934. Los Angeles, Univ. of Calif.) Zeise.

P. K. Sen Gupta, *Fluorescenzstrahlung von N_2O.* Während bisher bei der opt. Spaltung von N_2O in NO + N nur auf die Entstehung angeregter N-Atome, aber unangeregter NO-Moll. gefolgert worden ist, findet Vf., daß bei einer 50-std. Belichtung von N_2O mit der Strahlung einer H_2-Entladung durch ein Fluoritfenster die β-Banden des NO in Fluorescenz auftreten. Hiernach wird also auch NO als Spaltprod. während jenes Vorganges angeregt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **146**. 824—28. 16/10. 1934. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.) Zeise.

M. J. Crawford und **S. Bateson**, *Kernmomente von Antimonisotopen; Diskussion der Theorie von Landé.* Die Hyperfeinstrukturen im Sb IV-Spektrum werden untersucht. Eine Analyse der Hyperfeinstrukturbilder ergibt für die mechan. Kernmomente von Sb^{121} u. Sb^{123} die Werte 5/2 bzw. 7/2, im Einklang mit früheren (C. **1933**. I. 2517) Ergebnissen. Die entsprechenden magnet. Momente sind 4,0 bzw. 3,2 Protonenmagnetonen. Für das Verhältnis der $g\,(i)$-Faktoren folgt $g^{121}/g^{123} = 1{,}82 \pm 0{,}02$. Die Anwendung der Landéschen g-Formel auf dies Verhältnis ergibt als magnet. Faktor des Protonenspins $g_s = 3$, während Landé $g_s = 4$ fand. Der erste Wert liefert etwas bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten $g\,(i)$-Faktoren als der zweite. Da aber kein spezieller Wert von g_s das Kriterium für alle Isotopen mit ungerader Ordnungs- u. Massenzahl erfüllen wird, so kann die Theorie nicht vollständig sein. (Canad. J. Res. **10**. 693—702. Juni 1934. Toronto [Canada], Univ., Phys. Labor.) Zeise.

L. S. Ornstein und **J. Key**, *Übergangswahrscheinlichkeiten in der scharfen und der diffusen Serie der Alkalien.* Mit Hilfe eines Wechselstromlichtbogens wird die Übergangswahrscheinlichkeit für p-d- u. s-p-Linien des Na u. K bestimmt. Ferner werden aus früheren Messungen die Übergangswahrscheinlichkeiten für Rb u. Cs berechnet. Wegen der Ergebnisse muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (Physica **1**. 945 bis 952. Okt./Nov. 1934. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Zeise.

Eitaro Matuyama, *Über die Absorptionsspektren der Dampfgemische von Natrium und Kalium mit Quecksilber, Cadmium und Zink.* Die Absorptionsbandenspektren der angegebenen Dampfgemische lassen sich nach den Unterss. des Vf. (mit einem Glasspektrograph, dessen Dispersion 5,5 Å pro mm beträgt) in 2 Typen einteilen. Diejenigen des einen Typus zeigen einige Intensitätsschwankungen u. erscheinen in den Gemischen mit K-Dampf in einem sehr schmalen Spektralbereich, während die Spektren des anderen Typus diskrete Bandenköpfe aufweisen u. in den Gemischen mit Na-Dampf auftreten; ein zum zweiten Typus gehöriges Bandensystem zwischen 4500 u. 4220 Å wird analysiert, aber keine Kantenformel angegeben. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **23**. 334—42. Aug. 1934. Sendai [Japan], Tôhoku-Imper. Univ. [Orig.: engl.]) Zeise.

Eitaro Matuyama, *Über das Bandenspektrum von Rubidium in Absorption und in Emission.* In Ergänzung der Arbeiten anderer Autoren untersucht Vf. mit größerer Dispersion folgende 3 Arten von Banden des Mol. Rb_2: 1. Die Banden mit diskreter Schwingungsstruktur, die bei 4300, 4800, 6800 u. 8600 Å auftreten. Die letzten beiden Systeme hängen mit dem ersten Dublett der Hauptserie des Rb zusammen u. beruhen vermutlich auf den Übergängen $^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g$ bzw. $^1\Sigma_u - {}^1\Sigma_g$. Die 3 Systeme bei 4300, 4800 u. 6800 Å werden analysiert; sie haben denselben unteren Zustand mit einem Schwingungsquant von ca. 58 cm^{-1}. Für die Bandenköpfe ergeben sich folgende empir. Formeln, in denen $v + {}^1/_2 = V$ gesetzt ist:

System bei 6800 Å: $\nu = 14665{,}6 + [47{,}3\ V' - 0{,}15\ V'^2] - [57{,}8\ V'' - 0{,}14\ V''^2]$

System bei 4800 Å: $\nu = 20930 + [38\ V' - 0{,}3\ V'^2] - [57\ V'' - 0{,}1\ V''^2]$

System bei 4300 Å: $\nu = 22968 + [38\ V' - 0{,}0\ V'^2] - [59\ V'' - 0{,}1\ V''^2]$.

2. Die diffusen Banden, die nach Kuhn (C. **1933**. I. 1581) den locker gebundenen Polarisationsmoll. zuzuordnen sind u. die den instabilen Zustand $^3\Sigma_u$ als unteren Zustand haben. Diese Banden erscheinen in der Nähe der Hauptseriendubletts u. zwar nur in Emission. — 3. Ein kontinuierliches Spektrum unbekannten Ursprunges bei 6000 Å. Um Hinweise auf Deutungsmöglichkeiten zu finden, werden die entsprechenden Spektren in K- u. Na-Dampf in Emission u. Absorption aufgenommen. Diese u. die anderen Spektren werden an Hand vorläufiger Potentialkurven nach Kuhn (l. c.) u. Wurm (C. **1933**. I. 3538) diskutiert. Für die Spaltarbeiten von Na_2, K_2 u. Rb_2 schätzt Vf. die Werte 0,73, 0,54 u. 0,47 (im Grundzustand) ab. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **23**. 303—21. Aug. 1934. Sendai [Japan], Tôhoku-Imper. Univ. [Orig.: engl.]) Zeise.

Sinaida Boizowa und **K. Butkow**, *Das Absorptionsspektrum von Thalliumfluoriddämpfen.* Das Absorptionsspektrum von TlF-Dampf wird zwischen 7000—2200 Å mit einem Quarzspektrographen (Dispersion 15,2—3,1 Å/mm) u. einer H_2-Entladung als Lichtquelle untersucht. Bei tiefen Tempp. (150—285°) zeigt sich ein kontinuierliches Spektrum, das polymerisierten Moll. Tl_2F_2 zugeschrieben wird, die mit steigender Temp. in einfache Moll. aufspalten. Bei 285° beginnen die Quarzfenster des Absorptionsrohres undurchsichtig zu werden. Daher wird das Spektrum des TlF bei höheren Tempp. in einem Cu-Vakuumofen untersucht, worin das Salz unter Ar oder Luft erhitzt wird; die Erhitzung erstreckt sich nur auf den mittleren Teil des Rohres, während die mit Quarzfenstern verschlossenen Enden durch fließendes W. gekühlt werden. Das Absorptionsspektrum des TlF besteht zwischen 7000 u. 2200 Å aus 3 kontinuierlichen Maxima, deren langwellige Grenzen bei 106 bzw. 113 u. 127 kcal/Mol liegen, sowie aus zahlreichen Banden, die auf das ganze Gebiet verstreut sind. An die langwellige Grenze des ersten Maximums schließt sich eine Reihe von rotabschattierten Banden an, deren Kanten (mit einer Ausnahme) der Formel:

$$\nu = 36838 - (311\ v'' - 1{,}0\ v''^2) + (173\ v' - 10{,}6\ v'^2)\ cm^{-1}$$

gehorchen. Es treten einige Begleitbanden auf, die nicht durch den Isotopieeffekt erklärt werden können. Die extrapolierte Bandenkonvergenzgrenze fällt mit der langwelligen Grenze des ersten Absorptionsmaximums zusammen u. ergibt als Spaltarbeit des TlF (als Ionenverb. aufgefaßt) in ein n. Tl u. ein angeregtes F (Anregungsenergie 1,15 kcal/Mol) den Wert D(TlF) = 106,6 kcal/Mol. Wenn aber eine Atombindung vorliegt, dann folgt D(TlF) = 106,6 — 1,15 = 105,4 kcal/Mol. Das zweite Maximum könnte der Spaltung in ein n. Tl- u. ein höher angeregtes F-Atom (Anregungsenergie ca. 15 kcal/Mol) zugeschrieben werden; jedoch ist ein solcher Zustand noch unbekannt. Das dritte Maximum (D = 127 kcal/Mol) wird der Spaltung in ein angeregtes Tl- u.

ein n. F-Atom zugeschrieben. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 765—76. 1934. Leningrad, Phys. Inst. d. Univ.) Zeise.

F. A. Saunders, E. G. Schneider und **Emily Buckingham**, *Die Strontium II- und Barium II-Spektren.* Die Sr II- u. Ba II-Spektren werden mit den reinen Metallen neu untersucht u. die Ergebnisse von Lyman (Astrophysic. J. **35** [1912]. 341) im Schumann-Gebiet erweitert. Als Lichtquelle dient ein direkter Vakuumbogen zwischen dem Metall u. einer Graphitelektrode. Die Ausmessung erfolgt mit einem 1-m-Gitter u. ergänzend mit Glas- u. Quarzprismen. Auch die Emission einer Entladung durch Sr- bzw. Ba-Dampf wird untersucht. Es gelingt so, die Bogen- u. Funkenspektren jener Metalle zu vervollständigen. Die Ergebnisse für Ba II sind mit denen von Rasmussen (C. **1933**. II. 3536) prakt. ident. Im Ba II-Spektrum treten 2 für Einelektronenspektren ungewöhnliche Anomalien auf: Zunächst findet bei Ba II im Gegensatz zu Ca II u. Sr II eine Umkehrung der relativen Intensitäten der Hauptserienpaare $6\,S - 7\,P$ u. $6\,S - 8\,P$ statt, verglichen mit $6\,S - 6\,P$. Die andere Anomalie besteht in der Schwäche u. ungeraden Aufspaltung der Gruppe $5\,D - 5\,F$, wie schon Rasmussen gefunden hat. Hier liegt offensichtlich eine neue Art von Störung vor. — Das Sr II-Spektrum verhält sich dagegen in jeder Hinsicht regulär u. dem Ca II-Spektrum ähnlich. Der Wert des Terms $4\,F$ u. aller anderen Terme, die in dem Buche von Bacher u. Goudsmit (C. **1933**. I. 183) angegeben sind, muß um 12 Einzelheiten erhöht werden. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **20**. 291—96. 1934. Harvard Univ., Res. Lab. of Phys.) Zeise.

A. K. Sen Gupta, *Das Bandenspektrum des Manganoxyds.* Das Emissionsspektrum eines Bogens, der zwischen einer Kupferkathode mit Mn-Perle u. einer Kohleanode bei 3—5 Amp. brennt, wird teils mit einem Hilgerschen Glasspektrographen u. teils mit einem 6-Fuß-Konkavgitter aufgenommen. Es wird kein neues Bandensystem, aber eine Anzahl neuer Banden des bekannten Systems zwischen 6635 u. 4850 Å gefunden, während einige von anderen Autoren angegebenen Banden nicht beobachtet werden. Die Schwingungsanalyse von Mecke u. Guillery (C. **1927**. I. 1668) bleibt im wesentlichen unverändert; es werden nur einige Unregelmäßigkeiten ihres Schemas ausgeglichen. Für die Bandenköpfe ergibt sich die Formel:

$$\nu = 17922{,}5 + [792{,}00\,V' - 18{,}30\,V'^2 + 0{,}81\,V'^3] - [840{,}70\,V'' - 4{,}89\,V''^2]$$

Darin ist zur Abkürzung $V = v + {}^1/_2$ gesetzt. Die Intensitätsverteilung auf die Banden entspricht einer typ. Condon-Parabel. Für den unteren Zustand des MnO ergibt sich eine Spaltbarkeit von ca. 4,4 eV. (Z. Physik **91**. 471—74. 12/10. 1934. Calcutta, Univ.-College, Appl. Phys. Labor.) Zeise.

C. C. Kiess und **E. Z. Stowell**, *Erstes Spektrum von Tantal.* Für mehr als 2100 Bogenlinien, die in Luft zwischen Ta-Elektroden im Spektralbereiche von 10 300 bis 2300 Å emittiert werden, bestimmen Vff. die Wellenlängen. Diese Linien sind für das neutrale Ta-Atom kennzeichnend. Viele von ihnen bestehen aus mehreren Linien u. erscheinen als schmale Rechtecke. Einige der im UV. gelegenen Linien, die im Grundzustand des Atoms entstehen, werden auch im Spektrum des Unterwasserfunkens in Absorption beobachtet. Neben dem Bogenspektrum tritt immer ein ausgedehntes Bandenspektrum auf, das sich dem Oxyd zuordnen läßt; es besteht aus Banden mit Rotabschattierung u. undeutlichen Köpfen, die in manchen Fällen gemessen werden können. (Bur. Standards J. Res. **12**. 459—69. 1934. Washington, U. S. Dep. of Commerce, Bur. of Standards.) Zeise.

K. W. Fritz Kohlrausch, *Quantenhafte Lichtstreuung.* I. Übersicht, umfassend im wesentlichen das Schrifttum bis etwa Mitte 1934. — Inhalt: Compton-Effekt (Stoßprozeß, Intensitätsverteilung, experimentelle Ergebnisse, gestreute Photonen, Rückstoßelektronen, verwandte Probleme). Schwächung von Röntgen- u. γ-Strahlen (durch photoelektr. Prozesse, durch Compton- u. Kernprozesse). Smekal-Raman-Effekt (Allgemeines, Auswahlregeln, experimentelle Ergebnisse). (Physik regelmäßig. Ber. **2**. 177—90. 1934. Graz, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) Skaliks.

Isabel Hanson, *Intensitätsmessungen im Ramanspektrum des Kohlendioxyds.* In einem zugeschmolzenen Quarzrohr wird das Ramanspektrum des CO_2 bei einem Druck von 6 at aufgenommen. Erregung mit der Hg-Linie 2537 Å, Aufnahme mit einem Hilger-E_1-Spektrographen. Die Intensitätsmarken wurden mit Hilfe eines Zeissschen Stufenfilters mit gleicher Belichtungszeit wie für die Ramanlinien gedruckt u. die Intensitäten mikrophotometr. bestimmt. Das Intensitätsverhältnis der beiden starken Linien (1285 u. 1388 cm^{-1}) des bekannten Dubletts im Ramanspektrum des CO_2 ergibt

sich zu 0,572 bei 50° u. 0,608 bei 200°. Das Verhältnis der Linien 1409 u. 1388 beträgt bei 50° 0,225, bei 200° 0,521. Daraus errechnet sich ein Verhältnis der Moll. im 0101-Zustand zu denen im 0000-Zustand von 0,104 bzw. 0,262 bei 50 bzw. 200°. Bei einer Expositionszeit von 24 Tagen konnten noch 3 neue Ramanlinien herausgebracht werden, die vermutlich mit den von Dennison u. Adel (C. **1933**. II. 988) vorhergesagten ident. sein dürften. (Physic. Rev. [2] **46**. 122—23. 15/7. 1934. Durham, North Carolina, Duke Univ.) Dadieu.

Don M. Yost und **Tomas F. Anderson**, *Die Ramanspektren und Molekülkonstanten von Phosphortrifluorid und Phosphin.* Die Ramanspektren von PF_3 (gasförmig u. fl.) u. PH_3 (fl.) werden aufgenommen u. folgende Frequenzen ermittelt: PH_3: 979, 1115, 2306 cm^{-1}. PF_3: $\omega_1 = 890$, $\omega_2 = 531$, $\omega_3 = 840$, $\omega_4 = 486$; im letzteren Falle führen die Messungen zur Annahme einer regelmäßigen Pyramide für das Mol.-Modell. Bei PH_3 dürfte die zu erwartende 4. Frequenz wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet worden sein. Aus den vorliegenden Ramandaten, sowie den Ergebnissen der Elektronenbeugung werden Atomabstände, Trägheitsmomente u. Bildungsenergien von PH_3, PF_3, PCl_3, $AsCl_3$ u. AsF_3 berechnet. (J. chem. Physics **2**. 624—27. Okt. 1934. Gates Chemical Lab. California Inst. of Technology.) Dadieu.

O. Redlich, **T. Kurz** und **P. Rosenfeld**, *Ramaneffekt des Molekültypus XY_6.* Vff. beantworten die Einwände, welche Yost, Steffens u. Gross (vgl. C. **1934**. II. 3908) gegen die Art der Berechnung des XY_6-Modells durch die Vff. (vgl. C. **1933**. I. 1246) geltend machen. Nach Meinung der Vff. ist es erlaubt, die im Gleichgewichtszustand des Systems auf die Atome wirkenden Kräfte zu vernachlässigen, weil sie 1. beträchtlich kleiner sein müssen als die Bjerrumschen Kräfte, weil 2. bei ihrer Berücksichtigung additive Konstanten eingeführt werden müssen, welche aus den Ramanfrequenzen nicht bestimmt werden können, u. 3. weil die theoret. Behandlung die experimentellen Ergebnisse vollkommen befriedigend wiedergibt. Tatsächlich besteht in den wesentlichen Zügen ohnehin Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Vff. mit denen von Yost, Steffens u. Gross. (J. chem. Physics **2**. 619. Sept. 1934. Wien, Techn. Hochschule, Instit. f. physik. Chemie.) Dadieu.

L. Vegard, *Die Phosphorescenz von festem Stickstoff und ihre Beziehung zur Kryställstruktur.* Vortrag über frühere Unterss. (vgl. C. **1933**. I. 1573). (Science, New York [N. S.] **77**. 588—89. 1933.) Skaliks.

F. Twyman und **F. Brech**, *Röntgenbestrahlung von Quarzglas.* Vff. machten die Beobachtung, daß bei der Bestrahlung eines Quarzglasstückes mit Röntgenstrahlen eine tiefdunkelviolette Färbung auftrat, die beim Erhitzen verschwand. Da der untersuchte Quarz sehr rein war, lag die Annahme nahe, daß durch Bestrahlung eine Red. zu Si stattfindet. Um diese Annahme zu prüfen, wurde das *Lichtreflexionsvermögen* eines Quarzglasstückes untersucht, welches 4 Stdn. der Strahlung einer Ag-Antikathode (70 kV, 5 mA) ausgesetzt war: ein Geh. an freiem Si sollte sich durch erhöhtes Reflexionsvermögen im UV. bemerkbar machen. Photoelektr. Messungen des reflektierten Lichtes einer Hg-Lampe ergaben tatsächlich ein um nahezu 6% größeres Reflexionsvermögen der bestrahlten Teile der Substanz gegenüber den farblosen. Nochmalige 4-std. Bestrahlung steigerte das Reflexionsvermögen weiter auf mehr als 9%. Im sichtbaren Gebiet wurde keine Erhöhung der Reflexion festgestellt. — Ein 8 Stdn. lang bestrahlter Quarz k r y s t a l l zeigte nur sehr geringe Verfärbung u. keine merkliche Steigerung des Reflexionsvermögens. (Nature, London **134**. 180. 4/8. 1934. London, Adam Hilger Ltd., Res. Dept.) Skaliks.

*) **R. Hilsch** und **R. W. Pohl**, *Zum photochemischen Elementarprozeß in Alkalihalogenidkrystallen.* (Vgl. C. **1934**. I. 12, 3034.) Unters. der Temp.-Abhängigkeit der photochem. Ausbeute von KBr-Krystallen. Zur Unters. gelangen sensibilisierte Krystalle. Die Sensibilisierung erfogt einerseits durch die U-Banden (vgl. l. c.), andererseits durch Zusatz von KNO_3 u. nachfolgende Elektroneneinwanderung (Fremdsensibilisierung). Die Ausbeute η (Zahl der gebildeten Farbzentren/Zahl der absorbierten Lichtquanten) verschwindet bei tiefer Temp. u. erreicht bei hohen Tempp. einen Höchstwert von 1. Die Temp.-Abhängigkeit läßt sich in weitem Bereich durch Exponentialformeln der folgenden Form darstellen $\eta = \varphi \cdot e^{-0{,}085 \cdot e \cdot \text{Volt}/RT}$. Die gefundenen Energiebeträge in der Größe von 0,062—0,085 $e \cdot$Volt scheinen von der Art des Absorptionsprozesses abhängig zu sein. Außerdem hängen sie von der Krystallart ab; in NaCl- u. KCl-Krystallen wurden Energiebeträge von etwa 0,1 eV erhalten.

*) Photochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 379.

Auf jeden Fall führt ein absorbiertes Lichtquant erst im Verein mit einem Wärmestoß zur Bldg. eines Farbzentrums. Dieser Wärmestoß kann wirksam werden entweder beim Absorptionsakt oder bei der Farbzentrenbldg.; im ersten Falle wäre anzunehmen, daß der Absorptionsakt allein kein freies Elektron liefert, sondern erst ein mitbeteiligter Wärmestoß (Analogie zur opt. Dissoziation); im zweiten Falle wäre anzunehmen, daß der Absorptionsakt allein schon ein Elektron liefert, daß dieses aber erst nach Überwindung einer Energieschwelle als Farbzentrum festgelegt werden kann u. ohne einen Wärmestoß zum Ursprungsort zurückkehrt. Die Konstante C der Exponentialformel liegt zwischen 5,6 u. 9,5. Sie wird mit der Zahl der Zusammenstöße zusammenhängen, die ein Elektron nach dem Absorptionsakt erfahren kann. Keineswegs darf diese Konstante als Grenzwert der Ausbeute bei hohen Tenpp. angesehen werden; die einfache Exponentialformel läßt alle Vorgänge außer acht, durch die ein Maximum der Ausbeute bei hohen Tempp. bedingt ist. — Die Ergebnisse an den KBr-Krystallen stimmen gut mit den Beobachtungen an photograph. Platten überein. Die graph. Darst. der Messungen von Luft (C. **1934**. I. 169) führt zu der Berechnung eines Energiebetrages von 0,056 eV. Die Farbzentren der Alkalihalogenidkrystalle verhalten sich auch in der Temp.-Abhängigkeit ihrer Entstehung wie die Zentren des latenten Bildes in der photograph. Schicht. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] **1**. 115—27. 1934. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

G. Kornfeld und **M. Mc Caig**, *Die photochemische Zersetzung von Schwefeldioxyd.* Zur Prüfung des von Wieland (C. **1934**. I. 1284. 3829) angegebenen Mechanismus der thermo-opt. Zers. von SO_2 untersuchen die Vff. das Absorptionsspektrum des SO_2 zwischen 3100 u. 2400 Å mit der Strahlung eines Al-Funkens. Die Absorptionsbanden des SO werden nicht gefunden. Hieraus folgern die Vff., daß SO nicht in merklicher Konz. anwesend sei, obwohl es bei der photochem. Rk. entstehe, u. daß es daher sehr schnell reagieren müsse, im Gegensatz zu seiner gewöhnlichen Reaktionsträgheit, wie sie von Cordes u. Schenk (C. **1933**. II. 2963) nachgewiesen worden ist. Die möglichen Rkk. werden unter Berücksichtigung der Unterss. von Franck, Sponer u. Teller (C. **1932**. II. 2597) u. Wieland (l. c.) erörtert. (Trans. Faraday Soc. **30**. 991—94. Okt. 1934. Nottingham, Univ. College.) Zeise.

F. Klauer, *Über den Einfluß der Entgasung des Kaliums auf den selektiven lichtelektrischen Effekt.* Vf. untersucht die lichtelektr. Elektronenausbeute an K im Bereich des selektiven Effektes in Abhängigkeit von der Entgasung. Das Metall wurde durch siebenmalige Dest. im höchsten Vakuum von gel. Wasserstoff befreit. Nach den 3 letzten Deststs. wurde der lichtelektr. Effekt nach der Methode des stationären Ausschlages mit einem Quadrantenelektrometer gemessen. Die Verss. ergaben, daß die Empfindlichkeit frisch destillierten K außerordentlich gering ist ($5—10 \cdot 10^{-5}$ coul/cal). Bei längerem Stehen im Vakuum steigt die Empfindlichkeit, wahrscheinlich durch Gasaufnahme von den Wänden. Die Zunahme nähert sich bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit einem Grenzwert. Einleiten von hochgradig getrocknetem H_2 hat auch bei 10-std. Einw. nur einen verschwindenden Einfluß auf die Empfindlichkeit. Sensibilisierung durch Glimmentladung in H_2 von $^1/_{10}$ mm Hg ergab in der Nähe des Maximums eine Steigerung der Empfindlichkeit auf das 160-fache. — Die Ergebnisse zeigen, daß die Empfindlichkeit des reinen Metalles 500—1000 mal kleiner ist als die von Suhrmann u. Theissing (C. **1929**. I. 1309) beobachteten hohen Ausbeuten, u. daß der selektive Photoeffekt an Alkalimetallen der Wasserstoffbeladung zuzuschreiben ist. Daher ist eine theoret. Ableitung des Verlaufes der Empfindlichkeitskurve aus den Eigg. des reinen Metalles unzulässig. (Ann. Physik [5] **20**. 909—18. 27/9. 1934. Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) Etzrodt.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert S. Mulliken, *Bemerkung über elektrische Momente und Ultrarotspektren. Eine Berichtigung.* Vf. hat in seiner kürzlichen Arbeit (C. **1934**. II. 2506) die Unterss. von Bartholomé (C. **1933**. II. 200) übersehen. Er vereinigt dessen Intensitätsmessungen mit denen von Dunham (C. **1931**. I. 571) zu abgeänderten Formeln für die elektr. Momente von HCl, HBr u. HJ. (J. chem. Physics **2**. 712—13. Okt. 1934. Chicago, Univ., Ryerson-Phys. Labor.) Zeise.

L. G. Groves und **S. Sugden**, *Die Dipolmomente von Dämpfen.* I. Mitt. Zur Klärung der Frage nach dem Einfluß des Lösungsm. auf das Dipolmoment werden die Dipolmomente verschiedener Substanzen im Gaszustand (Temp.-Abhängigkeit der DE.) gemessen. Die Konstruktion des Meßkondensators u. dessen Eichung, sowie die

Apparatur zur Messung der DE., die nach dem Resonanzprinzip konstruiert ist, ist im Original ausführlich beschrieben. Folgende Momente wurden gemessen ($\mu \times 10^{18}$ e. s. E.): *Bzl.* 0 (1,1), *Chlorbenzol* 1,69 ± 0,01 (3,9), *Nitrobenzol* 4,23 ± 0,01 (4,2), *Benzonitril* 4,39 ± 0,02 (—), die Ultrarotglieder sind jeweils in Klammern beigefügt, sie sind von der üblichen Größenordnung. Die gemessenen Momente sind beträchtlich höher als die Werte, die in nichtpolaren Lösungsmm. erhalten wurden. (J. chem. Soc. London **1934**. 1094—98. Juli. London, Birkbeck College, Govern. Labor.) Theil.

Thadée Peczalski, *Untersuchung des Spektrums der inneren Schichten eines elektrischen Bogens.* Um die verschiedenen Schichten eines Lichtbogens in bezug auf ihre Strahlung untersuchen zu können, hat Vf. die beiden Elektroden horizontal, die eine fest, die andere in der Horizontalebene drehbar, aufgestellt (Elektrodenabstand 2 mm). Beide Elektroden sind durchbohrt, die Bohrung der feststehenden liegt in der opt. Achse eines Spektrographen, die Bohrung der drehbaren ist mit CaF_2 gefüllt. Die photograph. aufgenommenen Spektren für die inneren u. äußeren Bogenschichten (in letzterem Falle bilden die Elektroden einen Winkel von 90°) werden wiedergegeben: Das Spektrum der inneren Schichten des Bogens besteht aus Ca-, C-, Stickstoff- u. Sauerstofflinien, das der äußeren Schichten hauptsächlich aus Banden des Molekülspektrums von CaF_2. Die Änderung dieser Spektren bei Änderung der Bogenstromstärke wird untersucht. Um die Ionisation der Gase u. Dämpfe im Bogen zu vergrößern, wird unter den zu untersuchenden ein zweiter ebenfalls mit CaF_2 beschickter Bogen angebracht. Die Bogencharakteristik steigt in letzterem Falle je nach dem CaF_2-Geh. mehr oder weniger steil geradlinig an (positive Charakteristik). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 405—07. 6/8. 1934.) Kollath.

N. Kapzow, *Das Anwachsen einer Elektronenlawine und die Berechnung der Stromstärke einer unselbständigen Gasentladung.* Es wird eine neue Methode zur Berechnung des Anwachsens der Elektronenlawine in einer Gasentladung im Gegensatz zu den vereinfachenden Annahmen der Townsendschen Theorie unter Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeit u. der Geschwindigkeitsverluste bei elast. u. unelast. Stößen durchgeführt. Es werden spezielle Lsgg. für einige einfachere Fälle gegeben u. die Gültigkeitsgrenzen der angegebenen vereinfachten Lsgg. zahlenmäßig festgelegt. Mit der Methode des Vf. läßt sich die Frage nach der Einw. etwa vorhandener Beimischungen zum Hauptgas auf das Anwachsen einer Elektronenlawine u. damit auch auf das Zündpotential einer selbständigen Entladung quantitativ angreifen. (Physik. Z. Sowjetunion **6**. 82—120. 1934. Moskau, Phys. Inst. d. Univ.) Kollath.

W. E. Forsythe und **E. M. Watson**, *Widerstand und Strahlung von Wolfram als Funktion der Temperatur.* Nach Messungen der Vff. ändert sich der Logarithmus des Widerstandes reiner W-Drähte zwischen 1200 u. 2800° absol. linear mit log T. Die Wärmeverluste durch Ableitung machen bei einem W-Draht von 110 cm Länge in einem ausgepumpten Glasrohr, das einmal auf Zimmertemp., dann auf 0° (Eisbad) gehalten wird, bei einer Drahttemp. von 660° absol. nur einen Unterschied von ca. 0,5% im Energieaufwand aus. Zwischen den jetzigen u. früheren Widerstands/Temp.-Messungen bestehen gewisse Abweichungen, die nicht erklärt werden können. Ferner wird die Gesamtemission dieser Drähte in dem Temp.-Bereiche zwischen 2800° u. Zimmertemp. erneut gemessen. Aus den gefundenen Werten wird die Helligkeit der W-Drähte berechnet. Die Ergebnisse stimmen hier mit früheren gut überein. (J. opt. Soc. America **24**. 114—18. 1934. General Electric Comp., Glühlampenabteilung.) Zeise.

W. B. Nottingham, *Anwendung der Forsythe-Watson-Temperaturskala für Wolfram.* Die von Forsythe u. Watson (vorst. Ref.) veröffentlichten Werte des spezif. Widerstandes ϱ u. der Gesamtstrahlung W von reinem Wolfram in Abhängigkeit von der Temp. werden mit den entsprechenden, aus den „abgeleiteten Funktionen" X u. Y von Langmuir-Jones erhaltenen verglichen. Hierbei ist $X = VA^{1/3}/l$, $Y = A/d^{2/3}$, wo A den Strom, V die Fadenspannung, l u. d Länge u. Durchmesser des Fadens angeben. Obgleich die ϱ- u. W-Werte von Forsythe u. Watson merklich von denen nach Langmuir u. Jones abweichen, stimmen die berechneten Tempp. zwischen 900 u. 2200° absol. nicht schlechter überein, als diese unter sich. (Bull. Amer. physic. Soc. **9**. Nr. 4. 15. 12/6. 1934. Massachusetts Inst. of Technology.) Etzrodt.

Theodor Shedlovsky, **Alfred S. Brown** und **Duncan A. Mac Innes**, *Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen.* Vff. bringen die fundamentalen Annahmen der Theorie der starken Elektrolyte in bezug auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte u. besprechen neue experimentelle Daten im Licht dieser Theorie. Es werden tabellar. die Ergebnisse bei der Best. der Leitfähigkeit u. Dissoziationskonstanten der *Monochloressigsäure*

in W. bei 25° wiedergegeben. (Trans. electrochem. Soc. **66**. Preprint 23. 14 Seiten. 1934. Sep.) Gaede.

Charles A. Kraus, *Die Eigenschaften der Elektrolyte in bezug zu ihrer Konstitution.* Vf. gibt einen Überblick über die Elektrolytforschung, Messung der Leitfähigkeit, des F. u. der DE. Er hebt vor allem die Unterss. in Lösungsmm. mit niedriger DE. hervor, zeigt die Konz.-Abhängigkeit der in den Lsgg. vorhandenen Teilchen u. Aggregate u. die Wrkg. der Coulomb-Kräfte. (Trans. electrochem. Soc. **66**. Preprint 37. 25 Seiten. 1934. Sep.) Gaede.

J. A. A. Ketelaar, *Das elektrische Leitvermögen des Ag_2HgJ_4. Ein Beitrag zur Frage nach dem Leitungsmechanismus in den gutleitenden festen Stoffen.* (Vgl. C. **1934**. II. 2944.) Das elektr. *Leitvermögen* der α- u. β-Modifikation des Ag_2HgJ_4 wurde bestimmt; ferner wurden *Überführungsmessungen* an der α-Modifikation bei 60° angestellt, aus denen hervorgeht, daß reine Kationenleitung, u. zwar vorwiegend durch die Silberionen, vorliegt. Gemäß der an anderer Stelle (C. **1934**. I. 3559) geäußerten Erwartung hat α-Ag_2HgJ_4 sich als eine Verb. hoher Leitfähigkeit herausgestellt. Ausgehend von dem röntgenograph. Befunde einer „averaged structure" mit 25% Leerstellen für das Metallionengitter wurde die große Leitfähigkeit mit geringem Temp.-Koeff. als Folge des Fortfalls der Ablösungsenergie gedeutet. Diese Erklärung läßt sich ausdehnen auf die anderen gutleitenden Verbb. wie α-AgJ u. α-CuJ, u. es ist zu erwarten, daß die Metallionen in diesen Verbb., wie in α-Ag_2HgJ_4, ein Gitter mit Leerstellen einnehmen, indem die Zahl der Metallionen im Elementarkörper geringer als die Zähligkeit ihrer Punktlage ist. (Z. physik. Chem. Abt. B. **26**. 327—34. 1934. Amsterdam, Lab. f. allg. u. physikal. Chemie d. Univ.) Skaliks.

E. Lips, *Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus bei festem Stickoxyd.* Vf. untersucht die Temp.-Abhängigkeit des magnet. Momentes von reinstem festen NO bei Tempp. von 63—90° absol. mittels der bereits in einer früheren Arbeit (C. **1934**. II. 2375) angegebenen Apparatur. Es ergibt sich, daß festes NO einen schwachen, von der Temp. unabhängigen Paramagnetismus besitzt; die Susceptibilität pro Mol beträgt $(0{,}0198 \pm 0{,}0003) \cdot 10^{-3}$, während sich theoret. für das gasförmige NO bei 90° absol. $2{,}83 \cdot 10^{-3}$ errechnet. Dieser Unterschied wird darauf zurückgeführt, daß die hohen elektr. Felder des Raumgitters das Niveauschema stark verändern. Eine theoret. Berechnung der Susceptibilität für den festen Zustand ist noch nicht möglich, da das Raumgitter nicht bekannt ist. (Helv. physica Acta **7**. 663—64. 18/10. 1934. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.) Etzrodt.

R. Sänger und **G. Fejér**, *Über den Frequenzgang der ferromagnetischen Permeabilität in Abhängigkeit von der elastischen Spannung.* Vff. berichten über Verss. zur Erklärung des bei Fe- u. Ni-Drähten beobachteten Abfalles der Permeabilität bei Wellenlängen von 100—10 cm. Sie untersuchen den Frequenzgang der Permeabilität in Abhängigkeit von der elast. Spannung an homogenen Eisendrähten. Die Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, daß das Wachstum der Weissschen Bezirke, in denen der spontane Magnetisierungsvektor günstig zum Felde liegt, mit endlicher Geschwindigkeit wächst. Bei hinreichend hohen Frequenzen kann das Wachstum nicht mehr mit der Feldänderung Schritt halten. (Helv. physica Acta **7**. 664—65. 18/10. 1934. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.) Etzrodt.

Thorstein Wereide, *Grundlage einer statistischen Thermodynamik der Molekularsysteme.* Es wird die Entropie eines idealen Punktsystems u. eines beliebigen Mol.-Systems mit den Mol.-Konstanten c_v, c_p, m, k u. den zunächst unbekannten Konstanten a, b, ω berechnet. Der Vergleich mit empir. Daten zeigt, daß diese Konstanten folgende Werte haben müssen: $a = h^3$ (Plancks Quantentheorie), $b = 1$ (Nernstscher Wärmesatz) u. ω = Mol.-Vol. Für mehratomige Gase muß $a = h^3$ durch andere Quantenfunktionen ergänzt werden. Die Bedingung $\delta S = 0$ oder $d(\delta S) = 0$ (Planck) gibt, eventl. nach einer Integration, unmittelbar die thermodynam. Gesetze für das Verdampfen, Schmelzen, Osmose usw. Diese Gesetze stimmen in erster Näherung mit den klass. überein; sie gehen aber in einzelnen Punkten über diese hinaus. (Z. Physik **88**. 469—94. 1934. Oslo.) Zeise.

W. H. Rodebush, *Das dritte Gesetz der Thermodynamik.* Im Anschluß an die Diskussionen der letzten Zeit über einige scheinbare Verletzungen des 3. Hauptsatzes stellt Vf. folgende Betrachtungen an: Wenn der energieärmste Zustand einer Substanz ein Singulettzustand ist, dann fordert die Invarianz der statist. Gewichte in der Zustandssumme, daß die Entropie beim absol. Nullpunkte gleich Null wird. Wenn aber jener Zustand ein Multiplett mit sehr kleinen Abständen der Komponenten ist,

dann reichen die derzeitigen Meßgenauigkeiten u. Möglichkeiten zur Erreichung genügend tiefer Tempp. nicht aus, um die Aufspaltung des Grundzustandes nachzuweisen. Aber auch vom rein theoret. Standpunkte aus bieten sich große Schwierigkeiten u. zwar grundsätzlicher Art. Denn bei der extremen Kleinheit der in Frage kommenden Energieunterschiede ist zu ihrer Messung (im Gedankenexperiment) nach dem Unbestimmtheitsprinzip ein Zeitintervall von derselben hohen Größenordnung erforderlich, wie zur „spontanen" Umwandlung einer Phase in eine andere, so daß man nicht sicher ist, ob man die Wärmekapazität der Ausgangssubstanz mißt. Man kann zwar als Bezugspunkt die Entropie irgendeiner Substanz wählen, die ihren energieärmsten Zustand bei einer sehr tiefen, aber experimentell erreichbaren Temp. annimmt (unterhalb von 1° absol.); jedoch entsteht dann die Schwierigkeit, daß der absol. Nullpunkt selbst unbestimmt ist. An Stelle des Prinzips der Unerreichbarkeit des absol. Nullpunktes tritt so das Unbestimmtheitsprinzip, wie Eastman u. Milner (C. **1934**. I. 337) gefolgert haben. (J. chem. Physics **2**. 668—70. Okt. 1934. Univ. of Illinois.) Zeise.

B. Bruzs, *Ein neues thermodynamisches Prinzip.* (Vgl. C. **1933**. II. 2114.) Nach einigen histor. Betrachtungen zeigt Vf. abermals, wie das Problem der stationären Zustände auf einem neuen Wege gel. werden kann, wenn das Kraftgesetz der statist. Prozesse als bekannt vorausgesetzt wird. Hierbei wird eine kennzeichnende Konstante Φ für jede thermodynam. Phase des Systems eingeführt. Diese Konstante erscheint dann in der Lsg. in Form partieller Ableitungen nach den induzierten u. induzierenden Potentialen (ψ). Durch die Annahme, daß Φ eine molare Energie darstellt, wird die allgemeine Lsg. spezialisiert. Es folgt, daß zur thermadynam. Beschreibung stationärer Zustände außer den Erhaltungssätzen der Energie, des Potentials u. der Kapazität noch ein Kraftgesetz erforderlich ist. Zu letzterem wird später notwendig noch ein Bewegungsgesetz hinzutreten. Folgendes Kraftgesetz wird angenommen: „Die bei stationären Vorgängen auf ein Mol einer beweglichen Substanz wirkende Kraft ist gleich dem Gradienten der latenten Energie:

$$d\,(T\,S)/d\,x = \partial\,(T S)/\partial\,\psi \cdot d\,\psi/d\,x."$$

Diese Definition steht im Einklang mit der grundlegenden Beobachtung, daß an den Wänden stationärer Systeme Energieänderungen ohne Änderung der freien Energie erfolgen. Als eine „Unmöglichkeits"-Definition des neuen Prinzips ergibt sich folgende: „Die freie Energie kann, als Funktion einer willkürlichen Veränderlichen betrachtet, sich nicht diskontinuierlich ändern." Vf. erörtert die einschlägigen experimentellen Tatsachen u. vergleicht die aus jenem Kraftgesetz folgenden Formeln mit bekannten Beziehungen von Kelvin, Nernst, Fick u. Hittorf. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis] Chem. Ser. **2**. 341—56. 1934. Riga.) Zeise.

Ioan I. Placinteanu, *Betrachtungen über gewisse thermodynamische Beziehungen.* Auf Grund der früher (Z. physik. Chem. Abt. B. **113** [1924]. 290) vom Vf. aufgestellten Gleichungen leitet Vf. die Formel von W. Taylor (Philos. Mag. **5** [1921]. 41) für die Loschmidtsche Zahl: $N = (r/\gamma)^3\, M\, \varrho^2/36\,\pi$ (M = Mol.-Gew., γ = Oberflächenspannung, ϱ = D. der Fl. beim absol. Nullpunkte), ferner folgende Beziehung für die Temp.-Abhängigkeit der Oberflächenspannung ab: $\gamma = \gamma_0\, e^{-\gamma_0 v/RT}$; $\log \gamma = A + B/T$. Schließlich erhält Vf. für die Schallgeschwindigkeit in einer Fl. die Formel

$$v = [(r/\alpha\, T) - (p/\varrho\, \alpha\, T)]^{1/2},$$

wobei α den Ausdehnungskoeff. u. p den Dampfdruck der Fl. darstellt. Das zweite Glied in dieser Formel fehlt in der von Lewis angegebenen Formel. Die Beziehung des Vf. ist nach Satterly (C. **1927**. II. 1446) im Einklange mit den Messungen. (Ann. sci. Univ. Jassy **18**. 10—12. 1933. Jassy.) Zeise.

Erich J. M. Honigmann, *Bisherige Ergebnisse der graphischen Thermodynamik des realen Gases.* Die Zustandsgleichungen für reale Gase (z. B. W.-Dampf) werden, wenn man v oder i als Funktionen von Druck u. Temp. darstellt, immer komplizierter; es gibt an die Hundert solcher Gleichungen. Arbeitet man mit der „inneren Energie" U oder dem „Wärmeinhalt" J, so kommt man zu einfacheren Formeln

$$P\,v = [c_p/c_v - 1]/[A\, c_p/c_v] \cdot (J - K) \text{ u. } P\,v = [c_p/c_v - 1]/A \cdot (U - K),$$

wo K eine Konstante, A das Wärmeäquivalent (kcal/kgm) ist. Die realen Gasgleichungen lauten: $PV = (n-1)\,(J - C)/A\,n = (n-1)\,(U - C)/A$, wo K u. n Konstanten sind (PV^n = konst. ist die Adiabate des realen Gases). n = konst. ist bei W.-Dampf nach Callendar eine sehr gute Näherung.

$$c_p/c_v = 1 + c_p\, T\,(n-1)^2/A\,n\,PV.$$

Im P_v-J-Diagramm erhält man für W.-Dampf innerhalb der Meßunsicherheit eine Gerade. Es werden weitere Gleichungen, z. B. für c_p u. S, abgeleitet u. eine neue

Funktion H, das „Callendar“ eingeführt [$d\,H = (d\,U + A\,P\,dV)/A\,PV$; $d_i\,H = (\cdot d\,J - AV\,d\,P)/(J - C)$; $d_n\,H = (dU + AP\,dV)/(U - C)$]. Das Callendar nimmt wie die Entropie bei allen in realen Gasen von selbst verlaufenden Zustandsänderungen zu. Für die Adiabate des realen Gases werden neue Formeln abgeleitet: $(J - C)V^{n-1} =$ konst.; $(U - C)V^{n-1} =$ konst. Ein Diagramm, das $A\,P\,v$ in seiner Abhängigkeit von Callendar darstellt, enthält alle für die Technik wichtigen Zustandsgrößen. Die Vorzüge der neuen Darst. werden ausführlich auseinandergesetzt, Die spezif. Wärme beim Druck Null ist $= n \cdot AR/(n - 1)$; also konstant, wenn n konstant ist. Callendars Wert für n (1,30) scheint die Beobachtungen am Trockendampf innerhalb der Versuchsfehler wiederzugeben. (Z. Dampfkesselunters.- u. Versicher.-Ges. a. G. **59**. 19—24. 30—35. 1934. Wien, VDI.) W. A. Roth.

J. R. Roebuck und **H. Osterberg**, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Heliumgas.* (Vgl. C. **1933**. II. 2653. 3398.) Mit den früher gefundenen Joule-Thomson-Koeff. u. den $p\,v$-Daten von Holborn u. Otto (Z. Physik **30** [1924]. 320) werden die wichtigsten thermodynam. Eigg. des He-Gases berechnet. Ergebnisse: Die spezif. Wärme ändert sich nur wenig mit dem Druck. Die berechneten Werte des spezif. Vol. stimmen gut mit den Daten jener Autoren überein. Zwischen dem Koeff. der freien Expansion (η) u. der Änderung der inneren Energie (λ) bestehen einfache Beziehungen, z. B. $\lambda\,T/\eta\,p^2 =$ const. Es ergibt sich, daß η unabhängig vom Druck u. λ proportional dem Quadrat des Druckes ist, abgesehen von den tiefsten Tempp. Beide Größen werden bei ca. —70° gleich Null; unterhalb dieser Temp. sind sie positiv, oberhalb negativ; ihr numer. Wert ist oberhalb —70° überall klein. Die Druck- u. Temp.-Abhängigkeit von η u. λ wird durch eine kinet. Theorie erklärt, die der Druckabhängigkeit der gesamten potentiellen Energie beim Stoß zwischen 2 He-Atomen Rechnung trägt. Das hiermit in Einklang stehende Kraftgesetz zwischen 2 He-Atomen ist von dem quantenmechan. geforderten Typus. Auf Grund der vorliegenden Erörterungen ist es sehr zweifelhaft, ob die Temp.-Abhängigkeit von η bei hohen Tempp. zum idealen Gaszustand führt. (Physic. Rev. [2] **45**. 332—40. 1934. Wisconsin, Univ., Phys. Labor.) Zeise.

W. H. Keesom, **H. van der Horst** und **K. W. Taconis**, *Eine Neubestimmung des fundamentalen Druckkoeffizienten von Helium.* 1921 war in der P. T. R. 0,003 660 0, 1927 in Leiden 0,003 661 1 gefunden worden, 1929 0,003 680 4 bzw. 0,003 660 9. Bei den neuen Verss. besteht das 355 ccm fassende Gefäß aus 2954 III-Glas, das innerhalb der Versuchszeit keine Alterung zeigt (Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 u. 100° $174{,}0 \pm 0{,}3 \times 10^{-7}$). Das Vol. des schädlichen Raumes wird jedesmal aus einer Röntgenaufnahme abgeleitet. — Ist der Druck bei 0° 508 mm, so ist der Druckkoeff. 366 088 bzw. $366\,086 \cdot 10^8$, je nachdem ob man beim Kp. $d\,t/d\,p$ nach den Tabellen der P.T.R. oder nach Chappuis-Volet entnimmt. Für 750 mm bei 0° ergibt sich 366 080 bzw. 366 079; bei 967 mm Ausgangsdruck folgt 366 073 (Unsicherheit 5—8 in der letzten Stelle). Für 1000 mm bei 0° folgt 0,003 660 72, für den idealen Avogadroschen Zustand 0,003 661 07 u. 0° zu **273,144°** K. Unsicherheit ist nur noch 0,01°. (Physica **1**. 324—32. 1934. Leiden, Kamerlingh Onnes-Lab.) W. A. Roth.

R. Kaischew und **F. Simon**, *Einige thermische Eigenschaften von kondensiertem Helium.* Die *Schmelzwärme* des He pro g-Atom ist bei 4,0° K 6,75 cal, bei 3,4° K 5,1 cal. Die *D.* des *festen He* (im Gleichgewicht mit der Fl.) ist bei 4,0° K 0,23, bei 3,6° K 0,22. Die D. u. *Kompressibilität* des *fl. He* bei 2,4 u. 4,5° K wird bestimmt, die Resultate sind fast gleich denen von Keesom (C. **1933**. II. 1315), die Kompressibilität nimmt mit steigendem Druck deutlich ab, die von *festem* He ist bei 3,7° K u. 117 at rund $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ at^{-1}. Die *spezif. Wärme* des festen He (D. 0,23) zwischen 2,7 u. 3,7° K entspricht einem *0* von 32,5°. Die interatomaren Kräfte sind also sehr klein. Die *Nullpunktsenergie* ist 73 cal pro g-Atom. Die *adiabat. Expansion* wird gemessen. Der absol. Wert der Entropie von fl. He kann nunmehr berechnet werden. Aus Dampfdrucken etc. folgt, wenn man das statist. Gewicht $= 1$ setzt, als *chem. Konstante* — 0,62 (theoret. — 0,68). (Nature, London **133**. 460. 1934. Oxford, Sofia.) W. A. Roth.

W. H. Keesom und **A. P. Keesom**, *Das Entropiediagramm von flüssigem Helium.* Mit Hilfe der früher (C. **1934**. I. 3448) gefundenen experimentellen Daten wird ein Entropiediagramm für fl. He gezeichnet u. diskutiert. Die Kurve der gesätt. Fl. wird durch graph. Integration gewonnen; sie zeigt bei einem bestimmten Punkt (A) einen Knick, der von einem Sprung der spezif. Wärme an dieser Stelle herrührt. Die Isobaren zeigen beim Übergang von He I- zum He II-Bereich ebenfalls Knicke; der Ort dieser Punkte (die λ-Kurve) wird bestimmt. In entsprechender Weise wird die Er-

starrungskurve festgelegt. — Aus dem Entropiediagramm kann man sofort ablesen, daß zur Erreichung tieferer Tempp. durch einen adiabat. Prozeß mit fl. He II keine Expansion, sondern eine Kompression dieser Fl. erforderlich ist, wie schon Meissner (C. **1933**. I. 3895) festgestellt hat. Ferner zeigt das Diagramm folgende Möglichkeit, fl. He noch tiefer als bisher abzukühlen: Man geht von stark zusammengepreßtem festem He aus, das so tief wie nur möglich gekühlt ist u. läßt es adiabat. bis kurz unter den E. sich ausdehnen. Wie groß die so theoret. zu erzielende Temp.-Erniedrigung sein würde, kann infolge gewisser Unsicherheiten noch nicht aus dem Diagramm abgelesen werden. (Physica **1**. 161—66. Jan. 1934. Leiden, Kamerling Onnes-Labor.) Zeise.

F. Simon, *Verhalten von kondensiertem Helium in der Nähe des absoluten Nullpunktes.* Da nach den Messungen des Vf. (C. **1934**. I. 353) u. von Keesom (vgl. vorst. Ref.) die Entropiedifferenz zwischen den beiden Phasen des kondensierten He mit fallender Temp. nach Null strebt, so muß die Schmelzwärme $\varrho = T \cdot \Delta S = \Delta U + p \Delta V$ erst recht nach Null gehen. Dies kann auf 2 Wegen geschehen: 1. Die Größen ΔU u. $p \Delta V$ können beide nach Null streben; d. h. wohl, daß beide Phasen ident. werden müßten. 2. ΔU u. $p \cdot \Delta V$ werden entgegengesetzt gleich; d. h. ΔU oder $p \cdot \Delta V$ ändert sein Vorzeichen. Durch Extrapolation der gemessenen Werte von ϱ nach $T = 0°$ ergibt sich, daß die Vol.-Differenz mit fallender Temp. sogar etwas zunimmt, während die Energiedifferenz ΔU bei ca. 2,5° absol. schnell abzusinken beginnt, dann etwas unterhalb von 2° absol. durch den Wert Null geht u. sich schließlich einem Werte von ca. —2 cal/g-Atom nähert. Hiernach würde also die zweite Möglichkeit realisiert sein. Somit ist die Energie der Fl. bei sehr tiefen Tempp. kleiner als die Energie des festen He, im Gegensatz zum Normalfall. Beim Zusammendrücken des fl. He auf das Vol. des festen He hat man also eine Arbeit gegen die Abstoßungskräfte zu leisten, die größer ist als die von den Anziehungskräften geleistete Arbeit. Vf. diskutiert die Frage nach dem Ursprung dieser außergewöhnlich starken Abstoßungskräfte: Die Nullpunktsenergie macht den größten Teil der Gitterenergie des He aus u. erklärt die Tatsache, daß das He fl. bleibt. Mit abnehmendem Vol. (Kompression) nimmt die Nullpunktsenergie zu. Hierzu bedarf es eines Arbeitsaufwandes. Dies ist in vieler Hinsicht der Existenz einer Abstoßungskraft äquivalent. (Nature, London **133**. 529. 1934. Oxford, Clarendon-Labor.) Zeise.

F. H. van den Dungen, *Die Schallgeschwindigkeit in den Gasen.* Vf. betrachtet theoret. den Einfluß eines möglichen Energieaustausches durch Leitung auf die Fortpflanzung von Schallwellen u. zwar im Falle kleiner Schwankungen des Mediums um einen isobar. isotherm. Gleichgewichtszustand. Hierzu macht Vf. von der Hypothese einer polytrop. u. einer ellipt. Zustandsänderung Gebrauch. Ergebnisse: Für die Schallfrequenz ergibt sich eine obere Grenze (für Luft 673 sec^{-1}) die es erklärlich macht, weshalb alle bisherigen Verss., selbst mit Ultraschallwellen, stets zu demselben Werte für die Schallgeschwindigkeit in Luft geführt haben. Wenn ferner das Medium ein sehr guter Wärmeleiter ist u. hohe Frequenzen verwendet werden, dann liegen isotherme Zustandsänderungen vor, da sich dann die Newtonsche Formel für die Schallgeschwindigkeit ergibt. Im allgemeinen erhält man aber 2 komplexe Werte für die Proportionalitätskonstante zwischen dem Druck u. der D.; d. h. es sollte Absorption u. Doppelbrechung der Schallwellen stattfinden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 1180—87. 1933. Brüssel, Univ.) Zeise.

J. Chester Swanson, *Druckkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit für neun organischen Flüssigkeiten.* (Vgl. C. **1934**. II. 1277.) Mit einem speziellen Druckinterferometer werden 9 organ. Fll. bei etwas kleineren Frequenzen als 200 kH u. bei Tempp. zwischen 22,7 u. 25,5° untersucht. Für die Schallgeschwindigkeit in jenen Fll. ergeben sich folgende Werte (in m/Sek.):

Druck	C_2H_5Br	CCl_4	$CHCl_3$	$(C_2H_5)O$	C_5H_{12}	CS_2	C_6H_6	C_7H_8	$C_6H_5NH_2$
1 at. .	885	912	986	993	1005	1136	1290	1313	1640
300 „ .	1000	1048	1097	1255	1281	1268	1416	1447	1745

Mit derselben Methode gedenkt Vf. die spezif. Wärmen dieser Fll. bei anderen als Atmosphärendrucken zu bestimmen. (J. chem. Physics **2**. 689—93. Okt. 1934. Duke-Univ. Dep. of Physics.) Zeise.

Joseph Fischer, *Über die Dampfdrucke hochsiedender Metalle.* II. *Bestimmungen nach der Ruffschen Federwaagenmethode.* (I. vgl. C. **1934**. II. 3362.) Die zu unter-

suchende Substanz befindet sich in einem dicht schließenden Tiegel, der nur im Deckel eine kleine Öffnung besitzt. Der Tiegel hängt an einer Federwaage in einem elektr. Ofen, dessen Temp. linear steigt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird laufend bestimmt; ihr log wächst bis zum Kp. fast linear mit T; die Siedegeschwindigkeit oberhalb vom Kp. ebenfalls, die verdampfte Menge steigt anfangs mit der Zeit exponentiell, oberhalb des Kp. wird die Kurve quadrat. gekrümmt. Die abgeleiteten Formeln werden an Zn u. Cd geprüft u. richtig befunden. Untersucht wird *Silber*, wo die Voraussagen ebenfalls eintreffen. — Bei Verwendung poröser Tiegel (Graphit) wird der Knick der Kurven beim Kp. undeutlich; der Kp. wird zu niedrig gefunden. — Durch den Wärmeverbrauch beim Sieden tritt ein Nachhinken der Temp. von Tiegel u. Substanz ein, wodurch der Knick unscharf wird. — Als Tiegelmaterial für die Unters. von Ag dient ZrO_2; der Tiegel steht in einem Graphittiegel mit aufschraubbarem (durchlochtem) Deckel. 1,5 g Ag werden pro Vers. verdampft (Argonstrom). Temp.-Messung auf 5—10° genau pyrometr. Gemessen wird Ag zwischen 1820 u. 2300° K. Der *Kp.* wird zu 2425° K extrapoliert. Die Übereinstimmung der *Sättigungsdrucke* mit früheren Messungen ist gut. $\log p = 8{,}715 - 64700/4{,}57 \cdot T$. Troutonsche Konstante = 26,1, *Verdampfungswärme* im Tripelpunkt 65,3 kcal. *Dampfdruckkonstante* $j_p = 1{,}88$ (nach Sackur-Tetrode + Quantengewicht 2 1,75). — Messungen an Pt u. Cu scheitern: ZrO_2 gibt mit Pt ab 2000° eine schwer flüchtige Pt-Zr-Legierung, Pt mit Graphit Carbid, dessen Dissoziationsdruck bei 2400° kleiner als 18 mm ist. — Vgl. auch nachst. Ref. (Z. anorg. allg. Chem. **219**. 367—75. 29/9. 1934. Breslau, Techn. Hochsch., Anorg.-chem. Inst.) W. A. Roth.

Otto Ruff und **León Le Boucher**, *Der Dampfdruck von ZnF_2, CdF_2, MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2, AlF_3.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Fluoride werden in einem Ir-Gefäß erhitzt, das in einem Graphittiegel steht; der Graphittiegel hängt gut zentriert in einer Strahlungskammer im elektr. Ofen. Beim Kp. schneiden sich die beiden fast linearen Äste der Kurve: log der verdampften Menge—Zeit; die Kurve Verdampfungsgeschwindigkeit—Zeit hat beim Kp. einen scharfen Knick. Für *Natriumchlorid* stimmen die gefundenen Dampfdrucke zwischen 1000 u. 1400° gut mit früheren Beobachtungen überein. Die Temp.-Bereiche der Messung sind: MgF_2 1930—2130° K, CaF_2 2090 bis 2210°, SrF_2 2100—2230°, BaF_2 1960—2210°, AlF_3 1370—1520°, ZnF_2 1430—1740°, CdF_2 1640—2020° K. Die $Kpp._{760}$ sind MgF_2 2260°, CaF_2 2500°, SrF_2 2460°, BaF_2 2260°, ZnF_2 1500°, CdF_2 1748°, die *Sublimationstemp.* von AlF_3 1260°. Die Troutonschen Konstanten sind 26—29. Die *Sublimationswärme von AlF_3* berechnet sich zu 78 kcal. BaF_2-Dampf scheint bei den höchsten angewendeten Tempp. durch Graphit etwas reduziert zu werden. — Die Verlängerungen der logarithm. Dampfdruckgeraden schneiden sich für die fl. Fluoride ziemlich genau in einem Punkt ($1/T = 1 \cdot 10^{-4}$, $\log p = 7{,}48$); entsprechend der Voraussage von van Liempt (1920), der ihn aber bei $1/T = 0$ ansetzt. Alsdann ist $\lambda_s/T_s = 21/(1 - 10^4 \cdot T_s)$, was nicht genau zutrifft, aber auf Grund einer einzigen Dampfdruckbest. die Festlegung der logarithm. Dampfdrucklinie in der Nähe des Kp. erlaubt. (Z. anorg. allg. Chem. **219**. 376—81. 29/9. 1934. Breslau, Techn. Hochsch., Anorg.-chem. Inst.) W. A. Roth.

F. A. Askew, **N. S. Jackson**, **O. Gatty** und **J. H. Wolfenden**, *Die Thermochemie von Lösungen. I. Ein Calorimeter zum Gebrauch bei nichtwässerigen Lösungsmitteln.* Will man nichtwss. Lsgg. von Salzen untersuchen, so stören die kleinen Löslichkeiten u. Wärmetönungen, der hohe Dampfdruck, die Hygroskopizität u. der Angriff auf die Isolatoren. Man muß also u. a. in einem ganz geschlossenen Calorimeter arbeiten u. besondere Vorsichtsmaßregeln gegen Anziehen von W. treffen. Vff. arbeiten mit adiabat. Mikrocalorimetern ähnlich dem von Lipsett, Johnson u. Maass (1927), das in geeigneter Weise ausgebaut wird (Abbildung u. genaue Beschreibung vgl. Original). Ein App. dient zur Best. der *Verdünnungswärmen*, ein zweiter, komplizierterer zur Best. der *Lösungswärmen*. Durch Rotieren werden die Rkk. eingeleitet. Die Temp.-Differenz zwischen Bad u. Calorimeter wird mit Thermoelementen gemessen, die Temp. des Bades mit einem Pt-Widerstandsthermometer. Durch Zugeben von h. u. k. W. wird die Temp.-Differenz kleiner als 0,0005° gemacht; die Badtemp. kann auf 0,0001° genau gemessen werden. Für die Rührwärme wird korr. Arbeitstemp. 20°. Der W.-Wert wird additiv berechnet (für die Gefäße 10—14 cal/Grad) u. durch die Best. von Neutralisations- u. bekannten Lösungswärmen kontrolliert. Infolge der Unsicherheit der spezif. Wärmen der Lösungsmm. sind die Resultate nur auf 1,5—2,0% genau. (Vgl. auch nachst. Reff.) (J. chem. Soc. London **1934**. 1362—68. Sept. Oxford, Trinity Coll. u. Balliol Coll. phys.-chem. Lab.) W. A. Roth.

F. A. Askew, E. Bullock, H. T. Smith, R. K. Tinkler, O. Gatty und **J. H. Wolfenden**, *Die Thermochemie der Lösungen.* II. *Lösungswärmen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln.* (Vgl. vorst. u. nachst. Ref.) 17 *ein-einwertige Salze* werden bei 20° in *W.*, *Methanol*, *A.*, *Nitromethan*, *Nitrobenzol* u. *Aceton* gel.; Genauigkeit der molaren Lösungswärmen ca. 0,2 kcal. Die verschiedenen Arten Lösungswärme werden besprochen u. nach der einfachen Gleichung von Born diskutiert. Die Differenz der elektr. Anteile der Solvatationswärmen der gasförmigen Ionen für den gleichen Elektrolyten in zwei verschiedenen Lösungsmm. sollte nach Born-Bjerrum gleich der Differenz der integralen Lösungswärmen des Elektrolyten zu unendlicher Verdünnung in beiden Lösungsmm. sein. Das soll nachgeprüft werden, da die einfachen, der Theorie zugrunde liegenden Annahmen zweifelhaft sind.

Die Lösungswärmen werden meist bis zu 0,01-n. Lsgg. bestimmt u. nach Scatchard u. Gatty (1931) auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Für Lsgg. in Aceton (Tetraäthylammoniumchlorid u. -bromid) werden nur Näherungswerte erhalten. Die Wärmetönung der Überführung eines Elektrolyten aus einem Lösungsm. in ein anderes („heat of transfer") wird an Hand der Resultate genau diskutiert. Die Lösungswärmen sollten nach Born-Bjerrum in folgender Reihenfolge zunehmen: W., Aceton, Nitromethan, Nitrobenzol, Methanol, A. Das Vorzeichen der beobachteten Differenzen der Lösungswärmen ist aber bei den Tetraalkylsalzen dem theoret. fast stets entgegengesetzt. Die Born-Bjerrumsche Theorie versagt also. Betrachtet man Salze mit einem gemeinsamen Ion („differential heat of transfer"), so findet man innerhalb der Vers.-Fehler (ca. 0,2 kcal für den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert der Lösungswärmen für die Tetraalkylsalze) Additivität. Aber der Einfluß der Ionenradien, wie er in den Formeln angebracht ist, stimmt häufig im Vorzeichen nicht mit dem Befunde. Die differentialen Überführungswärmen für zwei Lösungsmm. haben für Paare von Kationen oft das entgegengesetzte Vorzeichen wie für zwei Anionen. In der Bornschen Formel fehlt also eine Größe, die vom Ladungssinn des Ions abhängt. Die Überführungswärmen von Anion u. Kation müssen von der gleichen Größenordnung sein. Die Solvatationswärme der Halogenionen hängt stark von der Anzahl der OH-Gruppen im Lösungsm. ab. (J. chem. Soc. London **1934**. 1368—76. Sept. Oxford, Trinity Coll. u. Balliol Coll., Phys.-chem. Lab.) W. A. Roth.

N. S. Jackson, A. E. C. Smith und **J. H. Wolfenden**, *Die Thermochemie von Lösungen.* III. *Verdünnungswärmen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln.* (Vgl. vorst. Reff.) 9 ein-einwertige Salze werden in *W.*, *Methanol*, *Nitromethan* u. *Nitrobenzol* bei 20° untersucht. Im Gegensatz zu W. werden für die organ. Lösungsmm. im ganzen Konz.-Bereich fast durchweg *positive Verdünnungswärmen* beobachtet (Ausnahmen: konz. Lsgg. von Tetraalkylsalzen in Methanol u. in A.). Negative Werte werden da auftreten, wo die Dissoziationswärme negativ u. die Solvatationswärme der Ionen klein ist. Vergleicht man $A = V_c/\sqrt{c}$ u. $A' = (V_{c1} - V_{c2})/(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2})$, so erhält man für wss. Lsgg. A'-Werte, die stets kleiner sind als der theoret. Wert von A; in nichtwss. Lsgg. ist A' mitunter größer als das theoret. A. Die Resultate können nicht durch Überlagerung von Dissoziationswärmen über die Debye-Bjerrum-Theorie erklärt werden. (J. chem. Soc. London **1934**. 1376—79. Sept. Oxford, Trinity Coll. u. Balliol Coll., Phys.-chem. Lab.) W. A. Roth.

J. Perreu, *Über die Thermochemie wässeriger Nickelsulfatlösungen.* Vf. mißt die *spezif. Wärme* von Nickelsulfatlsgg. verschiedener Konz. zwischen 18 u. 21° (Tabelle), *Lsg.*- u. *Verdünnungswärme* von Lsgg. des Heptahydrates bei 14° u. bei 17° (Tabelle) u. die *Krystallisationswärme* des Heptahydrates bei 16° (4,45 cal). Die Löslichkeitsgleichung wird gut erfüllt, wenn die aus dem Erstarrungsdiagramm abgelesenen Werte für die Neigung der Kurventangenten im eutekt. Punkt u. die experimentell bestimmten Werte für Konz. u. letzte Lösungswärmen eingesetzt werden. Dasselbe gilt für die in den Umwandlungspunkten Heptahydrat → Hexahydrat u. grünes Hexahydrat → blaues Hexahydrat abgelesenen Versuchsdaten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1767—69. 1934.) Ronge.

[russ.] **Juri Wladimirowitsch Chodakow**, Die Elemente der elektrostatischen Chemie. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (155 S.) 3 Rbl.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

B. Erschler, *Über die Grenzen der Anwendung der Ultrafiltration zum Nachweis des kolloiden Zustandes.* Vf. ist der Ansicht, daß das Zurückhalten von Stoffen (z. B.

KJO_3) durch Filter, welche molekular-disperse Lsgg. (z. B. Anthracen in Bzl.) ohne Konz.-Änderung durchlassen, kein strenger Beweis für das Vorhandensein kolloider Teilchen zu sein braucht u. stellt an Kollodiummembranen fest, daß die Permeabilität für Nichtelektrolyte (Zucker) größer u. von der Konz. unabhängiger ist als für Elektrolyte, bei denen es weniger auf die Größe als auf die Ladung der Ionen ankommt. Wesentlich ist die Rolle des Rührens oberhalb des Filters; wenn nicht gerührt wird, so ist bis auf die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit stets das Filtrat ebenso konzentriert wie die ursprüngliche Lsg. Um Konz.-Änderungen durch die Filtration festzustellen, muß der Filtrant gerührt werden u. es darf nicht zu viel von ihm abfiltriert werden. — An KJO_3-Lsgg. wird gefunden, daß der Anteil des nicht durchgelassenen Salzes mit der Verdünnung u. dem Filtrationsdruck wächst. Die Abhängigkeit vom Filtrationsdruck beruht darauf, daß bei hohem Druck, d. h. hoher Filtrationsgeschwindigkeit die durch die Diffusion durch die Membran transportierte Salzmenge eine geringere Rolle spielt als bei langsamer Filtration. Auf dieser Grundannahme aufbauend, berechnet Vf. die Konz.-Änderung in Abhängigkeit vom Filtrationsdruck u. findet befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Konz. deutet Vf. so, daß das das Membrangerüst bildende Gelteilchen Ionen in konz.-abhängigem Maße adsorbiert u. so ein elektr. Feld um sich schafft, das die Poren für den Durchgang von Ionen verengt. Daraus folgt auch, daß das Zurückhalten von Elektrolyten von der Ladung seiner Ionen abhängig sein muß. Wegen der leichteren experimentellen Durchführbarkeit vergleicht Vf. die Durchlässigkeit der Membrane für verschiedene Stoffe durch osmot. Verss., denn der zeitliche Verlauf der Druckänderungen in der osmot. Zelle steht in einem nahen Zusammenhang mit der Durchlässigkeit der Membran, für den der Vf. eine einfache Formel entwickelt, die er durch seine Verss. bestätigt findet. (Kolloid-Z. **68**. 289—98. Sept. 1934. Moskau, Laborat. d. Konserven-Forschungs-Inst.) Lecke.

Wolfgang Ostwald, *Über anomale Turbulenz bei Solen.* (Nach Verss. mit **V. Trakas**.) Was für den Hydrodynamiker heute noch „Anomalien" sind, ist für den Kolloidchemiker recht eigentlich das Charakteristikum der kolloiden Lsgg. Bei den „normalen" Fll. braucht im wesentlichen bei der Funktion zwischen der Reibungsgröße u. der Fließgeschwindigkeit nur das Laminar- u. das Turbulenzgebiet betrachtet zu werden; für die kolloiden Lsgg. hat noch ein drittes, das Strukturgebiet, besondere Bedeutung. Neben diesen gibt es nun noch ein weiteres Gebiet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die krit. Reynoldsche Zahl stark herabgesetzt ist, d. h., daß entgegen dem Reynoldschen Gesetz bei einer viscoseren Fl. als W. Turbulenz bereits bei kleineren Fließgeschwindigkeiten („vorzeitige Turbulenz") auftritt. Dies ist früher bereits an NH_4-Oleat- u. $Fe(OH)_3$-Solen beobachtet worden; Vf. zeigt durch ausgedehnte Meßreihen, daß auch bei Kongorot- u. Benzopurpurinsolen vorzeitige Turbulenz auftritt, die bei salzhaltigen Solen sehr viel stärker ist als bei salzfreien. Bei kleinen Fließgeschwindigkeiten (noch im Strukturgebiet) treten Minima der Viscosität auf, die mit steigender Solkonz. weniger ausgeprägt u. in das Gebiet höherer Fließgeschwindigkeiten verschoben werden. Die krit. Reynoldschen Zahlen zeigen geringere Konz.-Abhängigkeit. — Auch an salzfreien u. an 0,8—1%ig. salzhaltigen Baumwollgelbsolen sowie an Geraninlsgg. läßt sich vorzeitige Turbulenz beobachten. Genaue Unters. von 2%ig. Gummiarabicumsol zeigt, daß auch hier vorzeitige Turbulenz auftritt u. daß das Laminargebiet äußerst klein ist, wie auch z. B. bei Gelatine. — Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der vorzeitigen Turbulenz u. der Anisodimensionalität der Teilchen, wenn auch z. B. Kongorot keine sonstigen Anzeichen für diese erkennen läßt u. Gummi arabicum nur bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten. — Streng laminare Strömung setzt äußerst weitgehende Kontinuität des Mediums voraus; von diesem Gesichtspunkt aus könnte man von Solen, insbesondere von solchen mit stark anisodimensionalen Teilchen, geradezu erwarten, daß sie zu turbulentem oder „dispersem" Fließen neigen. (Sole als „Suspensionen von Wirbelkeimen".) In der Tat zeigen Messungen der Strömungsprofile vorgeblich laminar strömender Sole Abflachungen der theoret. zu erwartenden Parabel, d. h. Annäherung an das Profil der turbulenten Strömung. (Kolloid-Z. **68**. 211—26. Aug. 1934. Leipzig, Kolloid-Abt. d. P. C. Inst. d. Univ.) Lecke.

Ernst Weitz und **Willi Conrad**, *Die Einwirkung von Zwitterionen auf Kolloide.* Messungen der flockenden Wrkg. eines Elektrolyten auf Sole können auf Grund der Fällungsregel Aufschluß geben über den Dissoziationszustand. — Vff. finden, daß Sulfanilsäure, p- u. o-Aminobenzoesäure auch in verhältnismäßig hohen Konzz. auf

ungeschützte Au- u. dialysierte $Fe(OH)_3$-Sole nicht flockend wirken, desgleichen Glykokoll u. Betain. Dagegen wirkt p-Nitrosodimethylanilin auf $Fe(OH)_3$-Sol fast ebenso stark wie NaCl. — Die Zwitterionen setzen die Empfindlichkeit des negativ geladenen $Fe(OH)_3$ gegenüber Elektrolyten stark herab u. steigern sie beim Au-Sol u. auch bei einem Sb_2S_3-Sol. NH_4-Acetat wirkt auf $Fe(OH)_3$ 10 000 mal stärker flockend als das nur um zwei H-Atome ärmere Glykokoll. — Trotz ihrer geringen Dissoziation wirken Anilin u. Dimethylanilin auf $Fe(OH)_3$ stark flockend (stärker als Nitrosodimethylanilin), nicht aber auf Goldsol. NH_3 u. CH_3NH_2 flocken bis zu hohen Konzz. nicht. (Kolloid-Z. **68**. 230—33. Aug. 1934. Gießen, Chem. Inst. d. Univ.) Lecke.

Eugen Chirnoagă, *Über eine neue Methode zur Herstellung von kolloidem MnO_2.* Wss. $KMnO_4$-Lsg. ($^1/_{50}$—$^1/_{100}$-n.) wird durch organ. Stoffe, wie Ä., Chlf., CS_2, Toluol, Xylol, Chinin, Cinchonin, am bequemsten durch A. zu einem relativ beständigen, negativ geladenen gelbbraunen Sol reduziert. (1 l $^1/_{100}$ $KMnO_4$ in 3—4 Tagen mit 1 ccm A.) Aus dem Oxydationswert folgt, daß die Teilchen aus MnO_2 bestehen. Die Fällbarkeit durch Kationen (H, K, Ba, Al, Th) wird bestimmt; $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vermag in Konzz. über 0,1 m Mol/l umzuladen. Durch Dialyse läßt sich die Leitfähigkeit auf $2{,}4 \times 10^{-5}$ herunterbringen, an solchem Sol wird die Abhängigkeit des kataphoret. Potentials von der Ggw. von $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ gemessen. Das Sol ist instabil zwischen ca. +70 u. —22 mVolt. (Kolloid-Z. **68**. 298—300. Sept. 1934. Bukarest, Labor. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.) Lecke.

A. Rabinerson, *Über V_2O_5-Gallerten.* Vf. untersucht systemat. den Zusammenhang zwischen Konz., Alter, mechan. Behandlungsweise, Elektrolytgeh. u. den thixotropen Eigg. von kolloidem V_2O_5. Die umfangreichen Vers.-Reihen führen zu folgenden Schlußfolgerungen: V_2O_5 ist in hervorragendem Maße befähigt, thixotrope Gele zu bilden, aber diese Eig. verschwindet mit zunehmendem Alter des Gels; durch mechan. Erschütterungen u. hohen Elektrolytgeh. wird die Alterung beschleunigt. Das Verschwinden der thixotropen Eigg. ist von Trübung oder sogar Synärese begleitet. Vf. nimmt an, daß, so lange noch thixotrope Eigg. vorhanden sind, geordnete Koagulation eintritt, mit zunehmender Entladung der Teilchen mit dem Alter u. durch Elektrolyte verschwindet die Fähigkeit dazu; Schütteln reißt die Bündel geordneter Stäbchen auseinander, so daß das Vereinigungsbestreben der ungeordneten Teilchen voll zur Geltung kommen kann. — Vf. gelang es, ein rotes Sol mit nur 0,018% V_2O_5 in ein Gel zu verwandeln, das aber sehr thixolabil war. Aus diesem Gel kann Fl. austreten (Dissolution), ohne daß zunächst eigentliche Synärese eintritt; erst wenn eine gewisse Menge Fl. ausgetreten ist, tritt diese ein. Man muß sich also vorstellen, daß in den äußerst verd. Gelen (bis herab zu 0,0045% V_2O_5) ein Haufwerk geordneter Stäbchenbündel vorliegt, das in großen Maschen Fl. einschließt. Tritt diese, z. B. infolge der Schwere, aus, so bricht das ganze Gebäude in sich zusammen u. auch die Ordnung innerhalb der Bündel geht verloren. (Synärese.) Erwärmung der Sole beschleunigt die Alterung, d. h. die Ausbldg. ungeordneter Strukturen u. setzt die Fähigkeit zur geordneten Koagulation herab u. fördert die Dissolution, hat also ähnliche Wrkg. wie Schütteln. — Bzgl. der großen Zahl von Einzelbeobachtungen muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloid-Z. **68**. 305—16. Sept. 1934. Leningrad, Labor. für Kolloidchemie des Chem.-Techn. Inst.) Lecke.

S. R. Trotman und **H. S. Ball**, *Der Einfluß von Salzen auf den Gelatinierungspunkt von wässerigen Gelatinelösungen.* Einer wss. Gelatinelsg. werden verschiedene Salze in wechselnder Menge zugesetzt; der Einfluß auf den Gelatinierungspunkt, die Gelatinierungstemp., -dauer u. den F. wird beobachtet. Als Gelatinierungspunkt wird der Moment angesehen, an dem Quecksilberkugeln die erstarrte Gelatineschicht nicht mehr zu durchdringen vermögen. Die übrigen genannten Daten werden sinngemäß definiert. Es werden eine Anzahl von Salzen aufgeführt, die die Gelatinierungstemp. teilweise erhöhen bzw. erniedrigen, u. zwar im allgemeinen um so stärker, je höher die Konz. ist. Alle wasserlöslichen Salze erniedrigen die Gelatinierungstemp., u. zwar nach dem Grade ihrer Löslichkeit. Der F. steigt oder fällt mit der Gelatinierungstemp., liegt aber in allen Fällen absol. höher als diese. Die Gelatinierungszeit richtet sich nach dem Grade der Kühlung, ergibt jedoch verschiedene Ergebnisse, je nach der Natur des zugesetzten Salzes. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 225—28. 1934.) Bach.

S. Ghosh, *Die Kinetik langsamer Koagulation.* An Hand einer Literaturübersicht untersucht Vf., wie weit die für die langsame Koagulation modifizierte Smoluchowskische Formel der Koagulationsgeschwindigkeit eines Sols bei Elektrolytzusatz durch Verss. bestätigt gefunden worden ist u. diskutiert die zur Erklärung der aufgefundenen

Abweichungen aufgestellten Theorien. Zweifellos sind auch autokatalyt. Koagulationsrkk. beobachtet worden, wenn auch in manchen Fällen der autokatalyt. Verlauf durch die Vers.-Methodik vorgetäuscht worden zu sein scheint, insbesondere bei den die Viscosität der Sole benutzenden Messungen. — Vf. entwirft rechner. ein Schema der langsamen Koagulation, wonach die Geschwindigkeit dieser bestimmt ist durch die Geschwindigkeit der Entladung der Teilchen durch den Zusatzelektrolyten u. durch die der Kohäsion der Teilchen. Nur der letztere Vorgang wird von der Smoluchowskischen Gleichung umfaßt, bei sehr geringen Elektrolytkonzz. kann aber die erste eine ausschlaggebende Rolle spielen. In den Fällen, wo beide Geschwindigkeiten kommensurabel sind, muß eine S-Kurve der Koagulationsgeschwindigkeit beobachtet werden. Vf. zeigt, daß diese Auffassung imstande ist, alle beobachteten Erscheinungen zwanglos zu deuten. (Kolloid-Z. **68**. 316—24. Sept. 1934. Allahabad, Indien, Abt. f. Chemie d. Univ.) Lecke.

H. R. Kruyt und **J. R. de Jong**, *Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide.* XXII. Mitt. *Die Hitzekoagulation des Eialbumins.* (XX. vgl. C. **1934**. I. 674.) Vff. versuchen, durch Viscositätsmessungen Aufschluß zu erhalten über die Veränderungen in Lsgg. von durch Umfällung u. Dialyse gereinigten Ovalbuminen verschiedener Herkunft bei Temp.- u. p_H-Änderungen u. A.-Zusatz. Oberhalb 40° tritt irreversible Zers. infolge Hydrolyse ein; die infolgedessen eintretende dauernde Viscositätsverringerung wurde durch Extrapolation auf den Versuchsbeginn auszuschalten gesucht. Die so korrigierten Viscositätswerte lassen nicht auf eine Dehydratation des Albumins schließen, die sich in einer relativen Viscositätsabnahme äußern müßte. Die Viscosität nimmt vielmehr in irreversibler Weise zu, was auf beginnende Aggregation hindeutet, die bei p_H etwa 1,8—2,6 ausbleibt u. in der Nähe des isoelektr. Punktes am stärksten ist. Bei noch saureren Lsgg. wirken die Anionen der zugefügten Säure der weiteren Aufladung u. Stabilisierung der Teilchen entgegen, so daß beim Erwärmen wieder Aggregation eintritt. Alle untersuchten Lsgg. folgen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. — Bei Tempp. zwischen 0 u. 20° sinkt die relative Viscosität der Sole mit steigender Temp., es tritt also Dehydratation frei von Hydrolyse u. Aggregation auf. Die Änderungen durch die Dehydratation sind reversibel, außer in der Nähe des isoelektr. Punktes, wo das Aggregationsbestreben zu mächtig ist, das noch durch die ebenfalls hier am stärksten ausgeprägte Dehydratation befördert wird. Es überlagern sich somit der viscositätsvermindernde, dehydratisierende u. viscositätserhöhende, aggregationsbefördernde Einfluß der Temp.-Erhöhung, so daß die Viscositäts/Temp.-Kurve zwischen 40 u. 50° ein Minimum aufweist. Der Punkt der stärksten Hemmung der Aggregation liegt bemerkenswerterweise nicht bei demselben p_H, wo die Viscosität u. Hydratation das Maximum erreichen. — Die Erscheinungen, die der dehydratisierende Einfluß eines A.-Zusatzes auslöst, fügen sich völlig in das Bild ein, das man sich aus den Verss. über den Temp.-Einfluß machen kann. (Kolloid-Beih. **40**. 55—86. 15/8. 1934. Utrecht, van't Hoff-Labor. d. Reichsuniv.) Lecke.

B. Derjaguin und **E. Obuchov**, *Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften disperser Systeme und Oberflächenschichten.* II. *Die elastischen Eigenschaften und Dispersität der Schäume.* (I. vgl. C. **1933**. II. 3402.) Zur Prüfung der in I. entwickelten Theorie der Elastizität der Schäume wird eine Apparatur entwickelt, die die Formelastizität eines durch Schlagen von 0,02 u. 0,1%ig. Saponinlsg. gebildeten Schaumes aus der Dämpfung von Torsionsschwingungen zu messen gestattet. Nach Zerdrücken des Schaumes in der geschlossenen Apparatur kann der in den Bläschen herrschende Überdruck durch die Druckzunahme gemessen werden, aus dem sich dann die Dispersität des Schaumes errechnen läßt. Unter Berücksichtigung der verhältnismäßig sehr großen Fehlerquellen ergibt sich für die verdünntere Lsg. eine gute Bestätigung der Theorie, während bei der konzentrierteren erhebliche Abweichungen auftreten, die nicht nur auf die erhöhte Festigkeit der Oberflächenschicht zurückzuführen ist, sondern auch auf die der Zellenwände selbst. Eine Erweiterung der Theorie der Schaumelastizität unter Berücksichtigung der Oberflächenschichten der Zellenwände ist daher erforderlich. (Kolloid-Z. **68**. 243—46. Sept. 1934. Moskau.) Lecke.

Susil Kumar Ray, *Bestimmung des Parachor in Lösung.* I. Die für die Strukturchemie sehr wichtigen Parachorbestst. haben den Nachteil, daß ihre Anwendung auf fl. u. geschm. Substanzen beschränkt ist. Hammick u. Andrew (C. **1929**. II. 1274) haben bei einigen Mischungen von fl. Verbb. gefunden, daß der *P*-Wert der Gemische dem aus der Mischungsregel berechneten entspricht. Durch Best. der *P*-Werte einiger Lsgg. von Naphthalin, α-Naphthol, Cumarin, 8-Oxychinolin u. Phenanthren wurde fest-

gestellt, daß dies im allgemeinen auch für Lsgg. fester Verbb. gilt; die Übereinstimmung ist bei sehr verd. Lsgg. am besten, bei stärkeren Lsgg. treten Abweichungen auf. Abnorme Resultate wurden bei Naphthalin in Chlf. u. bei Phenanthren in Aceton u. CCl_4 gefunden. — *Naphthalin*, $D.^{80,8}_4$ 0,9751, $\eta_{80,8} = 32{,}03$ dyn/cm, $P = 312{,}3$ [berechnet 313,0]. *α-Naphthol*, $D.^{98}_4$ 1,1130, $\eta_{98} = 40{,}02$, $P = 329{,}4$ [333,0]. *Cumarin*, $D.^{99,8}_4$ 1,1780, $\eta_{99,8} = 41{,}81$; $P = 315{,}2$ [314,0]. *8-Oxychinolin*, $D.^{98,5}_4$ 1,1271, $\eta_{98,5} = 39{,}68$, $P = 322{,}8$ [323,6]. *Phenanthren*, $D.^{120}_4$ 1,0370, $\eta_{120} = 36{,}34$, $P = 420{,}4$ [418,0]. D. u. η der Lsgg. in *Bzl.*, *CCl_4*, *Chlf.*, *Pyridin*, *Äthylacetat* u. *Aceton* wurden bei 30—32° bestimmt. Bei *Xanthon* in Chlf. u. Pyridin, *Anthracen* in Nitrobenzol u. *Dimercaptothiodiazol* in A. wurde befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenen u. berechneten *P*-Werten festgestellt. — Der zu niedrige *P*-Wert des geschm. α-Naphthols ist wahrscheinlich auf beginnende Zers. oder Oxydation zurückzuführen; auch die rote Farbe der Schmelzen weist darauf hin. (J. Indian chem. Soc. **11**. 671—79. 1934. Kalkutta, Presidency College.) Ostertag.

H. Leunig, *Versuche über den Einfluß der Acidität bei der Adsorption von Metallsalzen an aktiver Kohle.* Nach derselben Methode wie früher (C. **1933**. II. 1853) untersucht Vf. die im Laufe von 24 Stdn. stattfindende Adsorption von $FeCl_3$, $Hg(NO_3)_2$ u. K_2CrO_4 in saurer Lsg. an akt. Kohle mit einer adsorbierenden Fläche von ca. 700 qm/g. Während die Konz. des Salzes im Gegensatz zu den früheren Verss. konstant gehalten wird, wechselt der Geh. an freier Säure von Vers. zu Vers. Als Säuren werden HNO_3, HCl u. H_2SO_4 verwendet. Für alle 3 Salze ergibt sich, daß mit steigendem Geh. an freier Säure die Adsorptionskraft der Kohle gegenüber den untersuchten Metallsalzen abnimmt. Jedoch scheint dies nur für einen bestimmten Konz.-Bereich zu gelten. Oberhalb einer für jedes Salz festzulegenden Säurekonz. scheint diese ihren Einfluß auf die Adsorption zu verlieren. (Z. anorg. allg. Chem. **219**. 178—80. 14/8. 1934. Berlin, Chem. Abt. des Preuß. Inst. Robert Koch.) Zeise.

N. V. Karekar und **A. M. Patel**, *Adsorption des Sulfations durch Thoriumhydroxydsol, das verschiedengradig dialysiert wurde.* Vff. flocken ThO_2-Sol (4,71 g ThO_2/l; aus mit HCl peptisiertem $Th(OH)_4$) mit K-, Mg- u. Al-Sulfat in äquivalenten Mengen aus u. bestimmen aus dem SO_4''-Geh. des Filtrates die Adsorption des Sulfats in Abhängigkeit von der Ggw. von Methyl-, Äthyl- u. Isopropylalkohol (25 Vol.-%). Entsprechend der größeren Adsorbierbarkeit des $Mg^{··}$ ist die adsorbierte SO_4''-Menge bei Fällung mit $MgSO_4$ größer als bei Fällung mit K_2SO_4. Je reiner das Sol, desto geringer die Adsorption. Die Alkohole setzen die Adsorption bei K- u. Mg-Sulfat herab, meist um so weniger, je länger die C-Kette. — Bei Fällung mit Al-Sulfat wird bemerkenswerter Weise am wenigsten SO_4'' adsorbiert u. die Menge nimmt beim Zusatz der Alkohole zu. (Kolloid-Z. **68**. 286—89. Sept. 1934. Manchester.) Lecke.

B. Anorganische Chemie.

Jean Amiel, *Über die feuchten Mischungen von Chloraten und Schwefel sowie über einige andere Reaktionen feuchter Chlorate.* Die Annahme von Taradoire (vgl. C. **1934**. II. 3235), Vf. hätte behauptet, die Entzündung feuchter Chloratgemische mit S trete nur bei Ggw. organ. Substanzen ein, beruht auf einem Mißverständnis; Vf. hat eine *sofortige* Entzündung gemeint. Die Rolle, die die Ggw. organ. Substanzen bei der Entzündung spielt, ist öfter in der Literatur beschrieben worden. Nimmt man z. B. kleine Mengen der Mischungen, so entzünden sich diese nur bei Ggw. organ. Substanzen, bei größeren Mengen tritt sofortige Entzündung ein, während bei Abwesenheit organ. Substanzen erst nach Min. oder Stdn. eine Rk. eintritt. — Chlorate reagieren bei Ggw. von W. sehr heftig mit Se, weißem P (Explosion), wenig mit Te; mit rotem P tritt nach einiger Zeit Entflammung ein; pulverisiertes As reagiert mit Feuererscheinung; auf Sb, Bi, Holzkohle, Graphit, Sn ist keine Einw. festzustellen. Bei 70° getrocknetes CuS gibt mit Erdalkalichloraten heftige Explosionen; desgl. reagiert feucht präpariertes Sb_2S_3, As_2S_3, SnS, SnS_2 heftig, Antimonglanz, Auripigment, Realgar reagieren dagegen wenig. — Man erhält bei Rkk. mit Alkoholen der Fettreihe Aldehyde, mit Benzylalkohol Benzaldehyd bei einer großen Ausbeute an Benzoesäure, mit Toluol dagegen Benzylchlorid. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 787—89. 22/10. 1934.) Reusch.

Henri Moureu und **Paul Rocquet**, *Über die Umwandlung von Triphosphorpentanitrid in Phosphormononitrid.* Beim Erhitzen von Phospham PN_2H im Vakuum zur Herst. von Triphosphorpentanitrid P_3N_5 (C. **1934**. I. 3844) beobachteten Vff. Phosphormononitrid PN als Zers.-Prod. des P_3N_5 bei weiterer Temp.-Erhöhung.

Durch Einw. von fl. NH_3 auf Phosphornitrildichlorid $(PNCl_2)_3$ erhalten sie ein Prod. von der Zus. PN_3H_4, das bei 100-std. Erhitzen bis zu 380° im Vakuum in Phospham übergeht, unter Abgabe der entsprechenden Menge NH_3. Bei fortschreitendem Erhitzen im Vakuum bis zu 700° entsteht wieder unter Abgabe von NH_3 P_3N_5 als farbloses Pulver gemäß der Gleichung $3\,PN_2H = P_3N_5 + NH_3$. Bei mehr als 700° entweicht N_2 u. bei 800° zeigt der Rückstand eine rötliche Farbe, die früher der Ausscheidung von rotem P zugeschrieben wurde. Die mittels der NERNSTschen Formel aus der Bldg.-Wärme des P_3N_5 berechnete Dissoziationsspannung müßte aber schon bei 500° annähernd 1 at betragen, während erst bei 700° im Vakuum der Beginn der Dissoziation festgestellt worden ist. Messen des Vol. des abgegebenen N_2 u. Unters. des Rückstandes ergeben, daß die Zers. von P_3N_5 zur Bldg. von PN führt: $P_3N_5 = 3\,PN + N_2$. Eigg.: Mit konz H_2SO_4 in der Hitze Bldg. von Ammonsulfat u. Phosphorsäure. Zwei Erscheinungsformen, eine gelbe, entstanden bei 700°, eine rotbraune, entstanden bei Tempp. über 800°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1691—93. 1934. Paris.) RONGE.

André de Passillé, *Methode zur Herstellung von reinem Arsen.* Die Herst. eines reinen Präparates gelingt durch Überführung des unreinen Ausgangsmaterials in krystallisiertes, leicht reduzierbares Ammonarseniat, Umkrystallisation des Arseniates, Red. zu As im NH_3-Strom u. Dest. Durch chem. Analyse u. Funkenspektralanalyse war keine Spur von Verunreinigungen nachweisbar. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1781—83. 1934.) RONGE.

Paul Bastien, *Eigenschaften des sublimierten Calciums.* Physikal. u. chem. Eigg. von reinem, sublimiertem u. unter Ar umgeschmolzenem Ca von 99,3% Ca-Geh. werden untersucht u. zum Teil mit den entsprechenden Eigg. zweier techn. Sorten von 98,6% u. 93% Ca-Geh. verglichen. Dilatationskoeff., Härte, D., Duktilität Deformierbarkeit, Elastizitätsmodul, Widerstandsfähigkeit gegen Säuren werden bestimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 577—79. 10/9. 1934. Paris.) RONGE.

Ed. Chauvenet und **J. Boulanger**, *Über die Verbindungen von Zirkonyljodid und Alkalijodiden.* Die Mischungswärme konz. Lsgg. von Zirkonyljodid u. Alkalijodiden wird untersucht, um die Existenz von Zirkonylalkalijodiden festzustellen. Kein Wärmeeffekt tritt auf bei Mischungen von $ZrOJ_2$-NaJ u. $ZrOJ_2$-LiJ, positiver Effekt bei $ZrOJ_2$-KJ, $ZrOJ_2$-RbJ, $ZrOJ_2$-CsJ, $ZrOJ_2$-NH_4J. Die Maxima für die einzelnen Kombinationen entsprechen den mol. Mischungsverhältnissen: $ZrOJ_2/KJ = 1/1$, $ZrOJ_2/RbJ = 2/1$, $ZrOJ_2/CsJ = 2/1$, $ZrOJ_2/NH_4J = 2/1$. Krystallisiert erhalten wurde die Verb. $2\,ZrOJ_2$, CsJ 20,70 H_2O. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 575—77. 10/9. 1934. Paris.) RONGE.

Pierre Süe, *Untersuchung der Einwirkung des Natriumcarbonats auf Niobpentoxyd.* Eine Abänderung des Herst.-Verf. für wasserfreies Natriummetaniobat durch Erhitzen von Nb_2O_5 u. Na_2CO_3 im Vakuum unter Abgabe von CO_2 führte zu dem bisher nicht isoliert erhaltenen Orthoniobat, $Nb_2O_5 \cdot 3\,Na_2O$. Geeignete Temp. u. geeignete Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien wurden festgestellt durch Beobachtung der Entw.-Geschwindigkeit des CO_2. Das entwickelte Gas wurde aufgefangen u. sein Vol. in regelmäßigen Zeitabständen gemessen. Die Substanzen im mol. Gewichtsverhältnis $Nb_2O_5/Na_2CO_3 = 1/2$ liefern unterhalb 625° $Nb_2O_5 \cdot Na_2O$, bei 775° $Nb_2O_5 \cdot 3Na_2O$ gemäß den Gleichungen: $Nb_2O_5 + 2\,Na_2CO_3 = Nb_2O_5 \cdot Na_2O + Na_2CO_3 + CO_2$ u. $2\,Nb_2O_5 \cdot Na_2O + 2\,Na_2CO_3 = Nb_2O_5 \cdot Na_2O + Nb_2O_5 \cdot 3\,Na_2O + 2\,CO_2$. Aus dem Gemisch wird $Nb_2O_5 \cdot 3\,Na_2O$ mit h. W. ausgezogen. Eigg.: $d_4^{21,6} = 3{,}725$, gelblichweißes, hygroskop. Pulver, l. in HF, HCl, H_2SO_4. Die Röntgenanalyse ergab für Ortho- u. Metaniobat zwei unterschiedliche charakterist. Spektren. Mehr als drei Moleküle Na_2O anzulagern gelang nicht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1696—98. 7/5. 1934. Paris.) RONGE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. D. H. Donnay, **G. Tunell** und **T. F. W. Barth**, *Verschiedene Methoden zur Behandlung krystallographischer Untersuchungen.* Es werden die goniometr. Best.-Methoden, die morpholog. Beschreibung, die röntgenograph. Best.-Methode der Krystalle beschrieben. (Amer. Mineralogist **19**. 437—58. Okt. 1934.) ENSZLIN.

Bruno Sander, *Typisierung von deformierten Tonschiefern mit optischen und röntgenoptischen Mitteln.* Auf Grund opt. Unterss. von An- u. Dünnschliffen, sowie röntgenograph. Aufnahmen wird eine Reihe von deformierten Tonschiefern u. Kalk-

tonschiefern von geringerer u. stärkerer Krystallisation so zusammengefaßt, daß sich typ. Fälle der Deformation unterscheiden lassen. Einzelheiten vgl. im Original. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 97—124. Okt. 1934. Innsbruck.) SKALIKS.

N. A. Orlow, *Über den Honigstein.* Literaturbericht. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **4**. 619—20. 1933.) SCHÖNFELD.

Shukusuké Kôzu, Kunikatsu Seto und **Shizuo Tsurumi**, *Chemische Zusammensetzung des Cancrinit von Dodo, Korea.* Es wurden chem. Analysen des Minerals nach 2 verschiedenen Methoden durchgeführt, deren Ergebnisse übereinstimmend die empir. Formel $2(Na_2O, Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2) \cdot (CaCO_3 \cdot H_2O)$ liefern. Nach der C. **1934**. II. 3915 referierten röntgenograph. Unters. ist diese Formel aber unmöglich, u. es muß angenommen werden, daß das Mineral eine feste Lsg. darstellt. Als richtige Molekularformel wird folgende angesehen: $3\{Na_2(K_2, Ca)Al_2O_4 \cdot Si_2O_4\}2\,CaCO_3(Na_2CO_3, CaSO_4, 3\,H_2O)$, die in dem speziell vorliegenden Fall die C. **1934**. II. 3915 angegebene Gestalt annimmt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **8**. 432—35. 1932. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Inst. of Mineralogy, Petrology and Economic Geology. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

F. W. Schwartz und **R. L. Mathiasen**, *Eine Untersuchung über die Zusammensetzung der schwarzen Konkretionen des Onandagakalksteins.* Der Kalkstein enthält eiförmige, schwarze Konkretionen, welche erhebliche Mengen freien Kohlenstoff enthalten. Die chem. Zus. ergibt einen SiO_2-Geh. von 12,65—27,65 SiO_2, welcher auf Quarzeinschlüsse zurückzuführen ist. Dieser Quarz bildet auch meistens den Kern der Konkretionen. (Science, New York. [N. S.] **80**. 232. 7/9. 1934.) ENSZLIN.

John C. Haff, *Krystallisiertes elementares Kupfer von Franklin, New Jersey.* (Amer. Mineralogist **19**. 480—82. Okt. 1934.) ENSZLIN.

Manjiro Watanabé, *Ein neues Vorkommen von nativem Tellur in Japan.* Es wird kurz über ein ziemlich reichliches Vork. in goldführenden u. im wesentlichen aus Quarz, Baryt u. Tetraedrit bestehenden Adern der Té-iné-Mine (Hokkaido) berichtet. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **8**. 440—41. 1932. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

Paul Chauchard, *Einige physikochemische Merkmale des Wassers der Bucht von Villefranche.* Vf. untersucht die Abhängigkeit des Geh. an organ. Substanz u. an Sauerstoff von Tageszeit, Ort u. Witterung: Bei Bewegung des W. u. Schlammes durch starken Wind Vermehrung der organ. Substanz, Verminderung des O_2-Geh. im Vergleich zu den bei ruhigem W. gefundenen Werten. Anwachsen des O_2-Geh. während des Tages, Abfall während der Nacht. In dem Stadt u. Hafen vorgelagerten Teil n. O_2-Geh., aber erhöhter Geh. an organ. Substanz. Messungen bei bewegtem W. in verschiedenen Tiefen ergaben konstanten O_2-Geh., aber ein Maximum an organ. Substanz bei 25 m Tiefe. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1710—12. 7/5. 1934. Paris.) RONGE.

D. Barbier, *Die Verteilung des atmosphärischen Ozons als Funktion der Höhe.* (Vgl. C. **1934**. II. 216.) Ausführliche theoret. Abhandlung über die verschiedenen Methoden zur Best. des Ozongeh. der Atmosphäre in verschiedenen Höhen. (J. Physique Radium [7] **5**. 243—52. Juni 1934. Marseille, Observatorium.) ETZRODT.

[russ.] **Anatoli Kapitonowitsch Boldyrew**, Krystallographie. 3. verb. u. erg. Aufl. Leningrad-Moskau-Grosny-Nowossibirsk: Gorgeonefteisdat 1934. (431 S.) 5 Rbl.

A. Braly, Minéralogie appliquée. Détermination et étude des minerais. Paris: Nizet et Bastard 1934. (XVI, 291 S.) 8°. 110 fr.

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

A. R. Ubbelohde, *Übergang von aromatischen in metallische Elektronen in organischen Verbindungen.* Die Unters. von IBALL u. ROBERTSON (C. **1934**. II. 2175) hat gezeigt, daß in Anthracen, Chrysen u. Dibenzanthracen die Graphitstruktur mit allen Atomen in einer Ebene bereits vollkommen vorgebildet ist. Umgekehrt kann Graphit als durch sukzessive Verschmelzung von Bzl.-Kernen zu diesen Verbb. entstanden gedacht werden, wobei nur Änderungen der Orientierung der Mol.-Ebenen relativ zu den krystallograph. Achsen u. Änderungen der Abstände zwischen den Moll. stattfinden. Daß Graphit — u. nicht Diamant — elektr. Leitfähigkeit zeigt, liegt wahrscheinlich daran, daß Graphit aus aromat. Kernen aufgebaut ist, während im Diamant die C-Atome durch aliphat. Bindungen verknüpft sind. Nach den Unterss. von HÜCKEL

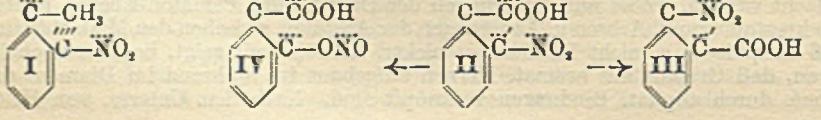
(C. 1933. II. 2117) u. a. über die Quantenmechanik des Bzl.-Kernes haben die in jedem aromat. Kern vorhandenen aromat. $[p]_h$-Elektronen eine gewisse Beweglichkeit zu anderen Kernen desselben Mol. hin. Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von einem Mol. zum nächsten bedeutend geringer. Falls die Leitfähigkeit des Graphits auf die Beweglichkeit dieser $[p]_h$-Elektronen zurückzuführen ist, dann muß der Strom hauptsächlich in Richtung der Mol.-Ebenen fließen. Ferner muß, da die Moll. nicht unendlich sind, beim Übergang von einem Mol. zum nächsten eine immerhin merkliche Potentialschranke überwunden werden. (Erklärung für gewisse Leitfähigkeitsanomalien.) — Bei Verbb. aus 4 oder 5 kondensierten Bzl.-Kernen, die im wesentlichen Graphitstruktur haben, sollte eine ähnliche Elektronenwanderung möglich sein, jedoch über kleinere Strecken. Wegen der zahlreichen Potentialschranken werden dann statt metall. Leitfähigkeit nur Anomalien bei physikal. Eigg. beobachtet: anomal große elektr. Polarisierbarkeit in Richtung der Mol.-Ebenen u. entsprechende Doppelbrechung, ferner Anomalien des magnet. Verh. u. der dielektr. Festigkeit. — Das Studium der physikal. Eigg. großer Moll. aus kondensierten Bzl.-Kernen ist also auch für die Theorie der metall. Bindung von Wichtigkeit. (Nature, London **132**. 1002. 1933. Oxford, Clarendon Lab.) Skaliks.

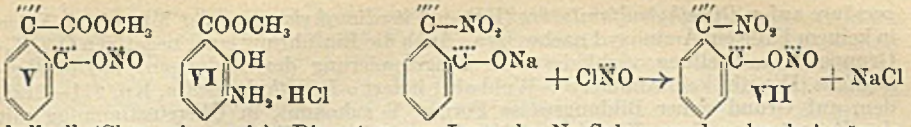
A. M. Berkenheim und **M. I. Gostew**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Anwendung der Elektronentheorie in der Chemie organischer Verbindungen. I. Die Eigenschaften isomerer Nitroverbindungen nach den Anschauungen der Elektronentheorie.* Die verschiedene Stabilität isomerer aromat. Nitroverbb., sowie die Art ihrer Umwandlungen wird auf Grund der alternierenden Ladungen der C-Atome im aromat. Kern durch eine elektron. Schreibweise zu versinnbildlichen versucht (vgl. A. M. Berkenheim, Grundlagen der theoret. Chemie, 1926). An Erörterungen über die oxydierende Eig. von Nitroverbb. u. die am Beispiel der Mesitylenbldg. aus Methylacetylen behandelte Konst. des Benzolkernes schließen sich Ausführungen über die Nitrierung aromat. Verbb. an. Nitroderivv., in denen die positiv geladene Nitrogruppe an ein vierfach negativ geladenes C-Atom gebunden ist, werden als n o r m a l bezeichnet (z. B. I). Derart unbeständige Kombinationen, in denen die positive NO_2-Gruppe mit einem C-Ion gemischten Charakters (z. B. II) verbunden ist, werden u n n o r m a l genannt. Es ergibt sich die Umlagerungsmöglichkeit von u n n o r m a l e n Derivv. zu stabilen Verbb. in zwei Richtungen. Bei der „elektrostat." Umlagerung findet ein Stellungswechsel der Gruppe im Kern statt (II ⟶ III), während die „elektrodynam." Umlagerungen infolge eines Oxydoreduktionsprozesses zur Bldg. von *Salpetrigsäureestern* führen (II ⟶ IV). Die Bldg. von Nebenprodd. bei der Nitrierung verschiedener organ. Verbb., sowie die „merkwürdige" Eig. gewisser Nitroverbb. (Bldg. von o,p-Nitrophenolen aus Dinitrobenzolen und verd. Alkali u. a.) wird auf derartige elektrodynam. Umlagerungen zurückgeführt. — Die von Fittica (Z. physik. Chem. **31** [1889]. 84) erhaltene vierte isomere *Nitrobenzoesäure*, F. 125°, konnte durch Umsetzung des trockenen *Na-Salzes* des *Salicylsäuremethylesters* mit *Nitrosylchlorid* in Ä. bzw. CCl_4 unter Kühlung mit festem CO_2 bzw. fl. Luft zu V, sowie nachfolgender Verseifung mit IV identifiziert werden. Daneben entsteht *p-Nitrosalicylsäuremethylester*. Der *Salpetrigsäureester* des *Salicylsäuremethylesters* V lagert sich mit Alkali unter Abspaltung der CH_3-Gruppe zu einem Gemisch von *o-* u. *p-Nitrosalicylsäure* um. Die Red. von V mit Sn + HCl in alkoh. Lsg. lieferte das *Aminooxyderiv.* VI. Bei der Nitrierung von *Benzoesäure* wurde ein anscheinend mit IV ident. Prod. erhalten, das in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine charakterist. blutigrote Färbung zeigt. — Bei der Umsetzung des *Na-Salzes* vom *o-Nitrophenol* mit NOCl unter ähnlichen Bedingungen entsteht *o-Dinitrobenzol*, dem in Einklang mit der obigen Auffassung die Konst. VII zugeschrieben wird. — Für die Darst. von säurefreiem NOCl wurde eine neue Methode durch Einw. von *Amylnitrit* auf *Phosphorpentachlorid* in CCl_4 ausgearbeitet:

$$PCl_5 + 5\,C_5H_{11}ONO \longrightarrow 5\,ClNO + 2\,(C_5H_{11})O + O_2POC_5H_{11}.$$

Weitere Einzelheiten im Original.

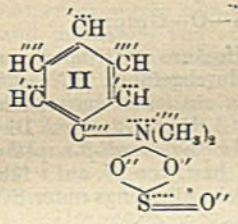
V e r s u c h e. *Salpetrigsäureester des Salicylsäuremethylesters* (V). F. 129—131° aus Äthylentrichlorid. Liefert polychrome Salze: die wss. Lsg. des Na-Salzes ist rot, die des NH_4-Salzes gelb, die des Li-Salzes hellgelb gefärbt. In Aceton ist das Na-Salz





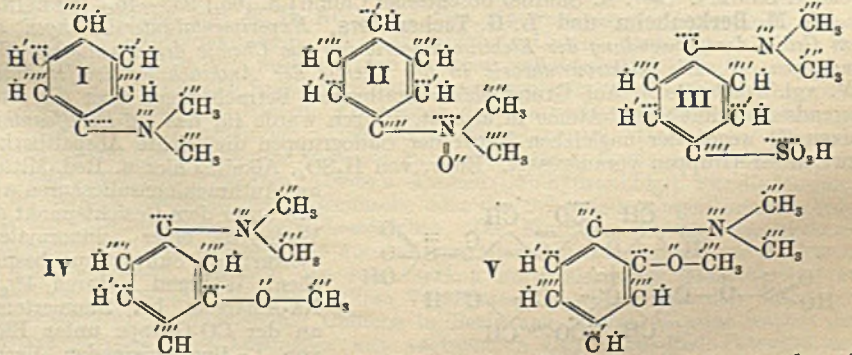
hellgelb (Chromoisomerie). Die roten wss. Lsgg. des Na-Salzes werden durch Ansäuern entfärbt; aus der Lsg. ließ sich mit Ä. eine *Verb.*, F. 144—145° isolieren, die im Gegensatz zu V mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung gab u. nach längerem Stehen in den *Salpetrigsäureester* der *Salicylsäure* (IV), F. 124—126° überging. — *Aminooxyverb.* VI. Liefert ein hellgelbes *Chloroplatinat*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 385—410.) Bersin.

A. M. Berkenheim und **A. N. Tschiwikowa**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Anwendung der Elektronentheorie in der Chemie organischer Verbindungen. II. Untersuchung der Natur des Stickstoffs in Aminoxyden nach den Anschauungen der Elektronentheorie.* (I. vgl. vorst. Ref.) Von Mamlock u. Wolffenstein (Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 2502) ist dem Umsetzungsprod. von *Tripropylamin* mit SO_3 die Konst. eines *N-Oxytrialkylsulfoaminoanhydrids* zugeschrieben worden; Verbb. der letzteren Art sind von Beilstein u. Wiegand (Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 2502), sowie von Auerbach u. Wolffenstein (Ber. dtsch. chem. Ges. **32** [1889]. 2507) beschrieben worden. Auf Grund der Vorstellung, daß der negative N''' tert. Amine sowohl bei der Einw. von H_2O_2 wie von SO_3 in den positiven N····· übergeht, wobei in letzterem Falle S····· zu S··· red. wird, war anzunehmen, daß das Bk.-Prod. aus



Dimethylanilinoxyd (I) u. SO_2 mit dem aus *Dimethylanilin* u. SO_3 ident. ist. Bei der Umsetzung unter Kühlung — im ersteren Falle in abs. alkoh. Lsg. — wurde in der Tat in beiden Fällen die erwartete *Verb.* II, F. 240—241°, erhalten. Als Beweis für das Vorliegen von vierwertigem S wird die Red. von Bromwasser u. wss. Lsgg. von $KMnO_4$ bzw. $K_2Cr_2O_7$ durch II angeführt. Die von Bamberger u. Tschirner (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 1522) aus I u. H_2SO_3 in wss. Lsg. erhaltenen *o-* u. *p-Dimethylaminosulfosäuren* sind Sekundärprodd. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 411—18. Moskau.) Bersin.

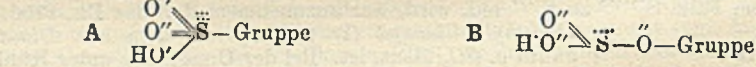
A. M. Berkenheim, **S. I. Lurje** und **M. F. Jelussejewa**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Anwendung der Elektronentheorie in der Chemie organischer Verbindungen. III. Über die Umgruppierung der Ladungen der Kohlenstoffionen der Phenylgruppe bei der Bildung aromatischer Aminoxyde.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es war zu erwarten, daß bei der Bldg. des *N-Oxyds* aus *Dimethylanilin* neben einer Umladung des N eine Umgruppierung der Ladungen in Kern im Sinne von I ⟶ II stattfindet. Zur experimentellen Prüfung dieser Ansicht wurden in die Phenylgruppe von I gewissermaßen als „Bremskörper" eine SO_3H-, CO- bzw. NO_2-Gruppe in p-Stellung eingeführt. Durch diese positiven Gruppen sind die Ladungen der C-Ionen festgelegt, es kann keine



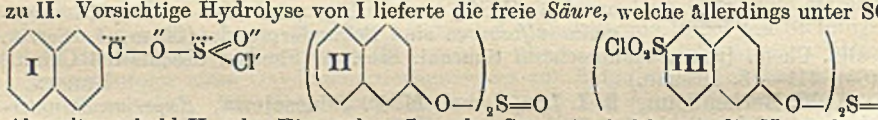
Verschiebung stattfinden u. die Bldg. eines Aminoxyds ist unmöglich geworden. In der Tat ließ sich bei der Einw. von H_2O_2 (allein u. in Ggw. von $CuSO_4$) oder *Benzo-*

persäure auf *p-Dimethylsulfanilsäure* (III), *p-Nitrodimethylanilin* oder Michlers *Keton* in keinem Falle ein Aminoxyd nachweisen. Auch die Einführung einer negativen O″CH_3-Gruppe in m-Stellung verhindert die Umgruppierung der Ladungen: *m-Dimethylanisidin* (IV) gibt kein Aminoxyd. Wohl aber liefert *o-Dimethylanisidin*, Kp. 211—212°, dem auf Grund seiner Bildungsweise Formel V zukommt, in Übereinstimmung mit den Erwartungen das *o-Dimethylanisidin-N-oxyd* (*Pikrat*, F. 151° unter Zers.), in dem N····· an C″″ gebunden ist, wodurch ein stabileres System gebildet wird, als es in V vorliegt. — Die Oxydationen mit H_2O_2 wurden bei 60—70° ausgeführt. Zum Nachweis der N-Oxyde dienten 2 Rkk.: Die Bldg. eines blauen Ringes mit *Diphenylamin* u. die Rotfärbung mit *Brucin*. Vorher muß mit Titanschwefelsäure auf Abwesenheit von H_2O_2 geprüft werden. Die Ähnlichkeit dieser Rkk. mit denen der Salpetersäure wird auf die oxydierenden Eigg. des N····· der Aminoxyde zurückgeführt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 419—31.) Bersin.

A. M. Berkenheim und **L. G. Tschenzowa**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Anwendung der Elektronentheorie auf die Chemie der organischen Verbindungen.* IV. *Die Elektronentheorie in der Chemie der Monosulfonaphthalinderivate.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bei der Sulfurierung von Naphthalin entsteht zunächst α-*Naphthalinsulfosäure*, die erst bei höherer Temp. in die *β-Säure* übergeht. Auf Grund elektronentheoret. Überlegungen läßt sich voraussagen, daß bei der Wanderung von 1 nach 3 die Gruppe **A** intakt bleibt, während bei der Wanderung nach 2 eine Umlagerung

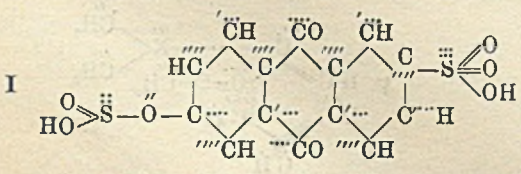


zur esterartigen Gruppe **B** unter Bldg. einer „anormalen" Sulfosäure stattfinden muß. Es wurde eine Synthese eines derartigen Schwefligsäureesters durchgeführt. *β-Naphthol* in absol. Ä. lieferte bei der Einw. von $SOCl_2$ unter Kühlung ein leicht zersetzliches *Chlorid* des *β-Naphtholesters* der *schwefligen Säure*, $C_{10}H_7OSOCl$ (I), F. 72—75°. Diese Verb. zers. sich unter Abspaltung von $SOCl_2$ u. Bldg. des *Schwefligsäuredi-β-naphthylesters*, $C_{20}H_{14}SO_3$ (II). Einw. von NH_3 auf eine äth. Lsg. von I bzw. von W. auf I führt zu II. Vorsichtige Hydrolyse von I lieferte die freie *Säure*, welche allerdings unter SO_2-



Abspaltung bald II gab. Eine äther. Lsg. der Säure ist haltbarer; die Neutralisation mit NaOH lieferte das *Na-Salz des β-Naphtholschwefligsäureesters*, $C_{10}H_7OSO_2Na$, welches durch OH′ zum Unterschied vom isomeren *β*-Naphthalinmonosulfosauren Na leicht in *β*-Naphthol u. Na_2SO_3 gespalten wird. — Es wird aus den Verss. geschlossen, daß bei der Sulfurierung von Naphthalin eine 1 ⟶ 3-Wanderung der SO_3H-Gruppe u. erst bei der Alkalischmelze eine 3 ⟶ 2-Wanderung unter Umlagerung zu —OSO_2H stattfindet. — Das aus der Schäfferschen Säure durch Einw. von $SOCl_2$ erhaltene Prod. scheint die Zus. III zu haben. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3**. (65.) 933—46.) Bersin.

A. M. Berkenheim und **L. G. Tschenzowa**, *Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Anwendung der Elektronentheorie auf die Chemie der organischen Verbindungen.* V. *Die Elektronentheorie in der Chemie der Anthrachinondisulfonsäuren.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund elektronentheoret. Betrachtungen über die alternierende Polarität der C-Atome in aromat. Ringen wurde für das *2,6-Disulfoanthrachinon* (I) wegen der ungleichen Natur der Sulfogruppen die leichte Abspaltbarkeit einer dieser Gruppen vorausgesagt. Einw. von H_2SO_4, Alkali, Chlor u. Red.-Mitteln auf Anthrachinonsulfosäuren werden unter dem Gesichtspunkt des Vorliegens einer „unnormalen" esterartigen Sulfogruppe besprochen. Während I durch 4%ig. Na-Amalgam bei Zimmertemp. an der CO-Gruppe unter Bldg. von 1. fluorescierenden Verbb. reduziert wird, wurden bei 0—3° in Übereinstimmung mit den Erwartungen 25—53% an techn. wertvollem *anthrachinon-β-monosulfosaurem Na* (II) (Silbersalz) erhalten.



Mehrtägige Einw. von 2%ig. Na-Amalgam in der Kälte gab eine *Monosulfosäure* (Anthracenmonosulfosäure ?), deren *Chlorid*, F. 181—182°, nicht mit dem von II übereinstimmt. Redd. von I mit $SnCl_2$ u. Hydrosulfit führten nicht zu II, ebenso die Einw. von 50- bis 98%ig. H_2SO_4. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3**. (65.) 947—57. 1933.) Bersin.

Henry de Laszlo, *Bestimmung der Struktur der freien Moleküle von Tetrabrom- und Tetrajodpentaerythrit durch Elektronenbeugung.* (Vgl. C. **1934**. II. 3719.) Auf Grund von Elektronenbeugungsaufnahmen an den dampfförmigen Verbb. kommt Vf. zu folgendem Mol.-Modell: Die 4 Halogenatome befinden sich in den Ecken eines Quadrates, dessen Diagonalen bei der Jodverb. 6,3 Å u. bei der Bromverb. 6,0 Å betragen. Im Mittelpunkt des Quadrates befindet sich ein C-Atom, das von 4 anderen C-Atomen in tetraedr. Anordnung umgeben ist; je 2 dieser letzteren Atome liegen also in einer Ebene oberhalb bzw. unterhalb des Quadrates. Der Abstand C—C beträgt 1,54 Å. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 2235—37. 1934.) Skaliks.

J.-J. Trillat und **H. Motz**, *Elektronenbeugung an Kautschuk.* In Fortsetzung der C. **1934**. II. 904 referierten Arbeit wurden dünne Kautschukfilme von einigen mμ Dicke, die nach einer nicht näher beschriebenen Methode hergestellt waren, in (etwa 100%) gedehntem Zustande mit Elektronen von 30—40000 V untersucht. Die erhaltenen Diagramme bestehen aus 3 amorphen Ringen u. ferner aus sehr feinen u. regelmäßig verteilten Interferenzpunkten. Die Punktdiagramme sind schon bei einer Dehnung von etwa 100% gut zu beobachten, das ist eine bedeutend kleinere Dehnung als die von verschiedenen Beobachtern für das Auftreten von Interferenzpunkten im Röntgendiagramm ermittelte (500—700%). Der pseudokrystalline Zustand ist nicht stabil, im Laufe von etwa 24 Stdn. verschwinden die punktförmigen Interferenzen. Ungedehnter Kautschuk liefert nur die amorphen Ringe. Bei der Dehnung findet also eine Orientierung der Isoprenketten statt, die vorher ungeordnet waren. Der Unterschied im Vergleich mit Filmen von Acetyl- oder Nitrocellulose (vgl. l. c.), die ohne Zugbeanspruchung in krystalliner Form auftreten, besteht wahrscheinlich darin, daß im Kautschuk die Hauptvalenzketten deformierbar sind, während sie in Cellulosederivv. ein starres Gefüge bilden. — Die Interferenzpunkte können durch ein Flächengitter mit den Identitätsperioden $a = 12{,}4$ u. $c = 8{,}1$ Å gedeutet werden (c = Faserachse). Im gedehnten Film liegen die Isoprenketten nahezu parallel der Filmoberfläche. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 2147—49. 18/6. 1934.) Skaliks.

John Iball, *Eine Röntgenuntersuchung der Struktur von Chrysen.* Aus Dreh-, Schwenk- u. Goniometeraufnahmen wurde ein monokliner Elementarkörper mit den Kanten $a = 8{,}34$, $b = 6{,}18$ u. $c = 25{,}0$ Å ermittelt; $\beta = 115{,}8°$. D. 1,27. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe: C_{2h}^{6} ($I\,2/c$) oder C_s^4 ($I\,c$), von denen die erstere wahrscheinlicher ist. Die Struktur wurde mit Hilfe der „trial and error"-Methode u. einer Fourieranalyse der (Okl)-Zone auf Grund absol. Intensitätsmessungen bestimmt. Das Mol. scheint ebenso wie das von Anthracen u. Naphthalin planar gebaut zu sein, es besteht aus regulären Sechsecken mit einem Atomabstand von 1,41 Å. Koordinaten der Atome vgl. im Original. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **146**. 140—43. 1/8. 1934. Univ. of Wales.) Skaliks.

W. H. Hunter und **E. H. Northey**, *Die Absorptionsspektren von einer Reihe organischer Molekülverbindungen.* Diese spektroskop. Unters. wird angestellt, um Zusammenhänge aufzuzeigen zwischen den sichtbar gefärbten Molekülverbb. u. jenen losen Komplexen, die sich wegen ihrer zu kurzwelligen oder zu schwachen Absorption der Auffindung entzogen hatten. Es wurden die Absorptionsspektren aufgenommen von Chlorchinon, Benzochinon, Toluchinon, Xylochinon u. Durochinon einerseits in homogenem, geschmolzenem Zustande, u. andererseits in äquimolekularer Mischung mit einigen aromat. KW-stoffen, Äthern u. Aminen (Chinhydronbldg.). Für die Messung, die an dünnen Schichten der fl. Gemische oder der Schmelzen vorgenommen wurde, wird eine besondere Anordnung beschrieben. Die Einflüsse, die die verschiedenen Lösungsmm. bei der Messung der äquimolaren Mischungen auf das reine Spektrum der Chinone haben, wechseln von sehr starken Farbänderungen (Molekülverb.) zu schwachen („Lösungsm.-Effekt"). Diese Veränderungen werden mit den bekannten Oxydations-Red.-Potentialen der Chinone in Beziehung gesetzt, u. zwar wächst der ändernde Einfluß eines Lösungsm. mit wachsendem Oxydations-Red.-Potential der Chinone. (J. physic. Chem. **37**. 875—87. 1933. Minneapolis, University of Minnesota, School of Chemistry.) Westphal.

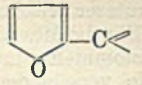
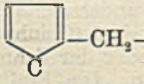
H. Conrad-Billroth, *Die Absorption substituierter Benzole. V. Die Halogenxylole.* (IV. vgl. C. **1934**. II. 2365.) Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren folgender Halogenxylole aufgenommen: *Chlorxylole*, Cl, CH_3, CH_3, in den Stellungen 1,2,4; 1,2,5; 1,2,6; 1,3,4; 1,3,5; *Bromxylole*: Br, CH_3, CH_3 in den gleichen Stellungen wie bei den Cl-Derivv. u. *Jodxylole*, J, CH_3, CH_3 in den Stellungen 1,2,4; 1,2,5; 1,2,6; 1,2,3; 1,3,4; 1,3,5. Die erhaltenen Kurven werden bezüglich der Lage, Intensität u. Struktur der Banden diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 217—29. April 1934.) Dadieu.

Louis Médard, *Studium des Ramaneffektes von sieben normalen Alkylnitraten.* Die Ramanspektren von *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *n-Butyl-*, *n-Amyl-*, *n-Hexyl-* u. *n-Heptylnitrat* werden (bei den 3 letzten Verbb. erstmalig) aufgenommen. Für die schon untersuchten Körper konnten einige neue Frequenzen ermittelt werden. Die Linien 1290 u. 1644, sowie vermutlich diejenige bei 582 cm^{-1} sind als innere Schwingung der NO_2-Gruppe anzusprechen, während eine Linie bei 864, die ebenfalls bei allen Stoffen auftritt, wahrscheinlich eine äußere Schwingung der NO_2-Gruppe sein dürfte. Eine Mischung von 61% $CH_3 \cdot NO_3$ + 29,7% $CH_3 \cdot OH$ + 9,4% W. zeigt weder frisch hergestellt, noch 2 Tage nach der Herst. die dem NO_3-Ion entsprechende Linie bei 1050 cm^{-1}, so daß der Schluß von Ganesan u. Thatte (C. **1932**. II. 2290) auf Vorhandensein von NO_3-Ion in methylalkoh. Lsgg. von $CH_3 \cdot NO_3$ auf der falschen Zuordnung einer Ramanlinie beruhen dürfte. Die zur aliphat. Kette gehörigen Frequenzen werden diskutiert. (J. Chim. physique **31**. 281—93. 25/4. 1934. Lab. Central des Poudres à Paris.) Dadieu.

G. R. Paranjpe und **K. S. Savanur**, *Ramaneffekt in organischen Estern.* Die Ramanspektren der *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-* u. *Isoamylester* der *Ameisensäure* u. *Essigsäure*, *Methyl-* u. *Äthylester* der *Propionsäure*, sowie die *Methyl-* u. *Äthylester* der *Buttersäure* werden aufgenommen. Die Frequenzen 630, 1730 u. 1030 cm^{-1} sind in allen untersuchten Verbb. vorhanden. Die Linie 1730 wird der C=O-Bindung, diejenige bei 1030 der C—O-Bindung, beide zusammen der Konfiguration O—C=O zugeordnet. Die gefundenen Spektren werden mit den entsprechenden Ultrarotdaten verglichen, wobei die auch sonst in solchen Fällen gemachten Regelmäßigkeiten beobachtet werden. Die Bindekräfte der C=O- u. C—O-Bindung werden berechnet u. der Einfluß der Homologie u. Isomerie auf die Schwingungsspektren diskutiert. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **8**. 503—20. Juni 1934. Bombay, Phys. Lab. The Royal Inst. of Science.) Dadieu.

Louis Médard, *Studium des Ramaneffektes des Furans und dreier seiner Derivate.* Es werden die Ramanspektren von *Furan*, *2-Methylfuran*, *Furylalkohol* u. *Furfurol* aufgenommen u. in Tabellenform mitgeteilt. Auffallend ist, daß die C=C-Frequenz bei ca. 1600 cm^{-1} beim Furan selbst fehlt, während sie bei Methylfuran u. Furylalkohol vorhanden ist. Ob die Linie 1568 cm^{-1} des Furfurols zur Gruppe 1600 cm^{-1} gehört oder zur Gruppe bei ca. 1500, die auch im reinen Furan vorkommt, kann nicht sicher entschieden werden. Beim Furan scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie im Allen, wo eine ganz besonders starke Erniedrigung der C=C-Frequenz zu beobachten ist. Folgende Liniengruppen kommen in allen untersuchten Stoffen vor u. erscheinen somit charakterist. für den Furanring: 3126—3160 cm^{-1} (C—H-Schwingung). 1415 bis 1568 cm^{-1}, 1390, 1150, 880—890, 735—752 u. 610—627 cm^{-1}. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 934—43. Juli 1934. Paris, Labor. central des Poudres.) Dadieu.

Kichimatsu Matsuno und **Kwan Han**, *Studien über den Ramaneffekt organischer Substanzen. III. Ramaneffekt der α-Monoderivate des Furans.* (II. vgl. C. **1934**. II. 20.) Die Ramanspektren folgender 10 α-Derivv. des Furans werden aufgenommen: *Methylfuran*, *Furfurylalkohol*, *Furfurylacetat*, *Furfural*, *Furfurylchlorid*, *Methylfuroat*, *Äthylfuroat*, *Furfurylacrylsäure*, deren *Äthylester* u. *Tetrahydrofurfurylalkohol*. Die Linien 625 (oder 650), 888, 925, 1021, 1081, 1153, 1232, 1390, 1460 (oder 1480), 1507, 1575 (oder 1605), 3122 u. 3153 cm^{-1} sind charakterist. für diese α-Monoderivv. des Furans. Die Frequenzen 1460 (oder 1480) u. 1572 sind charakterist. für die Konfiguration I, während die Linien 1507 u. 1605 cm^{-1} die Anordnung II bezeichnen. Die Unterss. sprechen für die Formel mit C=C-Doppelbindungen in den α-Monoderivv. des Furans. (Bull. chem. Soc. Japan **9**. 327—44. Aug. 1934. Taihoku, Japan, Imp. Univ., Lab. of Physical and Inorganic Chem. [Orig.: engl.])

I  II 

Dadieu.

Arthur Adel und **E. F. Barker**, *Über die Ultrarot- und Ramanspektren von Methylverbindungen.* Vff. nehmen an, daß zwischen den Schwingungen ν_1 (C-H-

Schwingung) u. 2 ν_4 (erster Oberton der Frequenz 1416 cm^{-1}) der Methylhalide eine gegenseitige Resonanzeinw. besteht, welche das Auftreten einer sehr intensiven zusätzlichen Bande (das Spektrum dieser Stoffe hat theoret. nur 9 Frequenzen) im Ultrarot- u. Ramanspektrum dieser Substanzen erklären könnte. Diese zufällige Entartung scheint für die CH_3-Gruppe charakterist. zu sein. Auch bei anderen Moll. mit der CH_3-Gruppe, so z. B. bei CH_3OH, CH_3SH, $CH_3 \cdot C_2H_5$, C_2H_6, C_6H_{14} u. C_8H_{18} kann man diese Erscheinungen beobachten. (J. chem. Physics **2**. 627—29. Okt. 1934. Univ. of Michigan.) Dadieu.

Masao Horio, *Photolyse der Diazoverbindungen.* IV. u. V. Mitt. Die in den vorhergehenden Mitt. (I.—III. vgl. C. **1932**. I. 1495) beschriebenen Verss. behandelten die Photolyse der Diazoverbb. nur in Lsgg.; in den beiden vorliegenden Arbeiten werden diese Unterss. auf die auf Papier aufgebrachten Diazoverbb. ausgedehnt. Die Messung der Wellenlängen der Empfindlichkeitsgrenzen wurde durch Vergleich mit dem Eisenbogenspektrum vorgenommen u. folgendes gefunden: *Benzoldiazoniumchlorid, o-, m-, p-Nitro-, o-, p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid* sowie *p-Diazobenzolsulfosäure* wurden nur von Licht, das eine Wellenlänge hatte, die kleiner war als 400 mμ zers., *p-Diazodiphenylaminsulfat* unterhalb 440 mμ, endlich α- u. *β-Naphthalindiazoniumchlorid* sowie *1,2,4-Diazonaphtholsulfosäure* unterhalb 450 mμ. Die Zers.-Energie ist also bei den 7 ersten Substanzen größer als 71 kcal/Mol, bei der 8. 64 kcal/Mol u. bei den 3 letzten Verbb. größer als 63 kcal/Mol. Die Enden der Molekularabsorption liegen annähernd bei denselben Wellenlängen wie die Empfindlichkeitsgrenzen. Weiterhin wurden die Spektralempfindlichkeiten einiger Kopierpapiere untersucht u. gefunden, daß die Quantenausbeute für *1,2,4-Diazonaphtholsulfosäure* u. *p-Diazodiphenylaminsulfat* in einem breiten Absorptionsgebiet prakt. gleich ist. Vf. leitet die Beziehung zwischen der Spektralempfindlichkeit u. dem Extinktionskoeff. mit der Gleichung $D\,v/J_0 = k \cdot \alpha$ ab (D = Dichte der Spektrallinien, α = Extinktionskoeff., k = Konstante) u. stellt fest, daß die Kurve der Spektralempfindlichkeit mit der Extinktionskurve nahezu parallel läuft. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 322 B—26 B. Juni 1934. Kioto, Univ., Chem.-techn. Inst. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Vossen.

Robert-E. Steiger, *Über die Lichtempfindlichkeit der aromatischen Nitroverbindungen.* V. *Peridérivate des 1-Nitronaphthalins.* (IV. vgl. C. **1934**. II. 1621.) Zum Vergleich mit den in der vorigen Mitteilung beschriebenen Derivv. der *1-Nitronaphthalinsulfosäure-8* (I) werden die entsprechenden Derivv. der *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfosäure-8* (II) dargestellt. Ordnet man die Derivv. von I u. II nach steigenden FF. bzw. Löslichkeiten in h. A., so ergibt sich keinerlei Gesetzmäßigkeit. Dagegen zeigt sich, daß alle Derivv. von I, die einen höheren F. besitzen als die analogen von II in A. weniger l. sind als diese u. umgekehrt. Die Regel von Franchimont (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **16** [1897] 126), nach der der F. einer Verb. niedriger wird, wenn ein H einer NH_2-Gruppe durch CH_3 ersetzt wird, ist in den Fällen, in welchen sich NO_2 in peri-Stellung befindet, nicht gültig.

Versuche. *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfochlorid-8*, $C_{11}H_8O_4NSCl$. Durch Nitrierung von 5-Methylnaphthalinsulfochlorid-8 mit HNO_3 (D. 1,475) bei —5 bis 0° neben Isomeren. Krystalle aus Bzn. u. wasserfreiem Aceton. Zers. 170° (korr.). Empfindlich gegen Licht u. Wärme. — *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfamid*, $C_{11}H_{10}O_4N_2S$ Krystalle aus A. + Tierkohle. Zers. 228° (korr.). — *5-Methyl-1-nitronaphthalin-N-monomethylsulfamid-8*, $C_{12}H_{12}O_4N_2S$. F. 243—244° (korr.), dunkel bei 239°. — *5-Methyl-1-nitronaphthalin-N-dimethylsulfamid*, $C_{13}H_{14}O_4N_2S$. F. 171,5—172°. — *5-Methyl-1-nitronaphthalin-N-monoäthylsulfamid-8*, $C_{13}H_{14}O_4N_2S$. Doppelter F. bei 175° u. 185,5—186° (korr.). — *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfanilid-8*, $C_{17}H_{14}O_4N_2S$. F. 256° (korr.), dunkel bei 250°. — *5-Methyl-1-nitronaphthalin-N-methylsulfanilid-8*, $C_{18}H_{16} \cdot O_4N_2S$. Zers. 244—245° (korr.). — *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfosäure-8-methylester*, $C_{12}H_{11}O_5NS$. Aus dem Chlorid mit Na-Methylat. F. 138—139° (korr.). — *Äthylester*, $C_{13}H_{13}O_5NS$. F. 107,5—108,5° (korr.). — *Phenylester*, $C_{17}H_{13}O_5NS$. F. 175,5—176,5° (korr.). — *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfosaures-8 Anilin*, $C_{17}H_{16}O_5N_2S$. Zers. ca. 244°, bei 237° dunkel. — *5-Methylnaphthalin-N-monoäthylsulfamid-8*, $C_{12}H_{13}O_2NS$. F. 165 bis 166° (korr.). Über die Löslichkeiten der Derivv. vgl. Original. (Helv. chim. Acta **17**. 1142—57. 1/10. 1934. Paris, Inst. Pasteur.) Schön.

Robert-E. Steiger, *Über die Lichtempfindlichkeit der aromatischen Nitroverbindungen.* VI. *Peridérivate des 1-Nitronaphthalins.* (V. vgl. vorst. Ref.). Zusammenfassung der in den Mitt. I—V erhaltenen Ergebnisse. Alle SO_2-R-Derivv. der *1-Nitronaphthalinsulfosäure-8* (I) u. der *5-Methyl-1-nitronaphthalinsulfosäure-8* (II) sind in

festem Zustand lichtempfindlich. Intensität u. Schnelligkeit der bei Belichtung auftretenden Färbung hängen von der Stellung der Nitro- u. Sulfosäuregruppe ab. Die Derivv. von II sind fast durchweg viel empfindlicher als die entsprechenden von I, die Färbung ist proportional der Zeit (Belichtungstafel s. Original). Die empfindlichsten Präparate sind nach längerer Belichtung dunkelbraun bis schwarz, die am wenigsten empfindlichen hellbraun. Eine Parallelität zwischen der Empfindlichkeit der Derivv. von I u. II besteht in festem Zustande nicht, wohl aber in Lsg. Die Empfindlichkeit der Lsgg. hängt außer von der Art des Substituenten noch von dem angewandten Lösungsm. ab. Pyridinlsgg. färben sich sehr rasch dunkel. Bei sehr lange fortgesetzter Belichtung scheiden sich feste Stoffe ab. Lsgg. in Bzl. dagegen scheiden schon nach kurzer Zeit unl. Stoffe aus, wobei die Lsgg. relativ hell bleiben. Am stabilsten sind in Lsg. die Sulfanilide, Sulfamide u. Sulfochloride. Substitution des H-Atoms der Sulfanilidgruppe durch C_6H_5, CH_3, C_2H_5 erhöht die Empfindlichkeit in der angegebenen Reihenfolge. (Schema im Original.) Die Sulfanilide von I u. II werden bei Bestrahlung mit Licht bis zu 4200 Å nicht verändert, mit solchem bis zu 3700 Å nur nach sehr lange fortgesetzter intensiver Bestrahlung. (Helv. chim. Acta **17**. 1354—60. 1/10. 1934. Paris, Inst. Pasteur.) Schön.

G. Kögel, *Über die absolute chemische Bedingtheit organischer Substanzen für Röntgenstrahlenempfindlichkeit.* (Vgl. C. **1933**. II. 503.) Es wurde an *1,4-* u. *1,5-naphtholsulfonsaurem Na*, an *1,4-*, *1,5-* u. *2,5-naphthylaminsulfonsaurem Na*, ferner an *1,2-* u. *2,1-Chinondiazid* gezeigt, daß die photochem. Zerlegung organ. Verbb. durch Röntgenstrahlen exakt von der Zahl, der Art, Bindung u. Ortslage der elementaren Bestandteile der organ. Moll. abhängt, wodurch sowohl für analyt. u. synthet., photomedizin. u. photobiochem. Zwecke konstitutionell gesicherte Voraussetzungen geschaffen werden. (Fortschr. Röntgenstrahlen **50**. 381—83. Okt. 1934. Karlsruhe.) Leszynski.

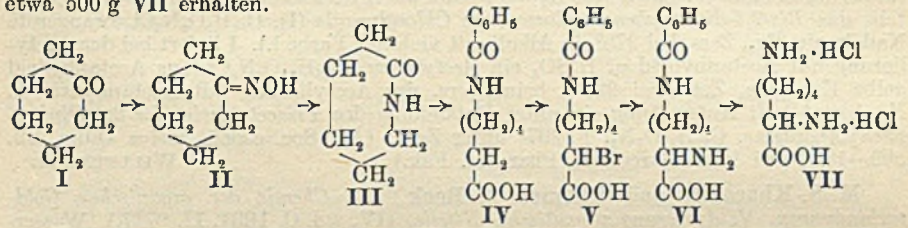
D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Henri Gault und **Albert Roesch**, *Über Dimethylolmalonester und -säure.* (Vgl. Gault u. Germann, C. **1933**. II. 3408.) Genannter Ester ist schon von Welch (C. **1930**. I. 2724) erhalten worden, aber das dort angegebene Verf. liefert sehr schlechte Resultate. Vff. haben die Rk. gründlich untersucht u. ein gutes Darst.-Verf. für den Ester ausgearbeitet. — *Dimethylolmalonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_6 = (HO \cdot CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$. 1,05 g-Mol. 35%ig. Formalin mit Lsg. von 1 g K_2CO_3 in 3 ccm W. versetzen, unter Eiskühlung innerhalb 1 Stde. 0,5 g-Mol. Malonester eintragen, homogene Fl. auf Raumtemp. kommen lassen, nach Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ mit gleichem Vol. Ä. ausziehen. Äth. Lsg. mit gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. waschen, über $MgSO_4$ trocknen, meisten Ä. abdest., Rückstand auf 45° erwärmen, 7—8 Stdn. trockene Luft durchleiten, dann auf 0° kühlen, krystallines Prod. absaugen u. mit PAe. waschen. F. 50°. Ausbeute 65—70%. Gleiche Resultate bei Ersatz des K_2CO_3 durch Na_2CO_3, KOH, NaOH oder KCN. Zers. sich beim Erhitzen unter CH_2O-Abspaltung u. ist auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — *Diacetat*, $C_{13}H_{20}O_8$. 1 Mol. Ester in 2,5 Moll. auf 0° gekühltes $CH_3 \cdot COCl$ eintragen, 2 Tage bei Raumtemp. stehen lassen, in $KHCO_3$-Lsg. + Eis gießen, ausäthern usw. $Kp._{12}$ 172,5°. — *Dibenzoat*, $C_{23}H_{24}O_8$. 1 Mol. Ester in der 5-fachen Menge trockenen Pyridins lösen, bei ca. 0° 2,5 Moll. $C_6H_5 \cdot COCl$ eintragen, nach 15 Stdn. in auf 0° gekühlte 20%ig. H_2SO_4 gießen, Nd. absaugen, in Ä. lösen usw. Weiß, F. 98°. — *Dimethylolmalonsäure*, $C_5H_8O_6$. Ester mit 10%ig. wss.-alkoh. KOH 12—15 Stdn. auf 45° erwärmen oder 3—4 Tage bei Raumtemp. stehen lassen usw. Aus Eg., F. (korr.) gegen 185° (Zers.). *Di-Na-salz*, $C_5H_6O_6Na_2$, hygroskop. *Di-Ag-salz*, $C_5H_6O_6Ag_2$, farblose Krystalle, am Licht schnell schwarz. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 613—15. 24/9. 1934.) Lindenbaum.

Ivan Peychès, *Beitrag zum Studium des Berylliumtartrates.* Das Drehungsvermögen der Verb. zwischen Weinsäure u. $Be(OH)_2$, das im Vergleich zu dem der Weinsäure sehr groß ist, wird zur Best. der Formel des Be-Weinsäurekörpers ausgenutzt. Weinsäurelsg. vom Geh. 0,4-mol./l wird mit einer gleichmolekularen Lsg. von $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$, aus der mit NH_3 das $Be(OH)_2$ gefällt wird, in verschiedenen Vol.-Verhältnissen gemischt, u. das Drehungsvermögen der Mischung wird bestimmt. Das Maximum der Abweichung von dem aus dem Additivitätsgesetz resultierenden Wert liegt bei Weinsäure/$BeSO_4 \cdot 4\,H_2O = 1/2$, d. h. es kommen zwei Atome Be auf ein Weinsäureradikal. Die Existenz irgendeiner Be-Weinsäureverb. anderer Zus. ist auf der Kurve nicht angedeutet. Das frisch gefällte Salz ist ein schwacher Elektrolyt, der in Lsg.

infolge von Hydrolyse zerfällt. Seine Absorptionsstreifen sind stark nach dem sichtbaren Gebiet verschoben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1778—81. 1934.) Ronge.

John C. Eck und **Carl S. Marvel**, *Eine einfache Synthese von d,l-Lysin.* Es wird eine neue Synthese des *d,l-Lysins* angegeben. Während die in der Literatur beschriebenen vier älteren Methoden nur umständlich u. mit schlechten Ausbeuten durchführbar sind, wurde ein neuer einfacher Weg ausgearbeitet, der gute Ergebnisse liefert. I wird nach Semon (J. Amer. chem. Soc. **45** [1923]. 188) in das Oxim II übergeführt. Diese Methode, die von dem erwähnten Vf. für die Darst. von Acetoxim entwickelt worden ist, gestattet die Vermeidung von Hydroxylamingebrauch. Nach Umlagerung von II zum *Ketohexamethylenimin* III nach Wallach in der Modifikation von Ruzicka (Helv. chim. Acta **4** [1921]. 472) wird ohne Isolierung der Zwischenprodd. zu IV hydrolysiert u. benzoyliert. Die weitere Umsetzung zu VII erfolgt über V u. VI nach v. Braun (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 839) in glatter Rk.-Folge. Aus 1000 g I werden etwa 500 g VII erhalten.



Versuche. *Cyclohexanonoxim* (II) $C_6H_{11}ON$. Darst. aus I. F. 86—88°. 136 g. *ε-Benzoylaminocapronsäure* (IV) $C_{13}H_{17}O_3N$, 10 g III werden mit 20 ccm H_2SO_4 (d = 1,783) versetzt. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden tritt Rk. ein. Verdünnen mit W., $1^1/_2$-std. Aufkochen mit Kohle (Ringspaltung). Nach Filtration neutralisieren mit 50%ig. NaOH, entfärben mit Tierkohle. Anschließend Benzoylierung durch Zusetzen von 5,5 g NaOH, Eiskühlung u. Rühren u. Eintropfen von 9,4 g Benzoylchlorid. Nach restloser Umsetzung des Säurechlorids Ansäuern mit verd. HCl (kongosauer). Absaugen, Trocknen, Auswaschen mit PAe. F. 77—80°; 15 g. *α-Brom-ε-benzoylaminocapronsäure* (V) $C_{13}H_{16}O_3NBr$, aus IV mit rotem P u. Br durch Verreiben u. Aufarbeitung in bekannter Weise. F. 163—166°. *ε-Benzoyl-d,l-lysin* (VI) $C_{13}H_{18}O_3N_2$, aus der Bromverb. V mit konz. wss. NH_3, Einengen nach 2-tägiger Einw. F. 268—270°. *d,l-Lysindihydrochlorid* (VII) $C_6H_{16}O_2N_2Cl_2$, aus VI durch Kochen von 10 g mit 60 ccm konz. HCl u. 40 ccm W. 10 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlung Absaugen der Benzoesäure, Verdampfen der Mutterlauge zur Trockne, Aufnehmen mit A., Fällen mit Ä. unter Rühren. F. 188—190°. — Besondere Einzelheiten bei der Durchführung der Rkk. vgl. Original. (J. biol. Chemistry **106**. 387—91. 1934. Urbana, Chem. Inst. d. Univ. von Illinois.) Heyns.

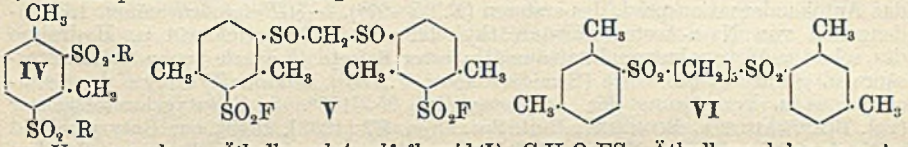
John H. Payne, **Richard Wrenshall** und **Katharine van H. Duker**, *Die Darstellung von Chaulmoograderivaten. I. Substituierte Amine und Amide.* Die nachstehenden Verbb. wurden dargestellt, um einerseits die Chaulmoograsäure durch Einführung von N-haltigen Resten leichter l. zu machen u. andererseits die Wrkg. durch Einführung von physiol. wirksamen Gruppen zu modifizieren. *Chaulmoogrylcholinjodid*, $C_{23}H_{44}O_2NJ$, durch Umsetzung von Chaulmoograsäurechlorid (I) mit jodfreiem Äthylenjodhydrin u. Behandlung des entstandenen Chaulmoograsäure-β-jodäthylesters mit Trimethylamin in Bzl. Fast farbloses Pulver aus Aceton + etwas Methanol, zers. sich bei ca. 150°. Entsprechendes *Chlorid*, $C_{23}H_{44}O_2NCl$, aus dem Jodid u. AgCl, Krystalle aus Aceton, zers. sich bei ca. 65°. Gibt mit W. eine seifige Lsg. *Dijoddihydrochaulmoogrylcholinjodid*, $C_{23}H_{44}O_2NJ_3$, durch Umsetzung von I mit jodhaltigem Äthylenjodhydrin u. Behandlung mit Trimethylamin. Hellgelbes Pulver aus Aceton + etwas Methanol, zers. sich bei ca. 210°. *Chlorid*, $C_{23}H_{44}O_2NClJ_2$, Pulver aus Aceton, wird rasch gelb, erweicht bei 54°, zers. sich oberhalb 185°. — Die folgenden Verbb. wurden aus I oder Dihydrochaulmoograsäurechlorid u. den entsprechenden Aminen in Ä. bei 0° dargestellt u. aus A. krystallisiert. *Chaulmoogryl-p-phenetidin*, $C_{20}H_{31}O_2N$, lavendelfarbige Tafeln, F. 115°. *Chaulmoogryl-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{27}H_{41}O_3N$, Prismen, F. 94—95°. *Dihydrochaulmoogrylanilin*, $C_{24}H_{39}ON$, Nadeln, F. 94°. *Dihydrochaulmoogryl-p-phenetidin*, $C_{26}H_{43}O_2N$, Nadeln, F. 117°. *Dihydrochaulmoogryläthyl-p-phenetidin*, $C_{28}H_{47}O_2N$, rosa Tafeln, F. 120—121°. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2126—28. 1934. Honolulu, Univ. of Hawaii.) Ostertag.

Enrique V. Zappi und **Juana Cortelezzi**, *Über die Zersetzung des Phenyljodidchlorids. IX. Molekulargewicht und elektrische Leitfähigkeit seiner Lösungen. X. Betrachtungen über die für die Jodidchloride, das Jodtrichlorid und das Phosphorpentachlorid vorgeschlagene salzartige Struktur.* (VIII. vgl. C. **1933**. I. 2807. 3926.) (An. Soc. cient. argent. **117**. 97—121. 1934. — C. **1934**. I. 2579.) Lindenbaum.

C. Torres und **S. Brosa**, *Über die Reaktion zwischen Chloralhydrat und den Phenylhydrazinen.* I. Mitt. Die von Stepanow u. Kusin (C. **1932**. II. 3083) bei der Einw. von p-Nitrophenylhydrazin auf Chloralhydrat beobachtete Pyrazolonbldg. konnte von Vff. bei der Anwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin nicht erzielt werden. Es entstand vielmehr in Übereinstimmung mit dem von Causse (Bull. Soc. chim. France [3] **17** [1897]. 547) beim n. Phenylhydrazin beobachteten (u. von Vff. richtig gedeuteten) Reaktionsverlauf teils das *2,4-Dinitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure*, $C_8H_6O_6N_4$ (krystallisiert aus W. mit 2 Mol H_2O, F. dann ab 191°, wasserfrei, F. 194—195°, gelb), teils das *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des Chlorglyoxals* (I), $C_{14}H_9O_8N_8Cl$ (orangerote Nadeln aus Eg., Zers. bei 278°, in Alkali mit violetter Farbe l.). I liefert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 ein *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{11}O_9N_8Cl$ (aus Acetanhydrid gelbe Krystalle, Zers. bei 228°), beim Vers. der Acetylierung mit Acetanhydrid u. Na-Acetat tritt Aufspaltung ein unter Entstehung des *Triacetylderiv. des 2,4-Dinitrophenylhydrazins*, $C_{12}H_{12}O_7N_4$, F. 207° unter Zers. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **32**. 509—18. April 1934. Barcelona, Pharmaz. Fak.) Willstaedt.

M. S. Kharasch und **Thomas M. Beck**, *Die Chemie der organischen Goldverbindungen. V. Aurierung aromatischer Nitrile.* (IV. vgl. C. **1931**. II. 2717.) Wasserfreies $AuCl_3$ gibt mit aliphat. Nitrilen nur Additionsverbb., mit aromat. Nitrilen Cyanarylgolddichloride. Einige Rkk. dieser Verbb. lassen darauf schließen, daß außer der direkten C-Au-Bindung noch eine Komplexbindung zwischen Au u. dem Nitril-N existiert. Die Stellung der $AuCl_2$-Gruppe wurde nicht bei allen Verbb. ermittelt; die Verbb. setzen sich nur schwer mit den entsprechenden Reagenzien um u. werden auch durch Halogene erst beim Erhitzen angegriffen. Die $AuCl_2$-Gruppe wurde in den 3 daraufhin untersuchten Verbb. in m- zum CN festgestellt u. gehorcht demnach offenbar den allgemeinen Substitutionsregeln. — Die Geschwindigkeit der Einw. von $AuCl_3$ auf die Nitrile u. die Leichtigkeit der Einw. von Br auf die Verbb. $R \cdot AuCl_2$ werden durch die Elektronegativität des Restes R beeinflußt; beide Rkk. erfolgen mit in der Reihe $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, $p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$, $\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot CN$, o- u. $p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, m- u. $p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ u. 2,5-Dichlorbenzonitril abnehmenden Leichtigkeit; die am Anfang aufgeführten Nitrile reagieren rasch mit $AuCl_3$ u. liefern Verbb., die mit Br unter Bldg. von Polybromderivv. reagieren; die am Ende stehenden reagieren langsam unter Bldg. von Au-Verbb., deren Au durch Br auch bei 100° nicht verdrängt wird. — *Verb. von Propionitril mit $AuCl_3$*, $C_3H_5N + AuCl_3$, orangegelbe Krystalle, F. 85—89° (Zers.), wird durch W. u. Ä. zers. — Darst. der $AuCl_2$-Derivv. der aromat. Nitrile durch Einw. von wasserfreiem $AuCl_3$ auf die fl. oder mit Nitrobenzol angeriebenen Nitrile. Isolierung durch Verd. mit Ä. u. wiederholte Extraktion mit Ä. oder durch Lösen in Nitrobenzol u. Fällen mit Ä. Die Rk. dauert bei $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ u. seinen Derivv. wenige Minuten, bei den übrigen mehrere Stunden. Die Verbb. sind gelb, krystallin. *Cyanphenylgolddichlorid*, aus $C_6H_5 \cdot CN$, F. 168° (Zers.). Wird durch A. u. Aceton rasch, durch Ä., Bzl., Toluol langsam unter Bldg. von $C_6H_5 \cdot CN$ u. AuCl oder Au zers.; ähnlich wirken Red.-Mittel u. Alkylhalogenide. Liefert mit wss. Säuren oder Alkalien $C_6H_5 \cdot CN$ u. Au-Verbb., mit NH_3 $C_6H_5 \cdot CN$ u. Knallgold, mit Pyridin $C_6H_5 \cdot CN$ u. $AuCl_3$-Pyridinverbb. $AuCl_2$ läßt sich nicht durch HgAc-Reste ersetzen; es gelingt auch nicht, Cl mit Hilfe von Ag-Salzen durch andere Anionen zu ersetzen. Therm. Zers. liefert Au, HCl, $C_6H_5 \cdot CN$ u. 2,5-Dichlorbenzonitril. Br wirkt bei 25° nicht ein u. liefert bei 100° Polybromderivv. — *3-Cyan-4-methylphenylgolddichlorid*, F. 147—148° (Zers.), gibt mit Br bei 25° *2-Methyl-5-brombenzonitril. 3-Cyan-6-methylphenylgolddichlorid*, F. 170—171° (Zers.), gibt mit Br bei 25° *4-Methyl-3-brombenzonitril. α-Cyannaphthylgoldchlorid*, F. 161—162° (Zers.). Gibt mit Br bei 25° Polybromderivv. *β-Cyannaphthylgolddichlorid*, F. 127° (Zers.). *3-Cyan-6-bromphenylgolddichlorid*, F. 172° (Zers.). Gibt mit Br bei 100° *3,4-Dibrombenzonitril. Cyanmethylphenylgolddichlorid* (aus o- oder p-Tolunitril? D. Ref.), F. 127—128° (Zers.). *p-Cyanmethylnitrophenylgolddichlorid*, F. 140—142° (Zers.). *3-Nitro-4-methylphenylgolddichlorid*, $C_7H_6O_2N \cdot AuCl_2 + H_2O$, aus o-Nitrotoluol. Gelblich, amorph, wird rasch dunkel. Gibt mit Br *2-Nitro-4-bromtoluol*, F. 44 bis 45°. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2057—60. 1934. Chicago, Univ.) Ostertag.

Wilhelm Steinkopf und **Rolf Hübner**, *Über aromatische Sulfofluoride.* III. (II. vgl. C. **1930**. II. 3546.) Cowie u. Gibson (C. **1934**. II. 1765) haben gezeigt, daß die in der II. Mitt. als „Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure", $C_{13}H_{14}O_4S_2$, beschriebene Verb. 2 H weniger enthält u. mit dem von Shriner u. Mitarbeitern (C. **1930**. II. 1223) dargestellten *Methylendiphenyldisulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, ident. ist. Die neuerdings von Vff. aus *Äthylbenzol-4-sulfofluorid* (I) u. *1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid* (II) u. CH_3MgJ dargestellten Verbb. werden analog formuliert. Auffallend ist, daß solche Verbb. nur aus Sulfofluoriden u. nicht aus Sulfochloriden erhältlich sind. Die Richtigkeit der Formel VII bzw. VIII (II. Mitt.) ist damit auch fraglich geworden. — Mit C_6H_5MgBr reagieren I u. II n. unter Bldg. der entsprechenden Phenylsulfone. — *1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid* (III) lieferte mit C_6H_5MgBr nur IV (R = C_6H_5), dagegen mit CH_3MgJ außer IV (R = CH_3) noch 2 F-haltige Verbb. in sehr geringer Menge, deren Analysen annähernd auf $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ stimmten. Diese Formel ließe sich nach V auflösen, wofür aber noch jeder Beweis fehlt. — II reagiert mit grignardiertem 1,5-Dichlorpentan n. unter Bldg. von VI.



Versuche. *Äthylbenzol-4-sulfofluorid* (I), $C_8H_9O_2FS$. Äthylbenzol langsam in $F \cdot SO_3H$ eingetragen, noch 12 Stdn. gerührt, mit Eis zers., ausgeäthert, mit Soda gewaschen, Ä.-Rückstand mit Dampf dest. usw. $Kp._{14}$ 124—125°, Kp. 238—239°. Liefert mit fl. NH_3 im Druckgefäß das bekannte *Sulfamid*, aus A., F. 109°. — *2-Nitroderiv.*, $C_8H_8O_4NFS$. Durch Einrühren in rauchende HNO_3-konz. H_2SO_4 bei 50°; Öl mit h. W. gewaschen u. in Ä. getrocknet. $Kp._{15}$ 179°. — *Methylendi-[äthylphenyl]-4,4'-disulfon*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_5$. Aus I u. CH_3MgJ in Ä. bei Raumtemp.; mit Dampf dest., Öl mit KJ-Lsg. gewaschen usw. Aus A. Nadeln, F. 131°, l. in h. KOH. — *[p-Äthylphenyl]-phenylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_2S$. Aus I u. C_6H_5MgBr; unverbrauchtes I mit Dampf abgeblasen, Rückstand ausgeäthert, eingeengt u. in Eis gekühlt. Aus A. Nadeln, F. 91,5—92°. — *Methylendi-[1,3-dimethylphenyl]-4,4'-disulfon*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus II u. CH_3MgJ (1 Stde. gekocht). Aus A., F. 155,5—156°. — *Asymm. m-Xylylphenylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_2S$. Aus II u. C_6H_5MgBr. Aus A. Krystalle, F. 87°. — III mit CH_3MgJ in Ä. umgesetzt. Aus der äth. Lsg. Verb. $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$, aus A. Nadeln, F. 135°. In Ä. unl. Teil mit A. ausgekocht; Rückstand war Verb. $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$, aus Aceton krystallin, F. 272°. Aus der eingeengten alkoh. Lsg. *2,4-Di-[methansulfonyl]-1,3-dimethylbenzol* (IV, R = CH_3), $C_{10}H_{14}O_4S_2$, Nadeln, F. 186,5° (vgl. Pollak u. Schadler, Mh. Chem. **39** [1918]. 129). — *2,4-Di-[benzolsulfonyl]-1,3-dimethylbenzol* (IV, R = C_6H_5), $C_{20}H_{18}O_4S_2$. Aus III u. C_6H_5MgBr bei Raumtemp. Aus A., F. 232—233°. — *1,5-Di-[m-xylol-4-sulfonyl]-pentan* (VI), $C_{21}H_{28}O_4S_2$. Darst. bei Raumtemp.; Rohprod. mit Dampf dest., aus dem Rückstand letzte Spuren II im Vakuum entfernt, Öl in Ä. mit Kohle gereinigt. Aus A. sternförmige Krystalle, F. 98°. — *m-Chlorbenzolsulfofluorid*, $C_6H_4O_2FClS$. m-Aminobenzolsulfofluorid in HCl diazotiert, Cu-Pulver eingerührt, mit Dampf dest. $Kp._{22}$ 90°, farblos, eigenartig riechend. — *Nitroderiv.*, $C_6H_3O_4NFClS$. In HNO_3-H_2SO_4 eingetragen, $^3/_4$ Stdn. auf 60° erwärmt usw. Aus A. weiße Krystalle, F. 85°. — *m-Brombenzolsulfofluorid*, $C_6H_4O_2FBrS$. m-Aminoverb. in konz. H_2SO_4 gel., mit W. verd., diazotiert, KBr-Lsg. u. Cu zugegeben usw. $Kp._{23}$ 122°, sonst wie die Cl-Verb. — *Nitroderiv.*, $C_6H_3O_4NFBrS$, aus A., F. 104°. (J. prakt. Chem. [N. F.] **141**. 193—200. 7/11. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Robert Robinson und **R. C. Shah**, *Einige Homologe des Resorcins.* Coyne, Raistrick u. Robinson (C. **1932**. I. 1108.) vermuteten, daß ein phenol. Abbauprod. des Citrinins das *4-Methyl-2-äthylresorcin* sei. Vff. haben diese Verb. synthetisiert, doch konnte eine Entscheidung über die Identität der beiden Prodd. nicht getroffen werden, da der F. des Citrininderiv. sich im Laufe von 2—3 Jahren geändert hatte u. die Mischprobe eine F.-Erniedrigung ergab. Vff. beschreiben sodann die Synthese isomer. Methyläthylresorcine u. stellten zunächst das *Äthyldihydroresorcin* dar, das sich aber zur Herst. des 2-Äthylresorcins nicht eignete. Crabtree u. Robinson (J. chem. Soc. London **113** [1918]. 868) zeigten, daß die Kernmethylierung des Resacetophenons eine Rk. der Alkalimetallderivv. des Ketons selbst ist u. daß sie durch Alkali begünstigt

wird; Vff. stellen nun fest, daß die Methylierung am besten mit KOH u. CH_3J verläuft. Unter diesen Bedingungen ist auch Kernäthylierung des Resacetophenons u. des β-Resorcylaldehyds durchführbar. Da im Falle des β-Resorcylsäuremethylesters neben 2,4-Diäthoxybenzoesäuremethylester reichlich *2-Oxy-4-äthoxy-3-äthylbenzoesäuremethylester* gebildet wird, ist durch Entäthylierung u. Decarboxylierung des letzteren *2-Äthylresorcin* leicht zugänglich. *2-Methyl-4-äthylresorcin* wurde aus Resacetophenon durch Kernmethylierung, Clemmensen-Red. u. Entmethylierung dargestellt. Red. des Resacetophenons, Formylierung u. erneute Red. lieferte *6-Methyl-4-äthylresorcin*; durch Red. pes Orsacetophenons entstand *5-Methyl-4-äthylresorcin*.

Versuche. *2-Äthyldihydroresorcin*, $C_8H_{12}O_2$, durch Cyclisierung von γ-Butyrobuttersäureäthylester 1. mit C_2H_5ONa in A. oder Ä., 2. mit Na, 3. mit $NaNH_2$ in Ä., glänzende Platten aus Bzl., F. 175—177° (Zers.). Bromierung in Chlf. lieferte ein *Dibromid*, $C_8H_{10}O_2Br_2$, Platten aus PAe., F. 75—77°. In Eg. (+ Na-Acetat) *Tribromverb.*, $C_8H_9O_2Br_3$, Platten aus PAe., F. 92—94° (Zers.). Dehydrierung mit Pd-Schwarz gelang nicht. — Kondensation von Glutaconsäureester mit Acetophenon lieferte nur das Autokondensationsprod. des ersteren (F. 95—97°). — *γ-Butyrobuttersäure*, 1. Kondensation von Na-α-Acetoglutarsäureäthylester mit n-Butyrylchlorid u. Hydrolyse des rohen α-Aceto-α-butyroglutarsäureäthylester lieferte Gemisch von γ-Acetobuttersäure u. γ-Butyrobuttersäure (Semicarbazone, F. 180°). Durch Hydrolyse des Semicarbazons u. Veresterung der *Äthylester*, $Kp._2$ 95—100°. 2. C-Butyrylacetessigester (vgl. Bouveault u. Bongert, Bull. Soc. chim. 27 [1902]. 1049), aus Butyrylchlorid u. Na-Acetessigester, mit NH_3 in Ä. zu Butyroessigester gespalten u. diesen mit β-Chlorpropionsäureäthylester (+ $NaOC_2H_5$) zu Butyroglutarsäureäthylester umgesetzt. Kochen des letzteren mit wss. KOH u. Veresterung lieferte obigen Äthylester. — *Resacetophenon*, aus Resorcin u. Eg. (+ $ZnCl_2$), durch Verdünnen der Rk.-Mischung mit konz. HCl-W. (1 : 1) orangegelbe Krystalle, F. 133—140°. — *2-Oxy-4-methoxy-3-methylacetophenon*, aus vorigem mit CH_3J in Methanol (+ KOH), Platten aus A., F. 80—82°. — *6-Methoxy-3-äthyl-o-kresol*, $C_{10}H_{14}O_2$, durch Red. des vorigen mit amalgamiertem Zn-HCl, $Kp._{15}$ 128—131°. *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{17}O_5N$, Prismen aus A., F. 135—137°. — *2-Methyl-4-äthylresorcin*, $C_9H_{12}O_2$, durch Kochen des vorigen mit konz. HBr, flache, glänzende Nadeln aus PAe., F. 88—90°; mit $FeCl_3$ blau. *Dimethyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$, $Kp._{15}$ 115 bis 118°. Oxydation des letzteren mit $KMnO_4$ bei 70—80° lieferte eine Säure vom F. 200 bis 205°. Durch partielle Oxydation mit $KMnO_4$ in KOH-Lsg. 2,6-Dimethoxy-3-äthylbenzoesäure, Prismen aus Bzl., F. 114—120°. — *Äthylierung von Resacetophenon* mit C_2H_5J wie oben lieferte ein Gemisch des *O*-Diäthyläthers u. des *C*-Äthyl-*O*-Äthylderiv., $C_{12}H_{16}O_3$, $Kp._{15}$ 170—180°; mit $FeCl_3$ in A. rötlich-violett. Über das K-Salz *2-Oxy-4-äthoxy-3-äthylacetophenon*, ölig. — *2-Oxy-4-äthoxy-3-äthylbenzaldehyd*, $C_{11}H_{14}O_3$, aus β-Resorcylaldehyd u. C_2H_5J wie oben, aus PAe. F. 58—60°; daneben entstanden *O*-Diäthyl-β-resorcylaldehyd (F. 68—71°) u. ein Gemisch des *O*-Diäthyl- mit dem *C*-Äthyl-*O*-monoäthylderiv. ($Kp._{15}$ 158—162°). — Durch Äthylierung der β-Resorcylsäure *O*-Monoäthyl-β-resorcylsäure (F. 151°), deren Äthylester (F. 53°) u. eine geringe Menge des kernäthylierten Prod. — *β-Resorcylsäuremethylester*, $C_8H_8O_4$, durch Kochen der Säure mit Methanol (+ H_2SO_4), Nadeln aus Methanol-W. oder Chlf. die Krystallösungsm. enthalten, F. (nach Trocknen bei 60—70° im Vakuum) 118—119°. — Äthylierung des vorigen wie oben lieferte *2-Oxy-4-äthoxy-3-äthylbenzoesäuremethylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, Prismen vom F. 52—53°; das *C-Äthylderiv.*, $Kp._{25}$ 187—189° (unrein) u. *2,4-Diäthoxybenzoesäuremethylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, Kuben aus A., F. 51—54°. — *4-Oxy-2-äthoxy-3-äthylbenzoesäure*, $C_{11}H_{14}O_4$, durch Verseifen der Fraktion vom $Kp._{25}$ 187 bis 189° u. Trennen des Gemisches durch Krystallisieren aus Bzl., wollige Nadeln, F. 172 bis 173° (Schäumen); in Bzl. l. *2,4-Diäthoxybenzoesäure*, aus A. F. 96—97°. — *2-Äthylresorcin*, $C_8H_{10}O_2$, durch Kochen der Oxyäthoxyäthylbenzoesäure mit HJ, Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 95—97°; gibt die Fluoresceinrk., alkal. Lsg. des Phthaleins kirschrot, mit alkoh. $FeCl_3$ blau. — *2,4-Dioxy-3-äthylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$, aus dem vorigen mit HCN in Ä. (+ HCl) u. Zers. des Aldiminhydrochlorids mit W., Nadeln aus Bzl., F. 115—118°. Mit alkoh. $FeCl_3$ tiefviolett, tiefrotes *Pyryliumsalz* mit 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon in Eg. (+ HCl). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_6N_4$, braunkarmesine Nadelbüschel aus Eg., F. 295° (Zers.). — *4-Methyl-2-äthylresorcin*, $C_9H_{12}O_2$, aus dem vorigen durch Kochen mit amalgamiertem Zn-HCl (+ A.), durch Sublimation flache Nadeln, F. 98—99°. — *2,4-Dioxy-5-äthylbenzaldehyd*, aus 4-Äthylresorcin u. HCN wie oben, Nadeln aus verd. A., F. 130—131°; mit alkoh. $FeCl_3$ tiefviolett, *Pyryliumsalz* wie oben. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, lange Nadeln, die bald in hämatitfarbene

Prismen übergehen, F. 279° (Zers.). — *6-Methyl-4-äthylresorcin*, durch Red. des vorigen wie oben, $Kp._{20}$ 150—155°, F. 60—63°; mit $FeCl_3$ blauviolett. — *5-Methyl-4-äthylresorcin*, durch Red. von Orsacetophenon wie oben, aus 1%ig. HCl glänzende flache Nadeln, F. 75—80°. Krystallisiert aus W. mit 1,5 u. hält über P_2O_5 bei Raumtemp. 0,25 Mol H_2O zurück; mit $FeCl_3$ blau. (J. chem. Soc. London **1934**. 1491—98. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Laboratory.) Schicke.

Arthur K. Mills, *Der Mechanismus der Deaminierung von Aminoalkoholen. I. Aminoalkohole aus Phenyl-α-amino-β-phenyläthylketon.* Mc Kenzie, Mills u. Myles (C. **1929**. II. 1529. **1930**. I. 3549) haben gefunden, daß die Deaminierung von Aminoalkoholen I mit Ar = p-$C_6H_4 \cdot CH_3$, p-$C_6H_4 \cdot OCH_3$ u. α-$C_{10}H_7$ überwiegend unter Wanderung des mit * bezeichneten C_6H_5-Rests erfolgt; eine Wanderung des schwereren Radikals tritt nur in untergeordnetem Maße auf. Im Gegensatz dazu haben andere Autoren bei der Dehydratation von Glykolen u. Pinakonen u. bei der Deaminierung von Aminoalkoholen II überwiegende Wanderung der schwereren Gruppe festgestellt. Um die Faktoren, die die Wanderung beeinflussen, zu ermitteln, untersucht Vf. das Verh. einiger Alkohole III, in denen das wandernde Radikal an ein mit $C_6H_5 \cdot CH_2$ verbundenes sek. C-Atom treten muß. Da $C_6H_5 \cdot CH_2$ eine sehr geringe Sättigungskapazität besitzt, muß die chem. Natur der Alkohole III denen vom Typ II sehr nahestehen. Bei der Einw. von HNO_2 auf die Verbb. III (Ar = $C_6H_5 \cdot CH_2$, p-$CH_3 \cdot C_6H_4$, α-$C_{10}H_7$) erfolgt wie bei den Verbb. I Wanderung der C_6H_5-Gruppe; man erhält Benzyl-, p-Tolyl- u. α-Naphthyl-α,β-diphenyläthylketon (vgl. auch Tiffeneau u. Lévy, C. **1932**. I. 3280); bei der Deaminierung von Aminoalkoholen ist also die Wanderung von C_6H_5 als n. Rk. anzusehen; die Dehydratation von Glykolen ist damit nicht zu vergleichen. Es erscheint nicht zulässig, den aromat. Radikalen ein charakterist. „Wanderungsvermögen" zuzuschreiben u. den Mechanismus bestimmter Rkk. aus solchen Werten abzuleiten.

I $^{*C_6H_5}_{Ar}\!>\!C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ II $^{C_6H_5}_{Ar}\!>\!C(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$

III $^{C_6H_5}_{Ar}\!>\!C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Versuche. Die Darst. von *Isonitrosophenyl-β-phenyläthylketon* nach Schneidewind (1888) wird durch Verwendung von Methanol als Lösungsm. verbessert. Durch Red. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl in Ggw. von etwas Sn *Phenyl-α-amino-β-phenyläthylketonhydrochlorid*, $C_{15}H_{15}ON$ + HCl (IV), Nadeln aus 90%ig. A., F. 228—229° (Zers.). — *β-Amino-α,β-dibenzyl-α-phenyläthylalkohol*, $C_{22}H_{23}ON$ (III, Ar = $C_6H_5 \cdot CH_2$), aus IV u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$. Prismen aus verd. A., F. 96—97°. $C_{22}H_{23}ON$ + HCl, Nadeln aus absol. A., F. 251—252° (Zers.). Der Aminoalkohol gibt mit $NaNO_2$ u. verd. Essigsäure *Benzyl-α,β-diphenyläthylketon*, Nadeln aus A., F. 74—74,5°. — *β-Amino-α,γ-diphenyl-α,p-tolylpropylalkohol*, $C_{22}H_{23}ON$ (III, R = p-$C_6H_4 \cdot CH_3$), aus IV u. p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$. Nadeln aus A., F. 134—135°. $C_{22}H_{23}ON$ + HCl, Nadeln aus A., F. 218—219° (Zers.). Der Aminoalkohol liefert mit $NaNO_2$ u. Essigsäure *p-Tolyl-α,β-diphenyläthylketon*, Nadeln aus verd. A., F. 89—90°. — *β-Amino-α,γ-diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-propylalkohol*, $C_{25}H_{23}ON$ (III, R = α-$C_{10}H_7$), aus IV u. α-$C_{10}H_7 \cdot MgBr$. Prismen aus absol. A., F. 165—166°. HCl-Salz, Prismen aus A., F. 229—230° (Zers.). *α-Naphthyl-α,β-diphenyläthylketon*, $C_{25}H_{20}O$, aus dem vorigen mit $NaNO_2$ u. Essigsäure oder aus α-Naphthylbenzylketon durch Kochen mit $NaOC_2H_5$-Lsg. u. Behandeln der Na-Verb. mit $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Krystalle aus PAe., F. 68—69°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1565—68. Heidelberg u. Aberdeen, Univv.) Ostertag.

Arthur K. Mills und **James Grigor**, *Der Mechanismus der Deaminierung von Aminoalkoholen. II. Aminoalkohole aus α-Aminopropiophenonhydrochlorid.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wird auf Aminoalkohole I ausgedehnt, die aus α-Aminopropiophenon u. R·MgX-Verbb. dargestellt wurden. Bei diesen tritt das wandernde Radikal an ein mit CH_3 verbundenes sek. C-Atom. Bei R = $C_{10}H_7$ erhält man durch Deaminierung α-Phenäthyl-α-naphthylketon, also wandert auch hier die C_6H_5-Gruppe. Dasselbe wurde inzwischen von Tiffeneau u. Lévy (C. **1932**. I. 3280) bei den Verbb. mit R = p-$C_6H_4 \cdot CH_3$ u. $C_6H_4 \cdot OCH_3$ festgestellt. Man kann demnach annehmen, daß bei der Deaminierung die Wanderung von C_6H_5 bevorzugt wird; entweder hat die Deaminierung einen anderen Rk.-Verlauf als die Semipinakolinumlagerung, oder die Wanderungsneigung der aromat. Radikale wird durch die Ggw. des NH_2 verändert. — Die von Migita (C. **1929**. I. 1218) gegebene elektronen-

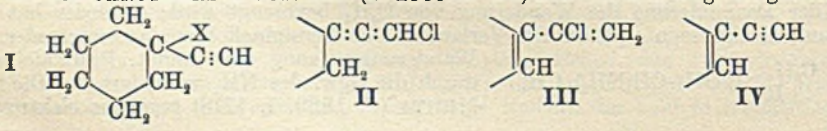
I $^{C_6H_5}_{R}\!>\!C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$

theoret. Erklärung der semipinakolinen Deaminierung von Aminoalkoholen basiert auf unrichtigen Annahmen; insbesondere haben sich bisher noch keinerlei Anzeichen für das intermediäre Auftreten von Glykolen ergeben. — Bei der Deaminierung von β-Amino-α-phenyl-α-methyl- u. α-benzylpropylalkohol wandert vorzugsweise die C_6H_5-Gruppe; dies stimmt mit den von Tiffeneau u. Lévy bei der Dehydratation von Glykolen u. Pinakonen gefundenen Resultaten überein.

Versuche. *α-Aminopropiophenon*, durch Red. von *Isonitrosopropiophenon* (F. 113—114°) mit H_2 u. Pd-Kohle in alkoh. HCl. HCl-Salz, Krystalle aus A.-Ä. — *β-Amino-α-phenyl-α-[naphthyl-(1)]-propylalkohol*, $C_{19}H_{19}ON$, aus Aminopropiophenonhydrochlorid u. α-$C_{10}H_7$·MgBr. Nadeln aus A., F. 160°. — *α-Phenäthyl-α-naphthylketon*, $C_{19}H_{16}O$, aus dem vorigen u. $NaNO_2$ in verd. Essigsäure oder aus der Na-Verb. des Benzyl-α-naphthylketons u. CH_3J in absol. A. Prismen aus PAe., F. 49,5—50,5°. *Oxim*, F. 160,5—161,5°. — *β-Amino-α-phenyl-α-benzylpropylalkohol*, $C_{16}H_{19}ON$, aus Aminopropiophenonhydrochlorid u. C_6H_5·CH_2·MgCl. Prismen aus verd. A., F. 69,5°. HCl-Salz, Prismen aus Bzl. + etwas A., F. 235—236°. Gibt mit $NaNO_2$ u. Essigsäure *α-Phenäthylbenzylketon*, Kp.$_{12-13}$ 175°; *Oxim*, F. 83—84°. — *β-Amino-α-phenyl-α-methylpropylalkohol*, aus Aminopropiophenonhydrochlorid u. CH_3·MgJ. Nadeln aus Lg. + etwas A., F. 82—83°. $C_{10}H_{15}ON$ + HCl, Tafeln, aus Bzl. + etwas A., F. 244°. Gibt mit $NaNO_2$ u. Essigsäure *Methyl-α-phenäthylketon* (auch aus Methylbenzylketon, $NaOC_2H_5$ u. CH_3J), Kp.$_{12-13}$ 94—96°; *Semicarbazon*, F. 172—173°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1568—70. Aberdeen, Univ.) Ostertag.

W. J. Croxall, F. J. Sowa und **J. A. Nieuwland**, *Organische Reaktionen mit Borfluorid.* VII. *Die Umlagerung von Isopropylsalicylat und die Kondensation von Propylen mit Salicylsäure.* (VI. vgl. C. **1934**. I. 1303.) Bei der Einw. von Propylen auf Salicylsäure in Ggw. von BF_3 erfolgt eine Reihe von Anlagerungen u. darauffolgenden Umlagerungen; es entsteht zunächst Isopropylsalicylat, das sich zu einer kernalkylierten Säure umlagert, diese bildet wieder einen Isopropylester usw. Außer Isopropylsalicylat wurden isoliert: 2-Oxy-3-isopropylbenzoesäure u. deren Isopropylester, 2-Oxy-3,5-diisopropylbenzoesäure u. deren Isopropylester u. eine Spur 2-Oxy-5-isopropylbenzoesäureisopropylester. Das Endprod. der Rk. ist 2-Oxy-3,5-diisopropylbenzoesäureisopropylester. Die Struktur der Verbb. wurde durch Überführung in die entsprechenden Phenole bewiesen. — Bei der Umlagerung von Isopropylsalicylat durch BF_3 wurde die entstehende 2-Oxy-3-isopropylbenzoesäure nicht isoliert, aber durch Überführung in 2-Isopropylphenol charakterisiert. — Es ist bemerkenswert, daß weder bei der Kondensation von Salicylsäure mit Propylen, noch bei der Umlagerung von Isopropylsalicylat Alkyloxyderivv. auftreten. Offenbar bildet BF_3 mit CO_2H- oder CO_2R-Gruppen leichter Koordinationsverbb. als mit dem phenol. OH. — Ausführung der Kondensationsrk. durch mehrtägiges Einleiten von Propylen in eine mit BF_3 versetzte Suspension von Salicylsäure in Heptan bei 8—10 cm Hg-Druck. *Isopropylsalicylat*, Kp.$_{18}$ 120—122°, D.^{25} 1,0101, n_D^{25} = 1,5003. *2-Oxy-3-isopropylbenzoesäure*, F. 72°. *Isopropylester*, Kp.$_{18}$ 147—149°, D.^{25} 0,9988, n_D^{25} = 1,5006. *2-Oxy-3,5-diisopropylbenzoesäure*, F. 115,2°. *Isopropylester*, Kp.$_{18}$ 163—165°, D.^{25} 1,0296, n_D^{25} = 1,5124. Die Säure gibt bei der Zers. *2,4-Diisopropylphenol*, Kp. 248°, D.^{25} 0,9522, n_D^{25} = 1,5124. — Umlagerung von Isopropylsalicylat durch Kochen mit BF_3. Die entstehenden Säuren sind ein Gemisch u. liefern bei der Zers. 2-Isopropylphenol u. etwas 4-Isopropylphenol. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2054—56. 1934. Notre Dame [Indiana], Univ.) Ostertag.

Charles D. Hurd und **Ralph N. Jones**, *Versuche mit Äthinylcyclohexanol und verwandten Verbindungen.* Vff. haben untersucht, ob das durch Einw. von $SOCl_2$ oder PCl_5 auf *1-Äthinylcyclohexanol-(1)* (I, X = OH) die Konst.-Formel I (X = Cl), II oder III besitzt. I (X = Cl) ließ sich ausschließen, denn das Prod. zeigte keine Acetylenrkk., u. das Cl-Atom war nicht reaktionsfähig. Das Prod. wurde ozonisiert, u. zwar unter Vermeidung eines Ozonüberschusses, um die Oxydation von etwa gebildetem Cyclohexanon zu Adipinsäure zu verhüten. Da trotzdem kein Cyclohexanon gefunden wurde, war auch II auszuschließen u. nur III in Betracht zu ziehen. Tatsächlich war das Prod. mit der von Carothers u. Coffman (C. **1933**. I. 403) auf anderem Wege dargestellten



u. als „2-Chlor-3,4-tetramethylenbutadien-(1,3)" beschriebenen Verb. **III** ident. **IV** ist wahrscheinlich ein Zwischenprod. bei der Bldg. von **III** aus **I** (X = OH). — Im *1-Äthylcyclohexanol-(1)* ließ sich das OH n. durch Cl ersetzen; dieses Chlorid reagierte leicht mit alkoh. KOH. *1-Phenylcyclohexanol-(1)* reagierte träge mit PCl_5, aber das gebildete Chlorid war hydrolysierbar. Die Verbb. $[CH_2]_5>C(OH)\cdot C\equiv C\cdot X$ mit X = Cl, Br oder C_6H_5 wurden durch $SOCl_2$ oder PCl_5 mehr dehydratisiert als chloriert.

Versuche. *1-Äthinylcyclohexanol-(1)* (I, X = OH). Nach Rupe u. Mitarbeitern (C. **1928**. I. 2811), aber das C_2H_2 nicht unter Druck eingeleitet, sondern so lange, bis das Rühren schwierig wurde, dann im Eisschrank stehen gelassen. — *1-[α-Chlorvinyl]-cyclohexen-(1)* (III), $C_8H_{11}Cl$. 0,9 Mol. des vorigen u. 1 Mol. Pyridin gerührt, bei 50—60° 1 Mol. $SOCl_2$ eingetropft, noch 3 Stdn. auf dieser Temp. gehalten, filtriert, mit Ä. nachgespült, Filtrat mit W. gewaschen usw. Fraktionen 64—85° (21 mm) waren nach ihrem Cl-Geh. Gemische von **III** mit *1-Äthinylcyclohexen-(1)* (IV). Das reine **III** zeigte $Kp._{21}$ 89 bis 92°, n_D^{20} = 1,5230. Additionsprod. mit α-Naphthochinon, F. 185—187° (vgl. l. c.). Das Cl ist sehr fest gebunden. — Mit 48%ig. HBr u. konz. H_2SO_4 lieferte **I** (X = OH) ein Prod. von $Kp._{30}$ 49—50°, $D.^{20}_4$ 0,980, nach den Analysen ein Gemisch von **IV** u. *1-[α-Bromvinyl]-cyclohexen-(1)*. — *1-Äthyl-1-chlorcyclohexan*, $C_8H_{15}Cl$. $SOCl_2$ in gerührtes Gemisch von 1-Äthylcyclohexanol-(1) u. Pyridin getropft, ½ Stde. gekocht, mit verd. Alkali u. W. gewaschen usw. $Kp._{50}$ 90—93°. Lieferte mit sd. alkoh. KOH einen ungesätt. KW-stoff, Kp. 135—139°, vermutlich Äthylcyclohexen. — *1-[Phenyläthinyl]-cyclohexanol-(1)*, $C_{14}H_{16}O$. Darst. vgl. C. **1931**. I. 2749. — *1-[Phenyläthinyl]-cyclohexen-(1)*, $C_{14}H_{14}$. Voriges in absol. Ä. mit PCl_5 12 Stdn. stehen gelassen, Prod. von $Kp._{16}$ 167—170° (2,8% Cl enthaltend) mit alkoh. KOH gekocht; jetzt Cl-frei, aber schwach O-haltig. Addierte nur 1,3 Mol. Br. — 1-[Chloräthinyl]-cyclohexanol-(1) (vgl. Straus u. Mitarbeiter, C. **1930**. II. 1356) lieferte mit $SOCl_2$ u. Pyridin ein Prod. von $Kp._{40}$ 105—110°, Gemisch von *1-[Chloräthinyl]-cyclohexen-(1)* u. *1-[Dichlorvinyl]-cyclohexen-(1)*. — Ebenso aus 1-[Bromäthinyl]-cyclohexanol-(1) (l. c.) ein Gemisch von *1-[Bromäthinyl]-cyclohexen-(1)* u. *1-[Chlorbromvinyl]-cyclohexen-(1)*. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1924—26. 1934. Evanston [Ill.], Univ.) Lindenbaum.

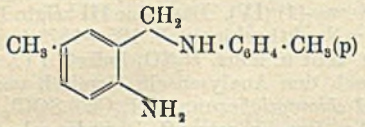
Abner Eisner und **E. C. Wagner**, *Kondensationen von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in Säure enthaltenden Medien.* I. *p-Toluidin.* Vff. haben die Kondensation von p-Toluidin u. CH_2O in k. verd. HCl untersucht. Die isolierten Rk.-Prodd. waren 3 Basen von F.F. 140° (I), 135° (II) u. 162,5° (III), ein mit W.-Dampf flüchtiges Gemisch, bestehend aus p-Toluidin, Methyl- u. Dimethyl-p-toluidin, u. die üblichen Harze. II war ident. mit der zuerst von Tröger (1886), dann von anderen Forschern u. schließlich von Lepetit, Maffei u. Maimeri (C. **1928**. I. 1172) beschriebenen Base $C_{17}H_{18}N_2$ (F. 134° bzw. 137—138°); I u. III waren ident. mit den l. c. beschriebenen Basen von F. 140° (angeblich $C_{17}H_{16}ON_2$) u. 158° ($C_{16}H_{16}N_2$). Die Konst. von III konnte völlig geklärt werden; für I u. II wurden wahrscheinliche Konst.-Formeln abgeleitet (vgl. unten).

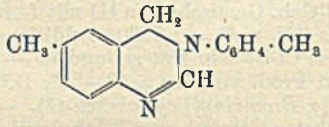
Versuche. Beispiel einer Kondensation: 88 g p-Toluidin in 300 ccm 3,3-n. HCl mit 75 ccm 37%ig. Formalin (1,1 Mol.) versetzt u. die im Verlauf mehrerer Wochen gebildeten Ndd. nacheinander isoliert, nämlich 16,8 g hellblaues Hydrochlorid von I, 6 g weißes Hydrochlorid von II u. 21,7 g rotes Gemisch der Hydrochloride von II u. III. Danach tief rote Fl. alkalisiert u. mit Dampf dest., Öl ausgeäthert u. dest.; erhalten 6,6 g, bestehend aus ca. 30% p-Toluidin, 45% Methyl- u. 25% Dimethyl-p-toluidin. Aus dem nicht flüchtigen Rückstand wurden durch Ausäthern u. Dest. hauptsächlich weitere Mengen von III isoliert. — *Base* I, $C_{24}H_{27}ON_3$. Obiges Salz mit k. W. oder A. gewaschen, aus A. umkrystallisiert (F. 246°), in h. A. gel., alkoh. KOH u. W. zugegeben. Aus Lg. farblose Nadeln, F. (korr.) 139—140°. In absol. Ä. mit HCl-Gas das *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{28}ON_3Cl$, F. 246°. *Pikrat*, aus A., F. (korr.) 203°. Red. von I mit Zn-Staub u. h. verd. H_2SO_4 gab p-Toluidin u. Methyl-p-toluidin; stärkere Red. mit Sn, h. HCl u. A. gab p-Toluidin u. asymm. m-Xylidin. — *Base* II (Trögersche Base), $C_{17}H_{18}N_2$. Aus obigem weißen Salz u. hauptsächlich aus dem roten Salzgemisch; dieses in h. W. gel. (Kohle), Filtrat langsam mit Alkali gefällt, Nd. in h. Lg. gel.; beim Erkalten Ausfall von III, aus dem eingeengten Filtrat II. Aus Lg. oder verd. A. farblose Nadeln, F. (korr.) 135°. *Hydrochlorid*, F. 215°. *Pikrat*, aus A., F. (korr.) 172,6°. *Dinitrosamin*, $C_{17}H_{16}O_2N_4$, dargestellt in verd. HCl, aus A., F. (korr.) 253°. Red. von II mit Zn-Staub u. h. verd. H_2SO_4 gab kein mit W.-Dampf flüchtiges Amin. — *Base* III, $C_{16}H_{16}N_2$, aus Lg. oder A. Platten, F. (korr.) 162,5°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{18}N_2Cl_2$, F. ca. 212° (Zers.). *Pikrat*, aus A., F. (korr.) 210°. Red. von III mit Sn u. HCl gab p-Toluidin u. asymm.

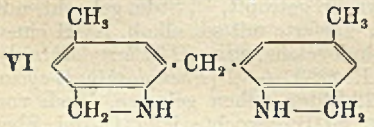
m-Xylidin. — Die als Nebenrk. auftretende Methylierung des p-Toluidins durch CH_2O wurde etwas näher untersucht. Bei schrittweiser Erhöhung des molaren Verhältnisses CH_2O : p-Toluidin von 1 : 1 auf 5 : 1 nahm die Gesamtmethylierung des p-Toluidins nicht stark zu, von ca. 3 auf 9%, aber von dem Verhältnis 2 : 1 aufwärts bestand das mit W.-Dampf flüchtige Öl vollständig aus Dimethyl-p-toluidin. Offenbar wird Methyl-p-toluidin leichter weiter methyliert, als wie es sich mit CH_2O kondensiert. Die Methylierung durch CH_2O in Abwesenheit eines Red.-Mittels beruht auf der Rk.:

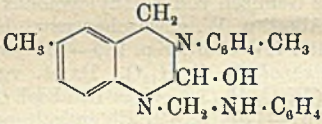
$$H \cdot CHO + H_2O = H \cdot CO_2H + H_2 .$$

Die $H \cdot CO_2H$ ist, wie unten gezeigt, bei der Bldg. von III beteiligt u. wurde auch in dem Rk.-Gemisch nachgewiesen. Daß die primären Kondensationsprodd. des CH_2O mit aromat. Aminen durch nascierenden H zu methylierten Aminen reduziert werden, ist bereits gezeigt worden (C. **1933**. I. 2675 u. früher).

IV 

V 

VI 

VII 

Strukturen. 1. Base III. Diese soll nach Maffei (C. **1929**. I. 1829 u. früher) das von v. Walther u. Bamberg (J. prakt. Chem. [2] **73** [1906]. 209) beschriebene *3-p-Tolyl-6-methyl-3,4-dihydrochinazolin* (V) sein. Vf. hat die Richtigkeit dieser Vermutung wie folgt bewiesen: *o-Amino-m-xylyl-p-toluidin* (IV), $C_{15}H_{18}N_2$, wurde nach D. R. P. 105797 durch 50-std. Rühren von Methylen-p-toluidin, p-Toluidin u. dessen Hydrochlorid mit Nitrobenzol bei 20° dargestellt; F. (korr.) 88°. Seine Struktur wurde durch reduktive Spaltung in p-Toluidin u. asymm. m-Xylidin bestätigt. Das aus IV u. 90%ig. $H \cdot CO_2H$ nach obigen Autoren dargestellte V war mit III ident. — *3-p-Tolyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin*, $C_{16}H_{18}N_2$. a) Aus Base III mit Na u. A. nach obigen Autoren. b) Synthet. aus IV, 37%ig. Formalin u. KOH in A. bei Raumtemp. Aus A. hellgelbe Schuppen, F. 141°. Durch diese Synthese wird Formel V für Base III nochmals bestätigt. — 2. Base II. Ihre Beständigkeit gegen reduzierende Agentien läßt auf ein Diphenylmethanderiv. schließen. Vff. schlagen Formel VI eines *3,3'-Methylenbis-[5-methylanhydro-2-aminobenzylalkohols]* vor, welche mit den Eigg. der Base (Bldg. eines Dinitrosamins) gut übereinstimmt. — 3. Base I. Diese enthält 3 Moll. p-Toluidin u. 3 weitere C-Atome. Ein N ist basischer als die beiden anderen (Monohydrochlorid). Die Bldg. von p-Toluidin u. dessen Methylderiv. bei mäßiger Red. läßt auf die Gruppe $>N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ schließen, u. die Bldg. von p-Toluidin u. asymm. m-Xylidin bei stärkerer Red. (wie bei Base III) weist auf die Chinazolinstruktur hin. Vff. schlagen daher Formel VII eines *1-[p-Toluidinomethyl]-2-oxy-3-p-tolyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolins* vor; die beiden ringständigen N-Atome sind, weil mit CH(OH) verbunden, weniger bas. Die Bldg. von VII erfolgt wahrscheinlich so, daß zuerst je 1 Mol. IV u. p-Toluidin durch CH_2O unter Diiminkondensation verbunden werden; dann erfolgt Ringschluß durch $H \cdot CO_2H$, welche als Aldehyd reagiert. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1938—43. 1934.) Lindenbaum.

E. C. Wagner, *Kondensationen von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in Säure enthaltenden Medien. II. Bildung einiger Diarylmethanbasen.* (I. vgl. vorst. Ref.) v. Braun (Ber. dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 2145) hat durch Erhitzen einiger Alkylaniline u. Alkyltoluidine mit ca. 0,5 Mol. CH_2O in wss. saurer Lsg. Diaminodiarylmethane dargestellt. Vf. hat dieses Verf. auf n-Propyl-, n-Butyl- u. Isoamylanilin, ferner auf Anilin, o- u. m-Toluidin ausgedehnt. Bei den Rkk. bildeten sich nebenher die gewohnten höheren Kondensationsprodd., welche in einigen Fällen beständige u. destillierbare Basen waren, aber noch nicht weiter untersucht wurden. Die schon bekannte Diarylmethanbase aus p-Toluidin konnte nach diesem Verf. nicht erhalten werden; sie wurde vom o-Amino-m-xylyl-p-toluidin (vgl. vorst. Ref.) aus dargestellt. Der Mißerfolg beim p-Toluidin ist wohl auf die Notwendigkeit von 2 o-Kuppelungen (in Bezug auf NH_2) anstatt der üblichen p-Kuppelungen bei der „Umlagerung" zurückzuführen u. ist daher auch bei anderen p-substituierten Aminen zu erwarten.

Versuche. Allgemeines Verf.: Gemisch von 1 Mol. Amin, etwas weniger als 0,5 Mol. 37%ig. Formalin u. 1,1—2,5 Moll. 6-n. HCl 12—29 Stdn. auf W.-Bad erhitzt oder gekocht, mit NaOH alkalisiert, unverändertes Amin mit W.-Dampf entfernt. Rückstand im Falle der Alkylaniline im Vakuum fraktioniert, wobei 2 Hauptfraktionen, die niedere unter 9—10, die höhere unter ca. 1 mm, erhalten wurden. Erstere lieferte durch nochmalige Dest. die reinen Diarylmethanbasen; letztere (Kp.$_1$ um 300° oder etwas höher) bestand aus viscosen Ölen, welche meist amorph erstarrten u. noch Gemische waren. Mit Anilin wurden nur 41% an Diphenylmethanbase erhalten; daher ist das von Rivier u. Farine (C. **1929**. II. 2675) beschriebene Verf. vorzuziehen. Dagegen gaben o- u. m-Toluidin gute Ausbeuten; diese Diarylmethanbasen sind fest. — Alle Kpp. u. F.F. sind korr. — *4,4'-Di-[methylamino]-diphenylmethan*, $C_{15}H_{18}N_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3)_2$, Kp.$_9$ 261—262°. In Pyridin mit $CH_3 \cdot COCl$ das *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus Lg.-Bzl., F. 121°. — *4,4'-Di-[äthylamino]-diphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, Kp.$_9$ 265—267°. — *4,4'-Di-[n-propylamino]-diphenylmethan*, $C_{19}H_{26}N_2$, Kp.$_9$ 275—276°. *Dinitrosoderiv.*, $C_{19}H_{24}O_2N_4$, aus A.-Lg., F. 49,5°. — *4,4'-Di-[n-butylamino]-diphenylmethan*, $C_{21}H_{30}N_2$, Kp.$_9$ 292°, F. 41—42°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{35}H_{38}O_2N_2$, aus A., F. 95°. — *4,4'-Di-[isoamylamino]-diphenylmethan*, $C_{23}H_{34}N_2$, Kp.$_9$ 301—303°. — *4,4'-Diaminodiphenylmethan*, $C_{13}H_{14}N_2$, Kp.$_9$ 249°, F. 93°. *Dipikrat*, aus verd. A., bei 225° schwarz. Mit überschüssigem Acetanhydrid das *Tetraacetylderiv.*, $C_{21}H_{22}O_4N_2$, aus A.-Bzl., F. 170 bis 171°. Mit Eg. das *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, aus verd. A., F. 233,8°. — *4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus A., F. 158°. *Dipikrat*, F. 192—193°. *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus verd. A., F. 224°. *Tetraacetylderiv.*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, aus verd. A., F. 119°. In Pyridin mit $C_6H_5 \cdot COCl$ das *Dibenzoylderiv.*, $C_{29}H_{26}O_2N_2$, aus A., F. 214,5°. — *4,4'-Diamino-2,2'-dimethyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{18}N_2$, über das Hydrochlorid isoliert, aus W.-wenig A., F. 123°, glatt diazotierbar; Diazolsg. kuppelt stark mit β-Naphthol. *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{20}N_2Cl_2 + H_2O$, aus W. + konz. HCl, F. 258° (Zers.). *Dipikrat*, aus W., F. 216,5° (Zers.). *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus A., F. 228°. — *2,2'-Diamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{18}N_2$. 1 Teil o-Amino-m-xylyl-p-toluidin mit je 2 Teilen p-Toluidin u. dessen Hydrochlorid 9—15 Stdn. auf 120—130° erhitzt, mit Dampf dest., Rückstand mit w. verd. HCl ausgezogen, dabei Teer mittels Kohle entfernt, Filtrat langsam mit NaOH neutralisiert, dabei gebildete Harze mit Kohle entfernt. Aus Lg., F. 96°, glatt diazotierbar; Diazolsg. kuppelt stark mit β-Naphthol. *Pikrat*, aus verd. A. goldgelbe Nädelchen, F. 198,7° (Zers.). *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus verd. A., F. 226,5°. *Tetraacetylderiv.*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, aus verd. A., F. 152°. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1944—46. 1934. Philadelphia [Pa.], Univ.) Lindenbaum.

Edmond Connerade, *Chlorierung der Seitenketten des p-Dimethylbenzophenons. II. Tetrachlordimethyl-4,4'-benzophenon.* (I. vgl. C. **1933**. II. 2388.) Dimethylbenzophenon nimmt bei 140° 4 Chloratome auf. Aus dem Gemisch der Chlorierungsprodd. isolierte Vf.: 1. Ein kernsubstituiertes Prod. vom F. 109,5°; 2. Tetrachlordimethyl-4,4'-benzophenon (I); 3. eine Pentachlorverb. Die Konst. von I ergab sich aus seiner Verseifung zum entsprechenden Dialdehyd. — Vf. versuchte die Darst. von Dibenzhydrylbenzophenon, die jedoch auf keinem der unten angegebenen Wege gelang. — *Einw. von Phenyllithium* auf I gab neben Dipenyl hochmolekulare, intensiv gefärbte Verbb., deren Färbung sich mit wachsendem Mol.-Gew. vertieft. Die Mol.-Geww. wurden zu 982, 1115 u. 2762 bestimmt. Der Färbung nach zu urteilen, muß es sich um Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen handeln, deren CO-Gruppen, nach den Analysendaten zu urteilen, intakt geblieben sind. Vf. nimmt folgenden Rk.-Verlauf an:

$$4\,C_6H_5Li + Cl_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2\ (I) \longrightarrow$$
$$2\,C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 4\,LiCl + \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH \langle$$

Die entstandenen tiefgefärbten Verbb. dürften demnach folgende Konst. haben: $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}(=CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH{=})_x = CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, x = 3 (982), x = 4 (1115), x = 11 (2762). Die aldehyd. Endgruppen dürften sich durch Verseifung von noch teilweise chlorierten Verbb. gebildet haben. — *Einw. von $AlCl_3$* in Bzl. auf I lieferte neben Dibenzylbenzophenon, durch Oxydation zum Dibenzoylbenzophenon bewiesen, eine 2. Verb. vom doppelten Mol.-Gew., deren Oxydation neben Dibenzoylbenzophenon eine in Essigsäure ll. Verb. lieferte, die mehrere OH-Gruppen enthalten muß. Die Einw. von $AlCl_3$ ersetzt nur je ein Cl durch Phenyl, das andere Cl wird als HCl abgespalten, wobei der Wasserstoff aus Dehydrierungsprozessen stammt. Es entsteht das Diradikal $C_6H_5 \cdot \overline{CH} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot \overline{CH} \cdot C_6H_5$, das entweder zu Dibenzylbenzophenon hydriert wird oder sich durch Ringschluß di-

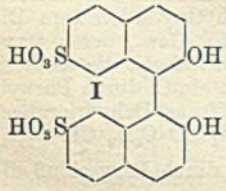
merisiert. Vf. schließt das aus der Mol.-Gew.-Best., denn kettenförmige Vereinigung würde zu hochpolymeren Körpern führen. Oxydation ersetzt die Methanwasserstoffatome des Dimeren durch OH. Aus den Rückständen des Rk.-Gemisches ließ sich eine Verb. isolieren, die vielleicht das Triphenyldimethylbenzophenon darstellt. — *Einw. von Phenylmagnesiumbromid* auf I ergab eine tiefgefärbte äth. Lsg., aus der W. eine Fl. fällte, die sich sofort in eine unl. M. umwandelte. Ä. extrahiert daraus unter Entfärbung desselben einen gelben, eine grün fluorescierende Lsg. ergebenden Körper (Mol.-Gew. 835), dessen hoher Wasserstoffgeh. gegen eine aromat. Struktur spricht. Er dürfte durch Dehydrierung von Ä. u. Polymerisation des Dehydrierungsprod. entstanden sein. Die verbleibende unl. Verb. konnte nicht gereinigt werden. Ihre Entstehung erklärt sich aus der primären Bldg. eines Carbinols aus $C_6H_5 \cdot MgBr$ u. der CO-Gruppe, dessen OH mit den H-Atomen der p-ständigen, durch Phenyl substituierten CH-Gruppen reagiert. Das durch W.-Abspaltung entstehende Radikal polymerisiert sich sehr leicht.

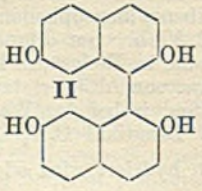
Versuche. *Tetrachlordimethylbenzophenon-4,4'*, $C_{15}H_{10}OCl_4$ (I): Aus Dimethylbenzophenon u. Cl_2 bei 140°. Die fl., sehr lichtempfindliche Verb. verfestigte sich während mehrerer Wintermonate zu einer teigigen, krystallinen M. — *Tetrachlorverb. vom F. 109,5°*: Entsteht bei der Darst. von I u. wird von ihm durch Krystallisation aus der Cyclohexanlsg. der Rk.-Prodd. getrennt. — *Darst. des Phenyllithiums* vgl. Original. — *Verb.* $C_{71}H_{50}O_7$. Mol.-Gew.-Best.: 982: Aus I u. Phenyllithium. Aus Ä. Prismen, in Ä. u. Bzl. mit goldgelber Fluorescenz l. F. 190—195°. Zers. bei 219°. *Phenylhydrazon*: F. 215—220°. Zers. bei 238°. — *Verb.* $C_{86}H_{60}O_8$. Mol.-Gew.-Best.: 1115. Aus der Bzl.-Lsg. der Rk.-Prodd. von I mit Phenyllithium. Orangefarbene Lsg. mit goldgelber Fluorescenz. — *Verb. vom Mol.-Gew. 2762*: Aus der Bzl.-Lsg. durch Ä. — Außerdem fällt Ä. eine Verb., die mit Bzl. eine orangefarbene Lsg. von grüner Fluorescenz ergibt. — *Dibenzylbenzophenon* $C_{27}H_{22}O$: Halbfl., ll. in allen Lösungsmm. Aus I mit $AlCl_3$ in Bzl. — *Dibenzoylbenzophenon* $C_{27}H_{18}O_3$: Aus dem vorigen mit CrO_3. Monokline Nadeln, F. 227°. — *Bisdibenzylbenzophenon*, $C_{54}H_{40}O_2$. Vom Monomeren durch seine geringe Löslichkeit in Methanol getrennt. — *Verb.* $C_{54}H_{40}O_6$: Aus dem vorigen mit CrO_3. Aus verd. Essigsäure Krystalle vom F. 157°. (Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 447—61. Okt. 1934. Mons, Ecole des Mines.) Heimhold.

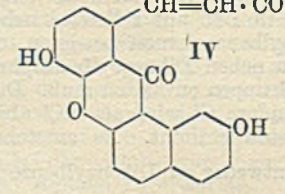
Charles Dufraisse, *Über die Diradikal-Formel des Rubrens und über die Konstitution seines dissoziierbaren Peroxyds.* II. Mitt. *Erwiderung auf die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Alexander Schönberg.* Gegen die von Schönberg (C. **1934**. II. 2080) von neuem erhobenen Prioritätsansprüche in bezug auf die Biradikal-, Biyl- oder Biindenyl-Formel der *Rubene* wird auf den früheren Einspruch (vgl. Dufraisse, C. **1934**. II. 769; vgl. auch C. **1934**. I. 1040) verwiesen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 2018. 5/12. 1934.) Busch.

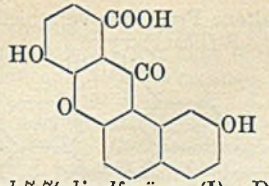
I. S. Ioffe, *Diaryle und deren Abkömmlinge.* I. *2,7,2',7'-Tetraoxydinaphthyl. β-Naphtholsulfosäuren* u. *Dioxyderivv.* des *Naphthalins* geben mit $FeCl_3$ in saurer Lsg. Derivv. des *Dioxydinaphthyls*. Insbesondere wurde die Dehydrierung der *2-Naphthol-7-sulfosäure* untersucht. Diese lieferte I, das bei der Alkalischmelze in II überging. II konnte auch durch vorsichtige Oxydation von *2,7-Dioxynaphthalin* (III) mit $FeCl_3$ erhalten werden. Die Zn-Staubdest. von II gab 30% *Perylen*. Daß hierbei kein *Dinaphthyl* erhalten wurde, erklärt sich aus der pyrogenen Zers. von II schon bei 210 bis 220°. Von HJ + P wird II bei 160° nicht angegriffen. — Durch energ. Dehydrierung von II bzw. III (Wegoxydation von 8 H aus 2 Mol III) wurde ein sodalösliches dunkelbraunes *Prod.*, F. 280—320°, erhalten, das bei der Red. weder Dinaphthyl noch Perylen gab, auch bei der Einw. von Hydrosulfit nicht in II überging u. demnach als ein Gemisch von IV + V aufgefaßt wird. In Übereinstimmung hiermit zeigt die Acetylierung die Ggw. von 1—2 Oxygruppen an. — Mit *p-Nitrophenyldiazoniumchlorid* in Acetatlsg. gab II den Azofarbstoff VI.

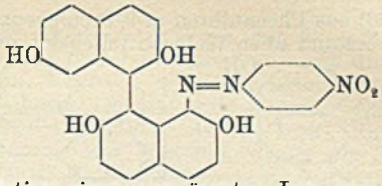
Versuche (mit **J. W. Gratschew** und **M. D. Gordonow**). *2,2'-Dioxy-1,1'-di-*





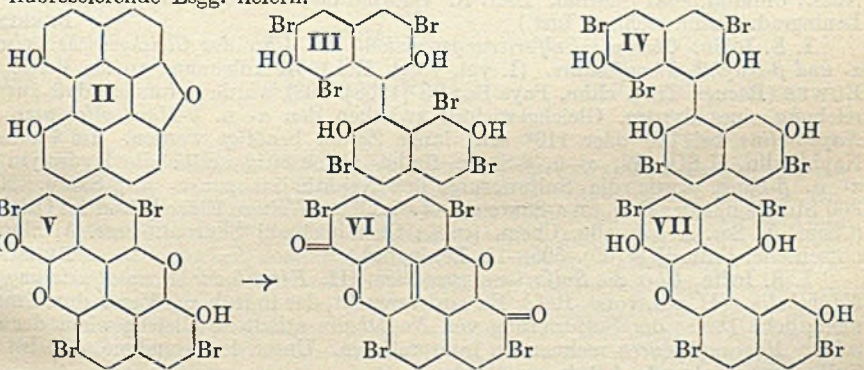


V 

VI 

naphthyl-7,7'-disulfosäure (I). Durch Oxydation einer angesäuerten Lsg. von 250 g 2-naphthol-7-sulfosaurem Na in 1 l W. mit 0,5 l einer 30%ig. $FeCl_3$-Lsg. in der Siedehitze bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz. 90% Ausbeute. *Na-Salz*, $C_{20}H_{12}O_8S_2Na_2 \cdot 6\,H_2O$. — *2,2',7,7'-Tetraoxy-1,1-dinaphthyl*, $C_{20}H_{14}O_4$ (II). F. 151—152°. *Dihydrat*, $C_{20}H_{14}O_4 \cdot 2\,H_2O$. F. 114,5°. Die acidimetr. Best. des bei der Acetylierung nicht verbrauchten Acetanhydrids beweist das Vorliegen von 2 acetylierbaren OH-Gruppen. Die unter verschiedenen Bedingungen zur Oxydation von II bzw. III verbrauchte $FeCl_3$-Menge wurde durch Titration mit $TiCl_3$ ermittelt. — Der rote *Azofarbstoff* VI wurde durch Titration einer Lsg. von II mit $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$ erhalten. Krystallisiert aus A. — Das *Nitrosoderiv.* von II, F. ≈ 200°, färbt Wolle auf Eisenbeize gelbgrün. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3**. (65.) 453—62. Leningrad.) Bersin.

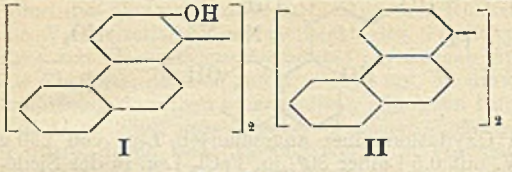
I. S. Ioffe und **I. W. Gratschew**, *Diaryle und deren Abkömmlinge.* II. *Cyclisierung des 2,7,2',7'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyls.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Cyclisierung des *2,7,2',7'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyls* (I) zum *Tetraoxyperylen* gelingt vermutlich nicht aus ster. Gründen. Wohl aber wurde durch Verbacken des *Pb-Salzes* von I mit $AlCl_3$ (D. R. P. 28 657) das *Dioxyfuroperylen* II erhalten (vgl. Scholl u. Seer, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** [1910]. 2202). — Die sich aus der räumlichen Anordnung der Naphthalinkerne in I ergebende Nachbarschaft der 2- u. 8'- sowie 2'- u. 8-C-Atome gestatte eine Cyclisierung der Halogenderivv. von I. Durch Bromierung von I in Eg. wurde überwiegend III neben IV erhalten. Die alkoh. Lsg. dieses Gemisches gab in der Kälte mit verd. *Na-Carbonat-* oder *Acetat*lsgg. den blauen unl. Küpenfarbstoff VI neben alkalilöslichem O_2-beständigem VII. VI entsteht vermutlich über die *Leukoverb.* V, in die es durch Hydrosulfit zurückverwandelt werden kann. Mit Cu-Pulver reagiert III in niedrigsd. Lösungsmm. nur sehr langsam; bei 200° entstehen unter Verpuffung Verbb., die fluorescierende Lsgg. liefern.

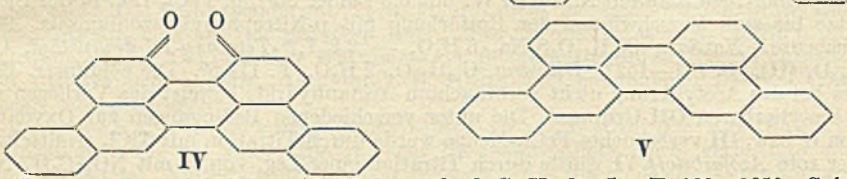


Versuche. Die Bromierung von I bei 20° liefert 70% III neben 30% IV. — *Tetrabromverb.* VI, $C_{20}H_4O_4Br_4$. — *Tetrabromverb.* VII, $C_{20}H_8O_4Br_4$. — *6,7-Dioxy-1,12-furoperylen*, $C_{20}H_{10}O_3$ (II). F. 250—260°. Die quantitative Acetylierung bewies die Ggw. zweier OH-Gruppen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3**. (65.) 463—69. Leningrad.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Diaryle und deren Abkömmlinge.* III. *Oxydation des 2-Oxyphenanthrens.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die zweckmäßigerweise in Ä. durchgeführte Oxydation von *2-Oxyphenanthren* mittels $FeCl_3$ gab *2,2'-Oxy-1,1'-diphenanthryl* (I), aus dem durch Red. mit Zn-Staub *1,1'-Diphenanthryl* (II) neben *Dibenzperylen* entstand. Einw. von $AlCl_3$ in Ggw. von Na_2CO_3 (vgl. D. R. P. 394 437) auf II lieferte ein Gemisch, das vermutlich aus *Dioxydibenzperylen* (III) u. dessen *Chinon* (IV) bestand, denn durch Dest. mit Zn-Staub wurde daraus *2,3,10,11-Dibenzperylen* (V) erhalten. Das von Clar (C. 1932.

I. 3436) aus Phenanthren u. 9-Bromphenanthren erhaltene Prod. war verschieden von V u. bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus *2,3,8,9-Dibenzperylen*.



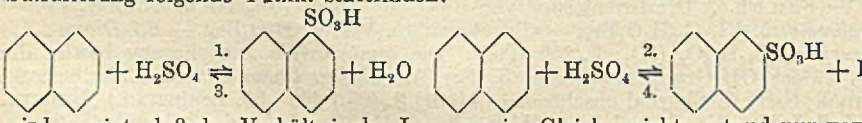


Versuche. *2,2'-Dioxy-1,1'-diphenanthryl*, $C_{28}H_{18}O_2$ (I). F. 283—285°. Sublimiert unter Zers. — *Diphenanthryl-1,1'*, $C_{28}H_{18}$ (II). F. 224—226° aus Bzl. — *2,3,10,11-Dibenzperylen*, $C_{28}H_{16}$ (V). F. 315—318° aus Xylol. Gelbe Nadeln. Die Lsgg. fluorescieren stark blau. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rein violett. — *2,3,8,9-Dibenzperylen*, $C_{28}H_{16}$. F. 340—343°. Darst. nach Clar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 524—27. 1933. Leningrad, Chem.-technol. Inst.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Über die Sulfurierungsreaktion.* I. Auf Grund der Umkehrbarkeit der Sulfurierungsrk. wird die von Guyot (C. **1920**. I. 565) u. Courtot (C. **1926**. I. 3215) aufgestellte Behauptung von der π-Sulfurierung abgelehnt. Die Angaben von Crafts (Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 1350) u. Martinsen (Z. physik. Chem. **62** [1908]. 713) sowie titrimetr. Unterss. des Vf. über die Sulfurierung des *Naphthalins* ergeben, daß die sichtbare Sulfurierung bzw. Desulfurierung aufhört, wenn die Geschwindigkeit beider Rkk. — es scheint sich um solche 2. Ordnung zu handeln — gleich geworden ist. Im Gegensatz zu Guyot findet auch mit 61%ig. H_2SO_4 eine Sulfurierung des Naphthalins bei 100° innerhalb von 3 Tagen statt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 437—47. Leningrad. Chem.-technol. Inst.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Über die Sulfurierungsreaktion.* II. *Über das Gleichgewicht zwischen α- und β-Naphthalinsulfosäure.* (I. vgl. vorst. Ref.) In Anlehnung an die Verss. von Euwes (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **28** [1908]. 298), wurde gefunden, daß zur Erreichung eines dynam. Gleichgewichtes zwischen den α- u. *β-Monosulfosäuren* des *Naphthalins* bei 100 oder 110° sehr lange Zeiten benötigt werden. Im Gemisch: Naphthalin, H_2SO_4, W, α- u. β-Säure findet gleichzeitig statt: die Hydrolyse der α- u. β-Säure sowie die Sulfurierung des Naphthalins zur α- u. β-Säure. Nach 300 Stdn. sinkt der Geh. an α-Säure auf etwa 30%. Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chemitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obtschschei Chimii] **3** (65). 505—12. Leningrad.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Über die Sulfurierungsreaktion.* III. *Kinetik der Monosulfurierung von Naphthalin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird versucht, das in früheren Verss. durch mehrmonatliche Dauer der Sulfurierung von *Naphthalin* erhaltene Gleichgewicht der einzelnen *Monosulfosäuren* rechner. zu interpretieren. Unter der Annahme, daß bei der Sulfurierung folgende 4 Rkk. stattfinden:



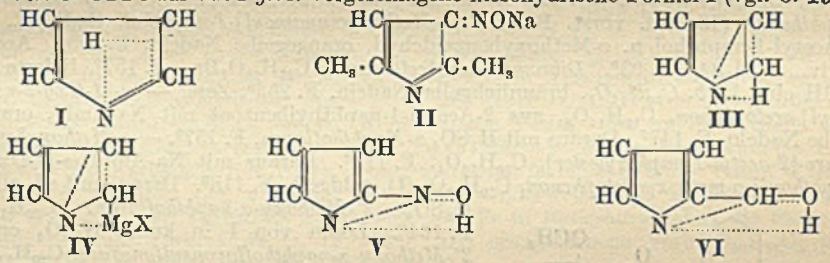
wird gezeigt, daß das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewichtszustand nur von der Geschwindigkeit der Bldg. u. Hydrolyse der Isomeren abhängt u. gleich ist dem Verhältnis der Koeffizienten ihrer Bildungsgleichungen dividiert durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten ihrer Hydrolysengleichungen. Die experimentelle Prüfung ergab, daß entsprechend den Erwartungen der relative Geh. an α-Isomeren im Verlauf von 240 Stdn. nach Erreichung eines Maximums (2 Stdn.) von 83,03% auf 33,23% fällt u. daß man bei Erhöhung der *Naphthalin*konz. nach 240 Stdn. auf einen

α-Geh. von 28,26% kommt. Die berechnete Gleichgewichtskonz. von α (= 22,6%) wird sich vielleicht erst nach einer Rk.-Dauer bis zu 1 Jahr einstellen. — Es wird auf die Bedeutung dieser Vorgänge für die techn. Kontrolle von Sulfurierungsrkk. hingewiesen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3**. (65). 963—72. Leningrad, Chem.-technol. Inst.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Reaktionskinetik der Sulfurierung und Monosulfurierung von Naphthalin.* (Vgl. vorst. Reff.) (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] **3**. 296—303.) Bersin.

I. S. Ioffe, *Sulfurierung des Phenanthrens. Gewinnung der Monosulfosäuren.* Eine Verbesserung der Ausbeute bei der Gewinnung der *Phenanthrenmonosulfonsäuren* wurde durch Verkürzung der Rk.-Dauer, Verminderung der H_2SO_4-Menge u. -Konz. sowie durch Zufließenlassen der H_2SO_4 zu geschmolzenem *Phenanthren* bei 125—135° erreicht (maximal 64,3%). Die Ausbeutebest. sowie Abtrennung wurde in Anlehnung an Fieser (C. **1929**. II. 1793) ausgeführt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 448—52. Leningrad.) Bersin.

Bernardo Oddo, *Magnesylpyrrol und Kaliumpyrrolat. Betrachtungen über ihr Verhalten und ihre Konstitution.* Serie II. XIX. Mitt. *in der Pyrrol- und Indolreihe.* (XVIII. vgl. C. **1934**. II. 1304.) Unter Bezugnahme auf seine früheren Unterss. über die Synthese von Pyrrolverbb. mittels des *Magnesylpyrrols* weist Vf. auf die auffallenden Unterschiede hin, die im Verh. des *Magnesylpyrrols* u. des *K-Pyrrolats* bestehen. Während ersteres in α-Stellung des Pyrrolkerns substituierte Prodd. liefert, zeigt sich, daß letzteres unter gleichen Vers.-Bedingungen entweder gar nicht reagiert, oder am N substituierte Verbb. ergibt. *Magnesylpyrrol* hat im Unterschied zum freien *Pyrrol* kein reaktionsfähiges H-Atom mehr, u. ist nicht fähig, eine Dimagnesylverb. zu liefern. Um dies verschiedene Verh. zu erklären, bespricht Vf. verschiedene für das *Pyrrol* aufgestellte Strukturformeln. Als annehmbarste Struktur für das *Pyrrol* hält Vf. die mesohydr. Die von G. Oddo für das *Pyrrol* vorgeschlagene mesohydrische Formel **I** (vgl. C. **1930**.

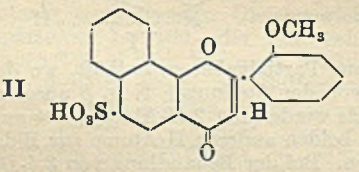


I. 661), die einen tetragonalen heterocycl. Ring aus Partialvalenzen enthält, wo der stärkste Einfluß auf das mesohydrische H-Atom von den Stellungen N u. β ausgeht, erklärt folgende Tatsachen: Bei der Red. des *Pyrrols* werden nur 2 H-Atome glatt aufgenommen unter Bldg. des *Pyrrolins*, während die beiden anderen H-Atome zur Bldg. des *Pyrrolidins* nur schwierig herangebracht werden. Bei der Behandlung von *2,5-Dimethylpyrrol* mit Amylnitrit u. Na-Äthylat erhält man das Na-Salz einer Nitrosoverb. mit Oximfunktion (**II**). Ferner wird dadurch erklärt die große Neigung des *Pyrrols*, sich zu oxydieren, zu polymerisieren u. zu verharzen, sich überhaupt im allgemeinen mehr wie eine ungesätt. als wie eine aromat. Verb. zu verhalten. Was die *Isonitrosoverb. des Pyrrols* anbetrifft, so ist zwar der Beweis noch nicht erbracht, daß sie eine analoge Struktur besitzt wie die des *2,5-Dimethylpyrrols*, sondern die *Na-Derivv. des Isonitrosopyrrols* u. seiner *2,4-disubstituierten Derivv.* zeigen ein verschiedenes Verh. von dem der *2,5-disubstituierten*, so daß man an eine verschiedene Struktur denken könnte. Die *Na-Verb. des Isonitrosopyrrols* gibt beim Ansäuern ihrer wss. Lsg. keine gelbe Färbung, wie sie die Verbb. ergeben, bei denen die Isonitrosogruppe sicher in 3-Stellung haftet. Das *Na-Salz der Isonitrosoverb. des 2,4-Dimethylpyrrols* liefert beim Ansäuern der wss. Lsg. sofort eine für wahre Nitrosoverbb. charakterist. grüne Färbung. Es ist deshalb anzunehmen, daß die beiden genannten Isonitrosoverbb. in freiem Zustand die Form von wahren Nitrosoverbb. besitzen. Vf. schlägt deshalb für das *Pyrrol* eine neue mesohydr. Formel (**III**) vor, bei welcher der stärkste Einfluß auf das mesohydr. H-Atom von den Stellungen N-α u. dann erst von den Stellungen N-β ausgeübt wird. Für das *Magnesylpyrrol* käme analog Formel **IV** in Betracht. Die Tendenz des *Nitroso-*

pyrrols, einmal als wahre Nitrosoverb., ein anderes Mal als Isonitrosoverb. zu reagieren, läßt sich durch die mesohydr. Formel V erklären. Ebenso käme für den *Pyrrolaldehyd*, der einerseits sich nicht an der Luft oxydiert wie andere Aldehyde, auch nicht die charakterist. Farbenrkk. der Aldehyde gibt, andererseits aber ein Oxim u. ein Phenylhydrazon liefert, die mesohydr. Formel VI in Betracht. (Gazz. chim. ital. **64**. 584—94. 1934. Pavia, Univ.) Fiedler.

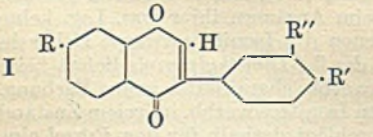
Khusshal C. Gulati, Sant R. Seth und **Krishnasami Venkataraman**, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe.* 13. *2-Oxystyrylchromone.* (12. vgl. C. **1934**. II. 3254.) *2-Methoxy-2-styrylchromon*, $C_{18}H_{14}O_3$, Darst. am besten aus 2-Oxy-4-methoxyacetophenon, F. 189—190°. — *7,4'-Dimethoxy-2-styrylchromon*, $C_{19}H_{16}O_4$, F. 144°. — *2-Oxy-4-benzyloxyacetophenon*, $C_{15}H_{14}O_3$, F. 111°. Daraus *7-Benzyloxy-2-methylchromon*, $C_{17}H_{14}O_3$, F. 137°. — *7-Benzyloxy-2-styrylchromon*, $C_{24}H_{18}O_3$, F. 161°. — *7-Oxy-2-styrylchromon*, $C_{17}H_{12}O_3$, F. 239°. — *7,4'-Dibenzyloxy-2-styrylchromon*, $C_{31}H_{24}O_4$, F. 176°. — *7,4'-Dioxy-2-styrylchromon*, $C_{17}H_{12}O_4$, gelbe Nadeln, F. 232°. Diacetylderiv., $C_{21}H_{16}O_6$, F. 183°. — *Phloracetophenon*, $C_8H_8O_4$, Darst. nach Hoesch, konnte entgegen Sen u. Ghosh (J. chem. Soc. London **117** [1920]. 61) aus *Phloroglucin* nicht durch Einw. von Eg. u. $ZnCl_2$ erhalten werden, F. 219°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{12}O_7N_4$, rote Nadeln, F. 280° (Zers.). Triacetylderiv., F. 103°. — Einw. von Eg. u. $ZnCl_2$ auf Phloroglucin lieferte eine *Verb.* $C_{10}H_{12}O_6$, gelbe Nadeln, F. ca. 290° (Zers.), vgl. dazu Sen u. Ghosh (l. c.). — *C-Benzylphloracetophenon-4-benzyläther*, $C_{22}H_{20}O_4$, aus Phloracetophenon, Benzylchlorid u. K_2CO_3 in Aceton, F. 121°. — Erhitzen von Phloracetophenon mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat führte zu *5,7-Dioxy-3-acetyl-2-methylchromon*, $C_{12}H_{10}O_5$ (I), Nadeln, F. 252°, u. dessen Diacetylderiv., $C_{16}H_{14}O_7$, F. 131°. — *5,7-Dioxy-2-methylchromon*, aus I mit sd. Sodalsg., F. 279°. Acetylderiv., F. 148°. — *5-Oxy-7-benzyloxy-2-methylchromon*, $C_{17}H_{14}O_4$, F. 148°. — *5-Methoxy-7-benzyloxy-2-methylchromon*, $C_{18}H_{16}O_4$, F. 156°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1765—67. Nov.) Behr.

Harbhajan S. Mahal und **Krishnasami Venkataraman**, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe.* 14. *Die Einwirkung von Natriumamid auf 1-Acyloxy-2-acetonaphthone.* (13. vgl. vorst. Ref.) *2-[o-Methoxycinnamoyl]-1-naphthol*, $C_{20}H_{16}O_3$, aus 2-Acetyl-1-naphthol u. o-Methoxybenzaldehyd, orangegelbe Nadeln, F. 155°. Acetylderiv., $C_{22}H_{18}O_4$, F. 93°. *Dibromid des Acetylderiv.*, $C_{22}H_{18}O_4Br_2$, F. 157°, lieferte mit KOH eine *Verb.* $C_{20}H_{14}O_3$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 252°, Zers. — *ω-[1-Oxy-2-naphthoyl]-acetophenon*, $C_{19}H_{14}O_3$, aus 2-Acetyl-1-naphthylbenzoat mit Na-Amid, orangegelbe Nadeln, F. 147°. Daraus mit H_2SO_4 *α-Naphthoflavon*, F. 157°. — *o-Methoxybenzoesäure-[2-acetyl-1-naphthylester]*, $C_{20}H_{16}O_4$, F. 115°. Daraus mit Na-Amid *ω-[1-Oxy-2-naphthoyl]-o-methoxyacetophenon*, $C_{20}H_{16}O_4$ (I), goldgelb, F. 113°. Daraus mit sd. alkoh. H_2SO_4 *2'-Methoxy-α-naphthoflavon*, $C_{20}H_{14}O_3$, F. 164°. Lösen von I in konz. H_2SO_4 ergibt *2'-Methoxy-α-naphthoflavonsulfonsäure*, $C_{20}H_{14}O_6S$ (wahrscheinlich II), hellgelbe Nadeln, F. 326°, Zers. — *2,4-Dimethoxybenzoesäure-[2-acetyl-1-naphthylester]*, $C_{21}H_{18}O_5$, F. 126°. — *ω-[1'-Oxy-2'-naphthoyl]-2,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{21}H_{18}O_5$, orangegelb, F. 133°. — *2',4'-Dimethoxy-α-naphthoflavon*, $C_{21}H_{16}O_4$, F. 214°. — *O-Trimethylgallussäure [2-acetyl-1-naphthylester]*, $C_{22}H_{20}O_6$, F. 143°. — *ω-[1'-Oxy-2'-naphthoyl]-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{22}H_{20}O_6$, gelb, F. 142°. — *3',4',5'-Trimethoxy-α-naphthoflavon*, $C_{22}H_{18}O_5$, gelbliche Nadeln, F. 224°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1767—69. Nov.) Behrle.



II

Harbhajan S. Mahal, Harcharan S. Rai und **Krishnasami Venkataraman**, *Synthetische Versuche in der Chromongruppe.* 15. *Eine Synthese von Formononetin, Daidzein und Pseudobaptigenin.* (14. vgl. vorst. Ref.) *[2-Oxy-4-benzyloxyphenyl]-[4-methoxybenzyl]-keton*, $C_{22}H_{20}O_4$, F. 103°, in $HCO_2C_2H_5$ gibt mit Na *O-Benzylformononetin*, $C_{23}H_{18}O_4$ (I; R = O·CH_2·C_6H_5; R' = OCH_3; R'' = H), Platten, F. 182°. Daraus *Formonetin*, $C_{16}H_{12}O_4$ (I; R = OH; R' = OCH_3; R'' = H), F. 257°. Acetylderiv., $C_{18}H_{14}O_5$, F. 170°. Erhitzen des Acetylderiv. mit Acetanhydrid u. HJ liefert *Daidzein*, $C_{15}H_{10}O_4$ (I; R, R' = OH, R'' = H), F. 322°; Diacetylderiv., $C_{19}H_{14}O_6$, F. 187°. — *[2-Oxy-4-benzyloxyphenyl]-[3,4-methylendioxybenzyl]-keton*, $C_{22}H_{18}O_5$, durch Erhitzen von Pseudobaptigenetin, Benzylchlorid u. K_2CO_3 in Aceton, F. 94°. Daraus



I

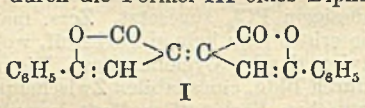
mit $HCO_2C_2H_5$ u. Na *O-Benzylpseudobaptigenin*, $C_{23}H_{16}O_5$ (I; R = O·CH_2·C_6H_5; R′R″ = O_2CH_2), Nadeln, F. 168°. Daraus *Pseudobaptigenin*, $C_{16}H_{10}O_5$ (I; R = OH; R′R″ = O_2CH_2), Nadeln, F. 292—293°. Acetylderiv., $C_{18}H_{12}O_6$, F. 176°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1769—71. Nov. Lahore, Forman Christian Coll.) Behrle.

Charles Dufraisse und **Paul Chovin**, *Untersuchungen über eine merkwürdige Bildungsweise des „Pechmannschen Farbstoffs" und über einige Derivate dieses Körpers.* Im Verlauf von Unterss. über neue Rubene (C. **1934**. I. 696) erhielten Vff. bei der Einw. von PCl_5 auf Benzoylbrenztraubensäureester den schon von Pechmann (1882) beschriebenen roten Farbstoff $(C_{10}H_6O_2)_x$, der seither von verschiedenen Forschern untersucht worden ist. Da die Bldg. von $(C_{10}H_6O_2)_x$ aus dem Ester nicht durch H_2O-Abspaltung allein, sondern nur durch eine außerdem erfolgende Red. zu erklären ist u. der Farbstoff nur in ziemlich geringen Mengen entsteht, wurde zunächst angenommen, daß er aus einer O-ärmeren Verunreinigung entsteht. Dies ist indessen nicht der Fall, da auch reiner Benzoylbrenztraubensäureester den Farbstoff liefert. Es wurde außerdem festgestellt, daß auch die von Pechmann als Ausgangsmaterial angegebene Benzoylacrylsäure nur geringe u. zudem wechselnde Mengen Farbstoff liefert. Die zur Bldg. von $(C_{10}H_6O_2)_x$ notwendige Red. des Benzoylbrenztraubensäureesters erfolgt wahrscheinlich im Lauf einer gegenseitigen Oxydation u. Red. zweier Estermoleküle, bei der einerseits Benzoylmilchsäure oder deren Ester auftritt; diese kann entweder direkt oder nach Dehydratation zu Benzoylacrylsäure den Farbstoff liefern. Für die gegenseitige Oxydation u. Red. gibt es mehrere Möglichkeiten, die im Original erläutert werden. Merkwürdigerweise geht die Rk. nur in Ggw. von Ketonen vor sich. Diese wurden ursprünglich zur Zers. von überschüssigem PCl_5 zugesetzt. Zers. man PCl_5 durch Zufügen von Benzoylacrylsäureester, so erhält man keinen Farbstoff, wohl aber beim Zufügen von Aceton, Campher, Mesityloxyd oder Cyclohexanon. Die Ketone begünstigen offenbar die Oxydation u. Red. durch Bldg. eines labilen Zwischenprod. — Die Einw. von Alkalien auf den Pechmannschen Farbstoff verläuft komplizierter als bisher (vgl. z. B. Kugel, Liebigs Ann. Chem. **299** [1898]. 50; Bogert u. Ritter, C. **1925**. I. 1720) angenommen wurde. Durch gelinde Einw. von Alkalien auf den Farbstoff, dessen Eigg. am besten mit der Formel $C_{20}H_{12}O_4$ in Einklang stehen, erhält man ein Salz einer bisher unbekannten gelben Säure $C_{20}H_{16}O_5$ (F. 214°), die beim Erhitzen für sich oder mit Acetanhydrid oder beim Auflösen in k. H_2SO_4 wieder in den ursprünglichen Farbstoff übergeht u. mit $NaHCO_3$ in W. die schon früher beschriebene Säure $C_{20}H_{18}O_6$ liefert. Neben diesen Verbb. oder an ihrer Stelle erhält man stets eine orangefarbene Verb. $C_{20}H_{12}O_4$ (F. 332°). — Bei der Oxydation des Pechmannschen Farbstoffs mit HNO_3 erhält man eine farblose zweibas. Säure $C_{20}H_{14}O_6$, die beim Erhitzen CO_2 abspaltet u. überraschenderweise eine beträchtliche Menge des ursprünglichen Farbstoffs regeneriert; mit Fe u. Essigsäure liefert die Säure eine gelbe neutrale Verb. $C_{20}H_{14}O_4$ (F. 333°). Die orangefarbene Verb. $C_{20}H_{12}O_4$ liefert mit HNO_3 ein gelbes Isomeres (F. 335°).

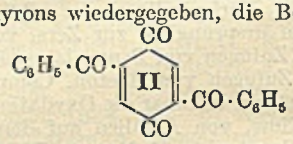
Versuche. Die *Best. von FF.* auf dem Maquenneschen Block wird verbessert. Um den Einfluß der oberflächlichen CuO-Schicht auszuschalten, die bei hohen Tempp. einerseits isolierend wirkt u. andererseits die Substanzen teilweise verbrennt, befestigt man ein kleines Au-Blech auf der Oberfläche; der Einfluß der Luftzirkulation wird durch Bedecken mit Asbestpappe ausgeschaltet. In der Nähe des F. wird die Temp. um 1 Grad/Minute erhöht. Als F. gilt die niedrigste Temp., bei der die Substanz innerhalb 1 Sek. nach dem Aufstreuen auf das Au-Blech schm. — *Pechmannscher Farbstoff*, $C_{20}H_{12}O_4$, durch Einw. von 1 Mol Benzoylbrenztraubensäureester auf 2 Mol PCl_5 unter Kühlung, Erhitzen auf 155°, Abkühlen auf 10°, Zufügen von 1 Mol Cyclohexanon u. rasches Erhitzen auf 155°; beim nachfolgenden Auflösen in Methylal bleibt der Farbstoff zurück. Die geringe Ausbeute geht bei Anwendung größerer Mengen Ester zurück. Aus Benzoylacrylsäure u. Acetanhydrid wurden ebenfalls kleine Ausbeuten erhalten. Rote goldglänzende Nadeln u. Tafeln aus Bzl., F. 317°. Absorptionsspektrum siehe Original. L. in Bzl. gelb mit roter Fluorescenz, in k. H_2SO_4 blau, durch W. unverändert fällbar; beim Erwärmen wird die Lsg. braun u. gibt dann mit W. eine gelbe, grün fluorescierende Lsg. $SOCl_2$ liefert ein violettes Harz. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Benzoesäure. — *Säure* $C_{20}H_{14}O_5$, neben überwiegenden Mengen der nachfolgenden Verb. aus dem Pechmannschen Farbstoff durch Einw. von k. 20%ig. alkoh. KOH, Auflösen der ausfallenden violetten Krystalle in W. u. Ansäuern oder aus der nachfolgenden Verb. durch Einw. von 10%ig. alkoh. KOH. Gelbe Nadeln, F. 214° (Zers.). Geht beim Erhitzen, beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Auf-

lösen in H_2SO_4 wieder in den Pechmannschen Farbstoff über. — *Orangefarbene Verb.* $C_{20}H_{12}O_4$, Bldg. s. o.; entsteht ferner aus der Säure $C_{20}H_{16}O_6$ beim Erhitzen oder beim Kochen mit Acetanhydrid. Krystalle aus Bzl., F. 332°. Die Lsgg. sind gelb u. fluorescieren grün. Gibt mit alkoh. KOH die Säure $C_{20}H_{14}O_5$. *Gelbe Verb.* $C_{20}H_{12}O_4$, aus dem orangefarbenen Isomeren durch Kochen einer Lsg. in Bzl. mit verd. HNO_3. Gelb, F. 335°, gibt gelbe, nicht fluorescierende Lsgg. — *Säure* $C_{20}H_{16}O_6$, aus dem Pechmannschen Farbstoff u. h. 10%ig. alkoh. KOH oder aus der Säure $C_{20}H_{14}O_5$ durch Einw. von $NaHCO_3$-Lsg. Gelbe Krystalle aus Ä., F. 221° (Zers.), gibt beim Erhitzen oder Kochen mit Acetanhydrid die orange Verb. $C_{20}H_{12}O_4$. — *Säure* $C_{20}H_{14}O_6$, beim Kochen des Pechmannschen Farbstoffs in Bzl. mit verd. HNO_3. Farblose Krystalle aus Ä., F. 224° (Zers.). Ist mit einer von Bogert beschriebenen ähnlichen Verb. nicht ident. Zers. sich beim Erhitzen unter Rückbldg. des roten Farbstoffs; bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Benzoesäure. Bei der Red. mit Fe u. Essigsäure erhält man die *Verb.* $C_{20}H_{14}O_4$, gelb, F. 333°, neutral; gibt gelbe Lsgg. mit prachtvoller grüner Fluorescenz. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 771—89. 1934.) Ostertag.

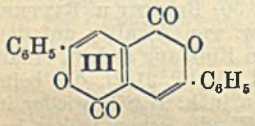
Charles Dufraisse und **Paul Chovin**, *Bemerkungen über die Konstitution des „Pechmannschen Farbstoffs"* $C_{20}H_{12}O_4$. (Vgl. vorst. Ref.) Die von Kugel (Liebigs Ann. Chem. **299** [1899]. 50) u. Bogert u. Ritter (C. **1925**. I. 1074) für den Pechmannschen Farbstoff aufgestellte Formel **I** ist zu verwerfen, ebenso die von Kozniewski u. Marchlewski (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 81) angenommene Konst. **II**. Die Eigg. des Pechmannschen Farbstoffs, namentlich seine Farbe u. Fluorescenz, werden am besten durch die Formel **III** eines Diphenylnaphthyrons wiedergegeben, die Bogert



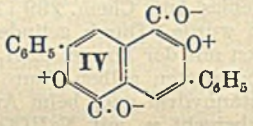
I



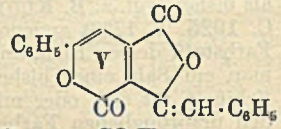
II



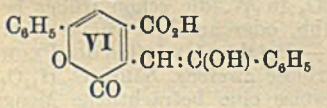
III



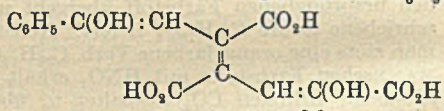
IV



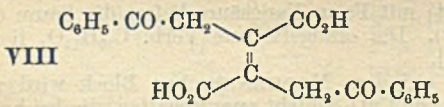
V



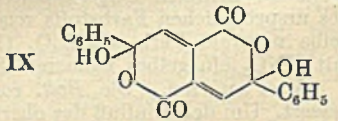
VI



VII



VIII



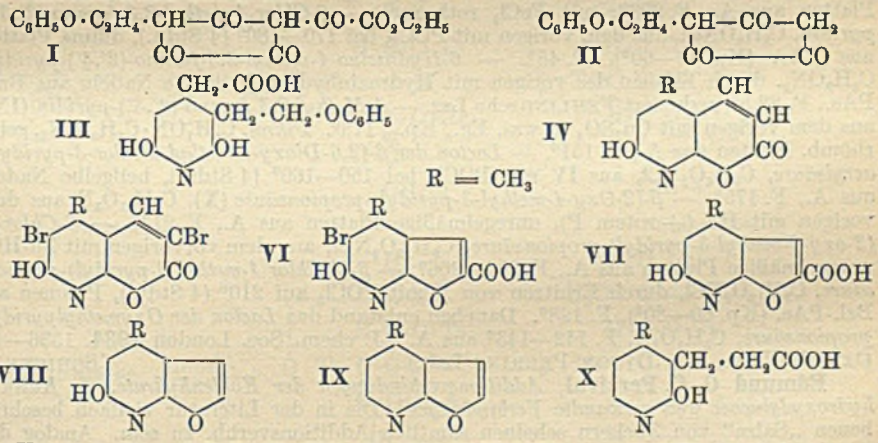
IX

u. Ritter dem orangefarbenen Isomeren zugeschrieben haben. Das orangefarbene Isomere ist als zugehöriges Bis-α-oxypyryliumbetain **IV** aufzufassen. Die Konst. des gelben Isomeren läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch **V** ausdrücken. Die gelbe Säure $C_{20}H_{14}O_5$ entspricht wohl **VI** oder der zugehörigen Ketoform. Gegen die von Kugel u. Bogert u. Ritter für die gelbe Säure $C_{20}H_{16}O_6$ vorgeschlagene Konst. **VII** oder **VIII** läßt sich nichts einwenden. Die farblose zweibas. Säure $C_{20}H_{14}O_6$ ist möglicherweise als **IX** anzusehen. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 790—96. Juni 1934. Paris, Collège de France.) Ostertag.

Odo Wollenberg, *Über ein neues Pyridin-Ketenkondensationsprodukt.* Vf. erhält bei der Einw. von Keten auf Pyridin neben Dehydracetsäure, die schon von Staudinger (C. **1908**. I. 1260) beobachtet wurde, eine gelbe krystalline Substanz der Zus. $C_{13}H_{11}O_3N$, F. 204°. 4 Mole Keten haben sich mit 1 Mol Pyridin unter Austritt von 1 Mol W. vereinigt. Das N-Atom ist tertiär u. reagiert nicht mit CH_3J. Durch Verseifen wird eine *Monocarbonsäure* $C_{13}H_{13}O_4N$, F. 127°, erhalten. Die Zerewitinoff-Best. ergibt 2 akt. H-Atome. Bei der Hydrierung bildet sich rasch ein Dihydroprod., F. 242—243° unter Zers., nach längerer Einw.-Zeit ein Tetrahydro- u. ein Perhydroprod. Das Kondensationsprod. von Pyridin u. Keten zeigt die Eigg. eines Oxylactons. Auf Grund der Hydrierung ist ein System von mindestens 3 Ringen wahrscheinlich. Vf. vermutet, daß die beschriebene Rk. ähnlich der von Diels u. Alder untersuchten Kondensation

von Acetylendicarbonsäureester mit Pyridin verläuft; 2 Moleküle eines dimeren Ketenkondensationsprod. könnten sich unter W.-Abspaltung an die C=N-Doppelbindung des Pyridins addieren. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1675—79. 10/10. 1934. Danzig, Techn. Hochschule.) Kern.

Robert Robinson und **J. S. Watt**, *Einige Derivate des 3-Äthylpyridins und des 2,3-Furano-(2',3')-pyridins.* Vff. beschreiben die Darst. einer Reihe von Verbb., die bei Verss. zur Synthese von Merochinen oder einer ähnlichen Substanz erhalten wurden. *β,β'-Dicyandiäthylanilin* wurde aus dem entsprechenden Glykol über die Dichlorverb. dargestellt. Kondensation von γ-Phenoxypropylmethylketon mit Oxalsäureäthylester lieferte kein Deriv. des Äthylacetondioxalats, sondern ein cycl Keton (I), welches bei der Hydrolyse Triketon II ergab; wegen seiner sauren Eigg. ist wahrscheinlich die Enolform die stabile. Da Verss. zur Kondensation des Acetondicarbonsäurediäthylesters mit Cyanessigester negativ verliefen, setzten Vff. α-Cyan-γ-phenoxybuttersäureäthylester mit den Äthylestern der Muconsäure, β-Chlorglutarsäure u. β-Chlorglutaconsäure um. Im letzteren Falle wurde die *Pyridincarbonsäure* III erhalten, deren Kernhydrierung jedoch nicht gelang. 2,6-Dioxy-4-methylpyridin wurde mit Äpfelsäure zum *Oxymethylpyridino-α-pyron* IV kondensiert, welches bei der Bromierung das Dibromderiv. V lieferte. Umlagerung mit alkoh. KOH (vgl. Perkin sen., Z. chem. **7** [1871]. 178 u. Fittig u. Ebert, Liebigs Ann. Chem. **216** [1883]. 163) lieferte VI; dieses wurde zur *Oxymethylfuranopyridincarbonsäure* (VII) reduziert u. mit HCl-Eg. decarboxyliert. Das *Oxyfuranopyridin* VIII wurde über das entsprechende Chlorid u. Hydrazid schließlich in *4-Methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin* (IX) übergeführt. Kondensation des letzteren mit Chloral gelang nicht. Ersatz der OH-Gruppe in IV durch Cl u. Red. mit HJ lieferte *β-(2-Oxy-4-methyl-3-pyridyl)-propionsäure* (X), während bei Red. mit Zn-HCl die Doppelbindung hydriert u. der Lactonring geöffnet wird. Einw. von $POCl_3$ auf X ergab die entsprechende Chlorverb., die gegen HJ außerordentlich stabil ist.



Versuche. *β,β'-Dichlordiäthylanilin*, $C_{10}H_{13}NCl_2$, aus β,β'-Dioxydiäthylanilin (F. 54°) mit PCl_5 in Chlf., Kp.$_{14}$ 164°, Prismen aus Methanol, F. 45°. — *β,β'-Dicyandiäthylanilin*, $C_{12}H_{13}N_3$, aus vorigem mit KCN in Methanol, aus A. oder A.-Ä. Platten, F. 81°. Das Dinitril ist gegen h. C_2H_5ONa u. h. 20%ig. HCl stabil; mit NaOH-Lsg. NH_3-Entw. Durch Einleiten von HCl in die absol. alkoh. Lsg. u. Erhitzen: β-Chlorpropionsäureäthylester (Kp.$_{760}$ 162—163°) u. β-Anilinopropionsäureäthylester (unrein Kp.$_{15}$ 55—60°). — *5-β-Phenoxyäthylcyclopentan-1,3,4-trion-2-oxalsäureäthylester* (I), $C_{17}H_{16}O_7$, durch Kondensation von Oxalester mit γ-Phenoxypropylmethylketon nach Willstätter u. Pummerer (Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 3734), Nadelbüschel aus A., F. 145°. Reagiert sauer gegen Lackmus u. Methylorange, mit $FeCl_3$ tiefgrün. — γ-Phenoxypropylmethylketon, nach Boyd-Barrett u. Robinson (C. **1932**. I. 2039) über den *γ-Phenoxy-α-acetylbuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, Kp.$_{30}$ 195°. — *5-β-Phenoxyäthylcyclopentan-1,3,4-trion* (II), $C_{13}H_{12}O_4$, durch Verseifung von I mit konz. HCl, Nadeln aus A.-W., F. 119,5°. — Kondensation von Na-γ-Phenoxy-α-acetylbuttersäureäthylester bzw. Na-Acetessigester mit β-Carbomethoxypropionylchlorid

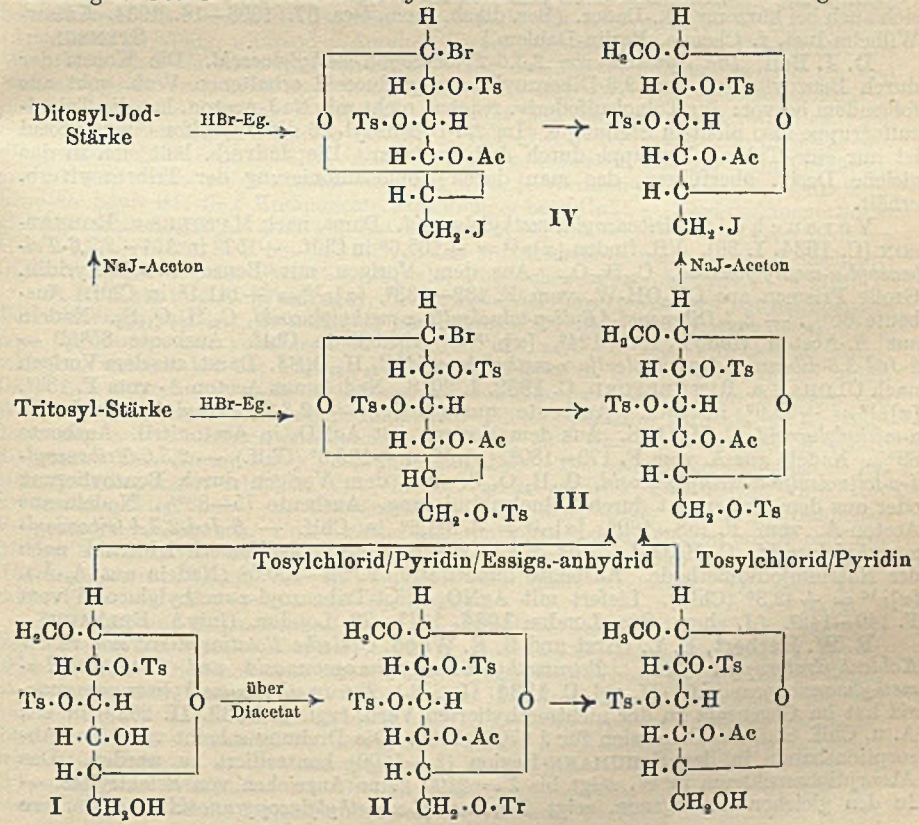
lieferte nach Hydrolyse γ-Phenoxybuttersäure (F. 62°) bzw. $C_6H_5CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot COCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Prismen aus PAe., F. 82,5°. — *α-Cyan-γ-phenoxybuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{15}O_3N$, aus β-Phenoxyäthylbromid u. Cyanessigester (+K_2CO_3), Kp.$_{14-15}$ 190—195°; Kondensation der Na-Verb. mit β-Chlorglutarsäureäthylester lieferte ein Prod. vom Kp.$_{0,2}$ ca. 200° das nicht krystallisierte. — *α-Cyan-α,β-phenoxyäthyl-carbäthoxymethyladipinsäure-γ,δ-en-diäthylester*, $C_{23}H_{29}O_7N$, durch Kondensation des vorigen mit Muconsäureäthylester (+$NaOC_2H_5$), gelbes Öl, Kp$_{0,2}$ 212°. Durch Hydrolyse mit NaOH in Methanol *Säure* $C_{17}H_{17}O_7N$, aus W.-Eg., F. 137—138°. — *Verb.* $C_{19}H_{23}O_5N$ ($C_6H_5O \cdot C_2H_4 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) = CH \cdot CO_2C_2H_5$), als Hauptprod. bei der Kondensation des vorvorigen mit β-Chlorglutaconsäureäthylester wie oben, hellgelbes Öl, Kp.$_{0,2}$ ca. 210°. — β-Chlorglutaconsäureäthylester nach INGOLD u. NICKOLLS (J. chem. Soc. London **121** [1922]. 1642) aus Citronensäure. — *2,6-Dioxy-3-(β-phenoxyäthyl)-pyridyl-4-essigsäurehydrochlorid* (III), $C_{15}H_{16}O_5NCl$, durch Hydrolyse des vorigen mit konz. HCl, Prismen aus Eg., F. 146° (Zers.). Mit $FeCl_3$ rötlichbraun, in Alkali an der Luft grün, färbt die Haut purpur. *Freie Base* ölig. Durch Bromierung Gemisch der Tri- u. Tetrabromverbb., Prismen vom F. 187—188° (Zers.). — *Lacton der β-(2,6-Dioxy-4-methyl-3-pyridyl)-acrylsäure* (IV), $C_9H_7O_3N$, aus Äpfelsäure u. 2,6-Dioxy-4-methylpyridin mit konz. H_2SO_4, Nadeln aus Eg., F. 295—296°; mit alkoh. $FeCl_3$ rotbraun. *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{11}O_4N$, mit C_6H_5COCl in Pyridin, Nadeln aus A., F. 209°. — *Lacton der α-Brom-(5-brom-2,6-dioxy-4-methyl-3-pyridyl)-acrylsäure* (V), $C_9H_5O_3NBr_2$, durch Bromierung des vorigen oder seiner Benzoylverb., hellgelbe Kuben aus Eg., F. 298° (Zers.). — *5-Brom-6-oxy-4-methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin-5'-carbonsäure* (VI), $C_9H_6O_4NBr$, durch Kochen des vorigen mit alkoh. KOH, Prismen aus Eg., Zers. 245°. $FeCl_3$-Rk. positiv. — *6-Oxy-4-methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin-5'-carbonsäure* (VII), $C_9H_7O_4N$, aus dem vorigen oder IV mit Zn-Staub-10%ig. NaOH, Nadelbüschel aus Eg., F. 278° (Zers.). — *6-Oxy-4-methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin* (VIII), $C_8H_7O_2N$, durch Decarboxylierung des vorigen mit Eg.-konz. HCl, Platten aus A., F. 203°; mit $FeCl_3$ rotbraun. — *6-Chlor-4-methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin*, C_8H_6ONCl, aus dem vorigen mit $POCl_3$ bei 170—180° (4 Stdn.), dünne Platten aus PAe. (Kp. 40—60°), F. 45°. — *6-Hydrazino-4-methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin*, $C_8H_9ON_3$, durch Kochen des vorigen mit Hydrazinhydrat, hellgelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 88,5°; reduziert FEHLINGsche Lsg. — *4-Methyl-2,3-furano-(2',3')-pyridin* (IX), aus dem vorigen mit Cu_2SO_4 in wss. Eg., Kp.$_{20}$ 118°. *Pikrat*, $C_8H_7ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe rhomb. Platten aus A., F. 151°. — *Lacton der β-(2,6-Dioxy-4-methyl-6-chlor-3-pyridyl)-acrylsäure*, $C_9H_6O_2NCl$, aus IV mit $POCl_3$ bei 150—160° (4 Stdn.), hellgelbe Nadeln aus A., F. 175°. — *β-(2-Oxy-4-methyl-3-pyridyl)-propionsäure* (X), $C_9H_{11}O_3N$ aus dem vorigen mit HJ (+ rotem P), unregelmäßige Platten aus A., F. 214°. — *6-Chlor-β-(2-oxy-4-methyl-3-pyridyl)-propionsäure*, $C_9H_{10}O_3NCl$, aus dem vorvorigen mit Zn-HCl, unregelmäßige Platten aus A., F. 204—206°. — *β-(2-Chlor-4-methyl-3-pyridyl)-propionsäure*, $C_9H_{10}O_2NCl$, durch Erhitzen von X mit $POCl_3$ auf 210° (4 Stdn.), Prismen aus Bzl.-PAe. (Kp. 60—80°), F. 128°. Daneben entstand das *Lacton der Oxymethylpyridylpropionsäure*, $C_9H_9O_2N$, F. 142—143° aus A. (J. chem. Soc. London **1934**. 1536—43. Oxford, Univ., The DYSON PERRINS Lab.) SCHICKE.

Edmund G. C. Percival, *Additionsverbindungen der Kohlenhydrate. I. Kaliumhydroxydglucose und verwandte Verbindungen.* Die in der Literatur vielfach beschriebenen „Salze" von Zuckern scheinen sämtlich Additionsverbb. zu sein. Analog den Alkoholatverbb. vom Typus $C_6H_{12}O_6 \cdot NaOR$ (vgl. auch ZEMPLÉN u. KUNZ, C. **1923**. III. 1554) kann man in alkoh. Lsg. eine Verb. der Zus. $C_6H_{12}O_6 \cdot KOH$ darstellen. Die Bindung des KOH erfolgt vermutlich an der reduzierenden Gruppe, denn die Einw. von Dimethylsulfat erfolgt nur im Sinne der Glucosidifizierung. Bzgl. der Bindungsart nimmt Vf. an, daß das H-Atom der glucosid. Hydroxylgruppe als Elektronenacceptor gegenüber dem Sauerstoff des Alkalihydroxyds wirkt. — *Cellobiose* verbindet sich mit KOH ebenfalls im Verhältnis 1 : 1, scheint aber auch 2 Moll. KOH aufnehmen zu können, *Maltose* außerdem noch 3 Moll.

Versuche. *Kaliumhydroxydglucose*, $C_6H_{12}O_6 \cdot KOH$. 1. Aus Pentaacetylglucose u. alkoh. KOH. 2. Aus Glucose (50%ig. W.-Lsg.) u. 8%ig. alkoh. KOH. Amorpher, weißer Nd., unl. in Ä. — *Natriumäthylatglucose*, $C_6H_{12}O_6 \cdot NaOC_2H_5$. Darst. in absol. A. aus den Komponenten unter Feuchtigkeits- u. CO_2-Ausschluß. Analog die *Natriummethylatverb.* — Reihenverss., in denen das unverbrauchte KOH durch Titration bestimmt wurde, zeigten, daß Glucose nur 1 KOH bindet, Disaccharide dagegen auch 2 u. 3 Moll. — *Methylierung.* Kaliumhydroxydglucose wird mit neu-

tralem Dimethylsulfat behandelt (45 u. 70°). Hauptsächlich bleibt sie unangegriffen; isoliert wurde nach Acetylierung *Tetraacetyl-β-methylglucosid* vom F. 102°. Die sirupösen Nebenprodd. enthielten ebenfalls nur glucosid. Methoxyl, waren also Gemische von α- u. β-Form. — *Kaliumhydroxydcellobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot KOH$. Aus Cellobioseoctacaetat durch Verseifung nach ZEMPLÉN u. Umsetzung mit alkoh. KOH. Der Glucoseverb. sehr ähnlich. Die Methylierung führte zur Isolierung von *Heptaacetyl-β-methylcellobiosid* vom F. 178° neben Gemischen. — Stärkeres Alkali bildete komplizierte Verbb. (J. chem. Soc. London **1934**. 1160—64. Edinburgh, Univ.) ERLBACH.

Kurt Hess und **Wilhelm Eveking**, *Synthese von Derivaten der 2,3,6-Tritosylglucose und ihre Identifizierung mit den Spaltzuckern aus Tritosyl- und Ditosyl-Jodstärke.* (Vgl. C. **1933**. II. 3832, **1934**. I. 38, 39, II. 228.) Aus *2,3-Ditosyl-β-methylglucosid* (I), das aus 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden-β-methylglucosid durch Abspaltung des Benzylidenrestes mit 1%ig. Methanolsalzsäure erhalten worden ist, wird durch Einw. von Tritylchlorid u. nachfolgender Behandlung mit Essigsäureanhydrid das *2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl-β-methylglucosid* (II) gewonnen. Nach Abspaltung des Tritylrestes ergibt sich durch Tosylierung ein *2,3,6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid* (III), das mit dem aus *Tritosylstärke* erhaltenen *Tritosylacetylmethylglucosid* ident. ist. Bei dieser Gelegenheit wird auf das verschiedene Verh. von *2,3-Ditosyl-4-acetyl-α- u. -β-methylglucosid* bei der Tosylierung in Pyridin aufmerksam gemacht (vgl. C. **1934**. II. 228) u. auf ähnliche frühere Beobachtungen bei dieser Rk. an *Cellulose* u. *Stärke* (vgl. C. **1934**. I. 1639) hingewiesen. — Zu der gleichen Subst. (III) kommen Vff. unmittelbar aus I durch Einw. von 1 Mol Tosylchlorid u. nachfolgender Acetylierung. — Die Einw. von NaJ auf III führt bei milden Bedingungen zu einem Jodid IV, das mit dem aus *Ditosyl-Jodstärke* erhaltenen ident. ist. Das früher unter schärferen Bedingungen erhaltene Jodid ist mit IV isomer. — Es wird auf die grundsätzlich andere Bindung des Jods in der farblosen *Tosyl-6-Jodstärke* als in den bekannten blau gefärbten



Einw.-Prodd. von J auf Stärke hingewiesen. — Durch die durchgeführte Spaltung der *Tritosylstärke* u. *Ditosyljodstärke* zu definierten gut krystallisierten Glucoseestern haben Vff. einen Weg für die Aufklärung u. Konst.-Ermittlung von *Polysacchariden* gezeigt, der die unbequem zugänglichen methyl. Methyläther erübrigt. — Die gelegentlich der Unters. gewonnenen Paare von opt.-akt. Substanzen mit wesentlich verschiedenen Substituenten im nichtglucosid. Zuckerrest ergeben, ähnlich wie schon MATHERS u. ROBERTSON (C. **1933**. II. 1016) zeigen konnten, wesentliche Abweichungen von HUDSONS Superpositionsprinzip. Tabelle von 12 Methylglucosiden im Original.

Versuche. Die Abspaltung des Benzylidenrestes aus dem 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden-*β*-methylglucosid wird durch den Nachweis des *Benzaldehyddimethylacetals* als Umesterung bestätigt. — *2,3-Ditosyl-4,6-diacetyl-β-methylglucosid*, $C_{25}H_{30}O_{12}S_2$, aus 2,3-Ditosyl-*β*-methylglucosid. F. 136—137°. $[\alpha]_D^{22} = -24{,}1°$ (Chlf.), $[\alpha]_D^{21} = 21{,}2°$ (Aceton), $[\alpha]_D^{21} = -53{,}9°$ (Bzl.), ll. in Aceton, Chlf., h. A., wl. in Bzl., k. A. — Daraus durch Tritylierung: *2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl-β-methylglucosid*, $C_{42}H_{42}O_{11}S_2$. F. 128 bis 131°. $[\alpha]_D^{24} = +5{,}9°$ (Chlf.), $[\alpha]_D^{24} = +9{,}6°$ (Aceton), $[\alpha]_D^{24} = -21{,}1°$ (Bzl.), ll. in Chlf., Aceton, wl. in Bzl., Ä. u. k. A. Dieses durch Eg.-HBr bei 0° in *2,3-Ditosyl-4-acetyl-β-methylglucosid*. $C_{28}H_{28}O_{11}S_2$. $[\alpha]_D^{22} = -15{,}8°$ (Chlf.), $[\alpha]_D^{22} = -10{,}5$ (Aceton). ll. in Aceton, Chlf., wl. in k. A. Durch Tosylierung in *2,3,6-Trtiosyl-4-acetyl-β-methylglucosid*, $C_{30}H_{34}O_{13}S_3$. F. 131—132°. $[\alpha]_D^{22} = -13{,}9°$ (Chlf.), $[\alpha]_D^{22} = -5{,}1°$ (Aceton), $[\alpha]_D^{22} = -32{,}7°$ (Bzl.). Eine zweite stabile Modifikation (F. 149—150°) wurde beobachtet, die aus der labilen Form (synthet. u. aus Stärkeabbau) entsteht.— Ditosyl-*β*-methylglucosid wird mit Tosylchlorid/Essigsäureanhydrid in *2,3,6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid* übergeführt. F. 149—150°. Dieses mit NaJ in Aceton 20 Stdn. im Ölbad von 120° ergab *2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-jod-β-methylglucosid*, $C_{23}H_{27}O_{10}S_2J$. F. 162—163°. Keine Depression mit Präparat aus *Tritosyljodstärke*. $[\alpha]_D^{18} = +11{,}1°$ (Chlf.), $[\alpha]_D^{18} = +3{,}1°$ (Aceton), $[\alpha]_D^{19} = -17{,}9°$ (Bzl.). Die Jodierung vollzieht sich auch bei kürzerer Rk.-Dauer. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1908—16. 1934. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem.) STENZEL.

D. J. Bell, *Die Synthese von 2,3,6-Tribenzoyl-α-methylglucosid.* Die Konst. der durch Benzoylierung von 2,3-Dibenzoyl-α-methylglucosid erhaltenen Verb. geht aus folgendem hervor: ihr Toluolsulfoderiv. reagiert nicht mit NaJ-Aceton, hat die Toluolsulfogruppe also nicht in Stellung 6. Im 2,3-Dibenzoyl-4,6-ditoluolsulfomethylglucosid ist nur eine Toluolsulfogruppe durch Jod ersetzbar. Die Jodverb. läßt sich in das gleiche Deriv. überführen, das man durch Toluolsulfonierung der Tribenzoylverb. erhält.

Versuche. *2,3-Dibenzoyl-α-methylglucosid.* Darst. nach MATHERS u. ROBERTSON (C. **1934**. I. 36). Vff. finden $[\alpha]_D^{19} = +165{,}6°$ in Chlf., +157° in A. — *2,3,6-Tribenzoyl-α-methylglucosid*, $C_{28}H_{26}O_9$. Aus dem Vorigen mit Benzoylchlorid-Pyridin. Große Prismen aus CH_3OH-W. vom F. 132—133°, $[\alpha]_D^{18} = +141{,}1°$ in Chlf. Ausbeute 65%. — *2,3-Dibenzoyl-4,6-di-p-toluolsulfo-α-methylglucosid*, $C_{35}H_{34}O_{12}S_2$. Nadeln aus A.-Aceton vom F. 122—124°, $[\alpha]_D^{16} = +94{,}58°$ in Chlf. Ausbeute 85%. — *6-Jod-2,3-dibenzoyl-4-p-toluolsulfo-α-methylglucosid*, $C_{28}H_{27}O_9SJ$. Darst. aus dem Vorigen nach OLDHAM u. RUTHERFORD, C. **1932**. I. 2018. Nadeln aus Aceton-A- vom F. 136°, $[\alpha]_D^{19} = +90{,}9°$ in Chlf. Ausbeute quantitativ. — *2,3-Dibenzoyl-4-p-toluolsulfo-α-methylglucosid*, $C_{28}H_{28}O_{10}S$. Aus dem Vorigen mit $AgNO_3$ in Acetonitril. Ausbeute 89%. Nadeln aus A. vom F. 179—180°, $[\alpha]_D^{16} = +106{,}3°$ (Chlf.). — *2,3,6-Tribenzoyl-4-p-toltuolsulfo-α-methylglucosid*, $C_{35}H_{32}O_{10}S$. Aus dem Vorigen durch Benzoylierung oder aus dem Tribenzoat durch Toluolsulfonierung. Ausbeute 75—82%. Nadeln aus Aceton-A. vom F. 158—160°, $[\alpha]_D^{18} = +104{,}2°$ in Chlf. — *6-Jod-2,3,4-tribenzoyl-α-methylglucosid*, $C_{27}H_{33}O_8J$. Aus 2,3,4-Tribenzoyl-6-toluolsulfomethylglucosid nach der Natriumjodidmethode. Ausbeute quantitativ, F. 99—100,5° (Nadeln aus A.-Ä.), $[\alpha]_D^{16} = +42{,}3°$ (Chlf.). Liefert mit $AgNO_3$ 2,3,4-Tribenzoyl-α-methylglucosid vom F. 140—142°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1177—79. London, Univ.) ERLBACH.

R. W. Herbert, E. L. Hirst und **C. E. Wood**, *Optische Rotationsdispersion in der Kohlenhydratgruppe.* III. *Tetramethyl-α-methylglucopyranosid und Tetramethyl-α-methylmannopyranosid.* (II. vgl. C. **1934**. II. 272.) *Tetramethyl-α-methylmannopyranosid* hat im Gegensatz zu der nichtmethylierten Verb. (vgl. C. **1932**. II. 2629) in W., A. u. Chlf. einfache Dispersion für λ 6708—2505. Die Drehung scheint von einer Absorptionsbande in der SCHUMANN-Region (λ ~1600) kontrolliert zu werden. Das Absorptionsspektrum in W. zeigt bis λ = 2100 keine Anzeichen von Selektivität. — In den gleichen Lösungsmm. zeigt *Tetramethyl-α-methylglucopyranosid* eine stärkere

Anomalie als das methylfreie Glucosid. Die Drehung folgt einer Zwei-Term-DRUDE-Gleichung mit einem positiven Term (Bande bei ~1500) u. einem negativen Term (λ ~2500 für W. u. Chlf., 2300 für A.). Die Abweichungen sind nur klein, vielleicht ist der negative Term zusammengesetzt. Das Absorptionsspektrum ist ebenfalls von dem des Mannosederiv. verschieden, bei λ ~2600 tritt ein deutlicher Knick in der Kurve auf. Ob diese Bande für die Drehungsanomalien verantwortlich zu machen ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Homogen gemessen ist die Rotationsdispersion einfach. — Interessant ist der Unterschied zwischen dem Glucose- u. Mannosederiv. Bei dem ersteren ist die Drehung fast unabhängig von dem Lösungsm., aber die Dispersion ist anomal, das Mannosid hat sehr verschiedene Drehwerte, die Dispersion ist einfach. Es scheint sehr schwierig, Absorption u. Rotationsdispersion eindeutig in Beziehung zu setzen. (J. chem. Soc. London **1934**. 1151—55. Edgbaston, Univ. von Birmingham.) ERLBACH.

Ole Lamm, *Experimenteller Beitrag zur Charakteristik wässeriger Stärkelösungen. Messungen mittels der Svedbergschen Ultrazentrifuge.* Vf. beschreibt ausführlich die zu den Verss. verwendete Ultrazentrifuge u. die Messung von Konz.-Gradienten durch Best. der Brechungsexponenten der Schichten der Lsg. mittels der Verzerrung einer durch die Lsg. hindurch betrachteten Skala u. mittels der Krümmung der Lichtstrahlen, welch letztere Methode sich hauptsächlich zur Unters. von Sedimentationsgleichgewichten eignet. — Zu den Verss. wurde ein auf k. Wege aus Kartoffeln bereitetes Prod. benutzt. Lsgg. von dieser Stärke in 40%ig. $ZnCl_2$-Lsg. sind sehr polydispers mit einem mittleren Mol.-Gew. von ca. 940 000; h. in 0,1-n. HCl gel. Stärke ist ebenfalls sehr uneinheitlich, Mol.-Gew. ca. 290 000; nach Vorbehandlung mit 2-n. HCl u. h. in W. gel. immer noch uneinheitlich, aber Mol.-Gew. ca. 13 000. Bei 7-tägiger Behandlung mit 1-n. HCl u. h. Lösen findet Aufspaltung in Stoffe mit Mol.-Gewww. von 30 000 u. 115 000 statt, beide Spaltstücke sind aber uneinheitlich. Bei ähnlich behandelten, aber elektrodialysierten Lsgg. fehlt die höhermolekulare Komponente (Amylopektin) völlig, während β-Amylose zurückgeblieben ist. Beim Überhitzen mit W. (120°) wird die Amylopektinfraktion völlig uneinheitlich u. macht sich bei den Sedimentationsverss. nicht mehr bemerkbar, außer daß sie durch Viscositätserhöhung die Sedimentation der Amylose hemmt. — Bringt man durch kurzes Erhitzen ca. 15% eines Stärkekleisters in Lsg., so ist der l. Teil (β-Amylose) verhältnismäßig homodispers (Mol.-Gew. ca. 54 000). — Aus den Verss. geht hervor, daß die α- im Verhältnis zur β-Komponente um so rascher abgebaut wird, je verdünnter die zur Aufschließung benutzte Säure ist; die β-Komponente wird weniger beeinflußt. — Zwei Sedimentationsgleichgewichtsmessungen an h. gel. Stärke ergeben für die Mol.-Gewww. in verschiedenen Höhen 117—170 000 bzw. 88—293 000, so daß Mittelwertbldg. nicht statthaft erscheint. (Kolloid-Z. **69**. 44—56. Okt. 1934. Upsala, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) LECKE.

J. R. Katz und **A. Weidinger**, *Polymorphie bei Stärkepräparaten mit sogenanntem Verkleisterungsspektrum.* Je nach den Bedingungen der Bldg. von Stärkekleister erhält man Substanzen mit verschiedenen Spektren. Es wird ein sog. V-Spektrum unterschieden, welches bei der Fällung von Stärkekleister in A. in verschiedenen Modifikationen entsteht, je nach der Provenienz des Kleisters; ferner beim Erhitzen von Weizenstärke unter besonderen Bedingungen. Dieses Spektrum wird als ein Krystalldiagramm mit unscharfen Interferenzen oder als eine Überlagerung eines Krystalldiagramms über ein amorphes Diagramm angesehen. Bei besonderen Fällungs- u. Erhitzungsbedingungen erhielten Vff. ein sog. „sehr scharfes V-Spektrum" mit typ. Krystallcharakter, wobei die Interferenzen an ähnlicher Stelle wie im gewöhnlichen V-Spektrum vorkommen. Unter wieder anderen Versuchsbedingungen erhält man aus frischer Stärkelsg. ein amorphes Spektrum. Es wird vermutet, daß in diesem Falle die Häufungsgeschwindigkeit die Ordnungsgeschwindigkeit übertrifft. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 949—51. 1934.) BACH.

A. Dobry und **J. Duclaux**, *Zustand von Cellulosederivaten in Lösung.* II. *Rotationsdispersion von Nitrocellulose und von Zersetzungsprodukten des Cellulosacetats.* (I. vgl. C. **1933**. II. 3834.) Die Ergebnisse von I. hatten Vff. zu dem Schluß geführt, daß in Celluloseacetatlsgg. ein Gemisch einer rechts- u. einer linksdrehenden Form vorliege, die sich voneinander durch Deformation ableiten, u. deren Verhältnis von der Natur des Lösungsm. abhängt. Um diesen Schluß zu überprüfen, werden die Messungen auf Nitrocellulose, Octaacetylcellubiose u. Pentaacetylglucose ausgedehnt. — *Nitrocellulose* wird in 12 Lösungsmm. untersucht; die Drehung wird bei $\lambda = 0{,}65$; 0,58; 0,51 u. 0,47 gemessen. Wenn man die Lösungsmm. nach abnehmender Drehung ordnet, dann erhält

man eine andere Ordnung wie bei Acetylcellulose: Acetylcellulose: Acetonitril > Essigsäure > Aceton > Pyridin; Nitrocellulose: Essigsäure > Acetonitril > Aceton > Pyridin. Es besteht jedoch ein enger Parallelismus zwischen den beiden Reihen; daraus wird gefolgert, daß die Deformation des akt. Mol. im gleichen Sinne erfolgt, u. daher von gleicher Natur ist. Der Drehwert ist geradlinig von der Wellenlänge abhängig, u. alle Geraden gehen durch einen gemeinsamen Punkt. Wie im Falle der Acetylcellulose läßt sich also annehmen, daß sich die eine Form aus der andern durch Deformation ableitet. — *Octaacetylcellobiose* u. *α-Pentaacetyl-d-glucose* verhalten sich genau so wie Acetylcellulose; die nach abnehmendem Drehwert geordneten Lösungsmm. zeigen die gleiche Reihenfolge. *β-Pentaacetyl-d-glucose* verhält sich anders wie die α-Verb.; die Reihenfolge der Lösungsmm. ist anders. Das DARMOIS-Diagramm für die letzten 3 genannten Verbb. besteht ebenfalls aus Geraden, die sich in einem Punkte schneiden. — Zwischen der kolloiden Acetylcellulose u. ihren krystalloiden Zers.-Prodd. besteht kein grundsätzlicher Unterschied. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 967—70. Juli 1934.) LORENZ.

L. Clément und **C. Rivière**, *Über die fraktionierte Fällung und Extraktion von Acetylcellulose.* Vff. untersuchen eine *Acetylcellulose* mit 56,3% Essigsäuregeh., trennen durch fraktionierte Fällung in 6 Fraktionen u. geben die Analysen u. die Löslichkeit in verschiedenen organ. Lösungsmm. an. Es zeigt sich, daß die acetonlösliche Acetylcellulose ein Gemisch von Acetaten mit verschiedenen chem. u. physikal. Eigg. ist. — Ferner wird eine fraktionierte Extraktion mit h. Methanol oder Äthanol u. Äthanol-Acetongemischen (5,5: 4,5) durchgeführt u. von den erhaltenen Fraktionen Stabilität, Acetylgeh., H_2SO_4-Geh. u. Fällungsdaten angegeben. Zusammenfassend kommen Vff. zu denselben Ergebnissen wie TRILLAT. (Vgl. C. **1928**. II. 220. 2326.) (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 1075—82. 1934. Laboratoire de la Société Clément et Rivière.) STENZEL.

O. A. Nelson, *Einige physikalische Konstanten des Anabasins.* Vf. hat aus einer käuflichen Lsg. der Gesamtalkaloide von Anabasis aphylla absol. reines *Anabasin* isoliert. Dasselbe war wasserhell, in allen Verhältnissen mit W. mischbar, erstarrte in CO_2-A. zu einer viscosen M. u. zeigte $D.^{20}_{20}$ 1,0481, n_D^{20} = 1,5443, $[\alpha]_D^{20}$ = —59,66° (vgl. ORECHOW u. MENSCHIKOW, C. **1931**. I. 1772). Der Dampfdruck wurde nach dem Verf. des Vf. (C. **1930**. II. 3837 u. früher) bei Tempp. zwischen 79,0 u. 280,6° bestimmt u. betrug 2,5—756,8 mm. $Kp._{760,0}$ 280,9°. Über die Racemisierung des Anabasins vgl. ORECHOW u. NORKINA (C. **1932**. II. 1633). 10 Monate nach Best. obiger Drehung zeigte eine andere gereinigte Probe $[\alpha]_D^{20}$ = —51,93°, was auf Autoracemisierung bei Raumtemp. schließen läßt. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1989—90. 1934. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.) LINDENBAUM.

A. Orechoff und **S. Norkina**, *Über die Alkaloide von Anabasis aphylla. X. Über die Reduktion des Aphyllidins.* (IX. vgl. C. **1934**. II. 2680.) Über *Aphyllidin* (I) vgl. III. Mitt. (C. **1932**. I. 1667). Das neuerdings über das Perchlorat gereinigte I zeigte einen höheren F., aber eine geringere Drehung, als früher angegeben; die Bruttoformel $C_{15}H_{22}ON_2$ wurde bestätigt. I ist ausgesprochen ungesätt. gegen $KMnO_4$ u. Br. Das Dibromid ist aber unbeständig u. spaltet spontan 1 Mol. HBr ab unter Bldg. eines *Bromaphyllidinhydrobromids.* Das freie *Brom*-I ist sehr beständig; das Br läßt sich weder durch Alkalien noch durch saure oder katalyt. Red. abspalten. — I nimmt katalyt. träge 1 H_2 auf u. liefert eine Base, welche in allen Eigg. mit dem *Aphyllin* (l. c.) ident. ist. Zur Identifizierung ist die *Desbase* besonders gut geeignet. Damit ist der konstitutive Zusammenhang der beiden Alkaloide sichergestellt. — ING (C. **1933**. II. 880) hat durch elektrochem. Red. des Anagyrins, $C_{15}H_{20}ON_2$, eine Base $C_{15}H_{26}N_2$ erhalten u. trotz des um ca. 5° zu niedrigen Drehwertes als d-Spartein betrachtet. Als nun Vff. I der elektrochem. Red. unterwarfen, erhielten sie eine Base $C_{15}H_{26}N_2$, welche mit dem vor einiger Zeit (C. **1933**. I. 3945) aufgefundenen *Pachycarpin* als ident. befunden wurde. Da nun dessen Salze in allen Eigg. — bis auf die Drehungsrichtung — mit denen des l-Sparteins übereinstimmen, darf man wohl das Pachycarpin als *d-Spartein* ansehen. Damit ist der strukturelle Zusammenhang zwischen Aphyllin, I, Anagyrin u. Lupanin hergestellt: alle sind Derivv. des Sparteins. Dagegen scheinen Matrin, Sophocarpin u. Sophoridin einer anderen Reihe anzugehören, da sie durch elektrochem. Red. vom Spartein verschiedene Basen $C_{15}H_{26}N_2$ liefern (vgl. nachst. Ref.).

Versuche. (Mit **T. Maximowa**.) *Aphyllidinperchlorat*, $C_{15}H_{23}O_5N_2Cl$. Aus PAc. umkrystallisiertes I in 10%ig. HCl gel. u. konz. $NaClO_4$-Lsg. zugesetzt. Aus W. Prismen, F. 210—212°, $[\alpha]_D$ = +15,0° in CH_3OH. — *Aphyllidin* (I), $C_{15}H_{22}ON_2$. Aus

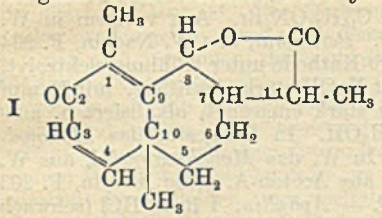
vorigem mit NH_4OH. Aus PAe. Nadeln, F. 112—113°, $[\alpha]_D = +6{,}50°$ in CH_3OH. Durch Lösen in n. HCl u. Einengen das *Hydrochlorid*, aus absol. A. Krystalle, F. 235 bis 237°, $[\alpha]_D = +30{,}0°$ in W. — *Bromaphyllidinhydrobromid*, $C_{15}H_{22}ON_2Br_2$. I in PAe. gel. u. mit Br-Chlf.-Lsg. versetzt. Aus Aceton-A. (3 : 1) Nädelchen, F. 210—211°, $[\alpha]_D = +107{,}7°$ in CH_3OH. — *Bromaphyllidin*, $C_{15}H_{21}ON_2Br$. Aus vorigem in W. mit 50%ig. NaOH u. Ä. Aus PAe., F. 150—152°. *Perchlorat*, aus W. Nadeln, F. 234 bis 235°. — *Pachycarpin*. I in 50%ig. H_2SO_4 an Pb-Kathode unter Kühlung elektrolyt. reduziert, zuerst bei ca. 20°, später bei 40—45°; mit NaOH stark alkalisiert, mit Dampf dest., Destillat mit HCl angesäuert, im Vakuum stark eingeengt, alkalisiert u. ausgeäthert. Kp.$_8$ 173—174°, $[\alpha]_D = +16{,}4°$ in CH_3OH. In Essigester das *Monojodmethylat*, aus absol. A. Krystalle, F. 236—238°. In W. das *Monohydrojodid*, aus W. derbe Würfel, F. 234—235°. In A. das *Dipikrat*, aus Aceton-A. gelbe Nadeln, F. 203 bis 204° (Zers.). *Perchlorat*, aus W., F. 171—172°. — *Aphyllin*. I in n. HCl (schwach sauer) mit PtO_2 hydriert, alkalisiert u. ausgeäthert. Öl lieferte durch Lösen in 2-n. HCl u. Einengen das *Hydrochlorid* in derben Prismen, aus absol. A., F. 207—209°, $[\alpha]_D = +12{,}91°$ in W. Daraus frei gemachte Base in Aceton übergeführt in das *Jodmethylat*, Nadeln, F. 207—208°, dieses in W. mit Ag_2O umgesetzt, Filtrat im Vakuum verdampft; Rückstand war *Des-N-methylaphyllin*, aus PAe. Nadeln, F. 121—122° (frühere Angabe 113—115° war irrtümlich). — Hydrierung des I bei 80—90° lieferte sehr wenig in Ä. l. Basen; aus diesen wurde *Pachycarpindipikrat*, $C_{15}H_{26}N_2$, 2 $C_6H_3O_7N_3$, gewonnen, aus A.-Aceton Nädelchen, F. 205—206° (Zers.). (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1845—49. 7/11. 1934.) Lindenbaum.

A. Orechoff, M. Rabinowitsch und **R. Konowalowa**, *Über Sophoraalkaloide.* VI. *Über die hochsiedenden Basen des Krautes von Sophora pachycarpa. Beiträge zur Kenntnis des Sophoridins und Sophocarpins.* (V. vgl. C. **1934**. II. 2679.) Wie in der I. Mitt. (C. **1933**. I. 3945) berichtet, läßt sich das aus dem Kraut genannter Pflanze isolierte Alkaloidgemisch in einen niedrig- u. einen hochsd. Anteil zerlegen. Vff. haben jetzt auch den letzteren untersucht u. aus demselben mittels des Hydrojodidverf. 2 Alkaloide $C_{15}H_{24}ON_2$ isoliert, welche mit den beiden aus den Samen derselben Pflanze isolierten Basen *Sophocarpin* u. *Sophocarpidin* (IV. Mitt., C. **1934**. I. 1501) ident. waren. Auch das Mengenverhältnis dieser Basen war ungefähr das gleiche. Die Samen unterscheiden sich also von dem Kraut lediglich durch das Fehlen des niedrigsd. Pachycarpins. — Verss., die Konst. des Sophocarpins, sowie des *Sophoridins* (III. Mitt., C. **1933**. II. 1359) mittels Hofmannschen Abbaus, Einw. von CH_3MgJ oder BrCN aufzuklären, verliefen ergebnislos. — Entsprechend den Erfahrungen von Ing (C. **1933**. II. 880) beim Anagyrin wäre zu erwarten gewesen, daß man durch elektrochem. Red. des linksdrehenden Sophocarpins zum rechtsdrehenden Pachycarpin (wahrscheinlich = d-Spartein) gelangen würde. Der Vers. ergab jedoch eine ebenfalls linksdrehende Base $C_{15}H_{26}N_2$, völlig verschieden vom Pachycarpin; dieselbe dreht viel stärker, erstarrt krystallin u. bildet ein Dijodmethylat. Der analoge Vers. mit dem Sophoridin, $C_{15}H_{26}ON_2$, ergab wieder eine andere linksdrehende Base $C_{15}H_{26}N_2$, welche nicht krystallisiert, viel stärker dreht u. auch ein Dijodmethylat bildet. Ein Red.-Vers. mit dem Sophocarpidin gab ein ganz ungünstiges Resultat.

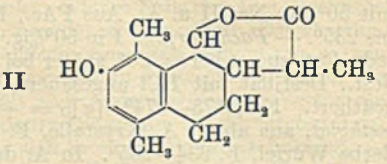
Versuche. Aufarbeitung des hochsd. Basengemisches aus dem Sophorakraut vgl. Original. *Sophocarpinhydrat*, aus Ä. Nadeln, F. 73—76°, $[\alpha]_D = -26{,}4°$ in A. *Sophocarpin*, F. 53—54°. *Sophocarpidin*, F. 73—75°. *Sophocarpidinsaures Kalium*, aus absol. A. Nadeln, F. 160—165°. — *Base* $C_{15}H_{26}N_2$. Durch elektrochem. Red. des Sophocarpins, ganz wie im vorst. Ref. beschrieben. Kp.$_5$ 153—154°, krystallin erstarrend, aber wegen großer Löslichkeit nicht umkrystallisierbar, $[\alpha]_D = -26{,}2°$ in A. — *Dijodmethylat*, $C_{17}H_{32}N_2J_2$. In Aceton mit CH_3J (Rohr, 100°, 4 Stdn.). Aus W. hellgelbliche Täfelchen, F. > 260°. — *Base* $C_{15}H_{26}N_2$. Ebenso aus Sophoridin. Kp.$_4$ 172 bis 173°, $[\alpha]_D = -37{,}1°$ in A. — *Dijodmethylat*, $C_{17}H_{32}N_2J_2$. Darst. in A. wie oben. Aus verd. A. hellgelbliche Kryställchen, F. > 260°. Wird aus wss. Lsg. durch 50%ig. NaOH unverändert gefällt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1850—55. 7/11. 1934. Moskau, Pharmazeut. Forschungsinst.) Lindenbaum.

George R. Clemo, *β-Santonin.* Obwohl 16 stereoisomere Formen von *Santonin* (I) möglich sind, scheint bisher nur das natürlich vorkommende l-Santonin beschrieben worden zu sein. Proben von Artemisia von der Nordwestgrenze Indiens lieferten ein in den Farbrkk. dem gewöhnlichen Santonin sehr ähnliches, in F. u. Drehung von ihm verschiedenes Stereoisomeres, das *β-Santonin*, das sich auch in den nach Abtrennung des Santonins erhaltenen Mutterlaugen von Artemisiaarten anderer Gegenden

fand: $C_{15}H_{18}O_3$, Prismen (aus A.), F. 216—218°; $[\alpha]_D^{19} = -137{,}2°$ (Chlf.; $c = 5$), wird am Licht gelb. Oxim, $C_{15}H_{19}O_3N$, Prismen (aus A.), F. 224°. — Von den 4 möglichen Tetrahydroderivv. wurden bei der Red. mit H_2 (+ palladisierte Tierkohle) in Essigsäure 2 rein erhalten: *Tetrahydro-β-santonin-a*, $C_{15}H_{22}O_3$, Prismen (aus Essigester),



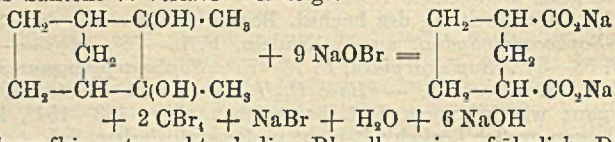
I



II

F. 207—208°, fast unl. in k. Essigester, swl. in sd. W., u. *Tetrahydro-β-santonin-b*, $C_{15}H_{22}O_3$, Prismen (aus A.), F. 125—126°. Letzteres entsteht allein bei katalyt. Red. von β-Santonin in A. Beide Tetrahydroverbb. geben bei 24-std. Kochen mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl *Desoxytetrahydro-β-santonin*, $C_{15}H_{24}O_2$, Krystalle (aus PAe.), F. 75—76°. Liefert mit Se bei 280—340° (48 Stdn.) *1-Methyl-7-äthylnaphthalin*. — Behandeln von β-Santonin mit starker H_2SO_4 (50°; 20 Stdn.) oder rauchender HCl (30°; 45 Stdn.) führt zu *l-Desmotropo-β-santonin*, $C_{15}H_{18}O_3$ (II), Prismen (aus A.), F. 253°; $[\alpha]_D^{20} = -101{,}7°$ (Essigester; $c = 0{,}3$). Acetylderiv., $C_{17}H_{20}O_4$, F. 156—157°. — *l-Desmotroposantonin* (*l-Isodesmotropo-β-santonin*), $C_{15}H_{18}O_3$, aus II mit wss. KOH (210°; 1 Stde.), F. 94°; $[\alpha]_D^{20} = -136{,}8°$, ident. mit dem gewöhnlichen Desmotroposantonin aus Santonin, gibt bei Red. mit Zn-Staub die auch aus gewöhnlichem Santonin entstehende *d-santonige Säure*. — *d-β-santonige Säure*, $C_{15}H_{20}O_3$ (III) aus II mit Zn-Staub u. verd. Essigsäure, Prismen, F. 174°; $[\alpha]_D^{20} = +54{,}9°$ (A.; $c = 1$). Liefert mit $Ba(OH)_2$ bei 360° (3/4 Stde.) *1,4-Dimethylnaphthol-2*, $C_{12}H_{12}O$, F. 134°, u. eine d-β-santonige Säure vom F. 152° u. $[\alpha]_D^{20} = +60{,}9°$ (A.; $c = 0{,}6$), deren Misch-F. mit d,l-santoniger Säure (F. 153°) bei 140—145° liegt. (J. chem. Soc. London **1934**. 1343—46. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) BEHRLE.

John Palmén, *Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylpinakole*. SEMMLER u. BARTELT (Ber. dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 386) haben durch Oxydation des Santendiketons mit alkal. NaOBr-Lsg. trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (F. 87°) erhalten, obwohl eigentlich die cis-Säure zu erwarten war. Bei Wiederholung jenes Vers. konnte Vf. nur Spuren der trans-Säure isolieren. Dagegen lieferte ein Santendiketon, welches noch *Santenglykol* enthielt, die *cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure* (F. 121°). Diese rührte offenbar von dem Glykol her, u. tatsächlich wurde durch Einw. von NaOBr auf letzteres die cis-Säure mit guter Ausbeute erhalten. Die gebildete CBr_4-Menge zeigte, daß 2 CH_3 abgespalten waren. Die Rk. beweist die Konst. des Santenglykols u. des Santens u. verläuft wie folgt:



$$+ 2\,CBr_4 + NaBr + H_2O + 6\,NaOH$$

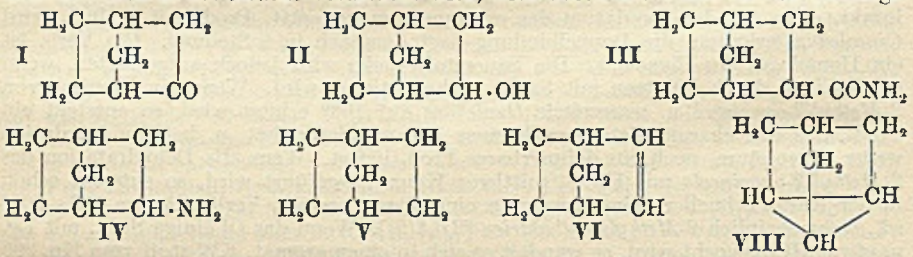
Vf. hat daraufhin untersucht, ob diese Rk. allgemein auf ähnliche Dimethylglykole angewendet werden kann. Es lieferten: *Tetramethyläthylenglykol* (*Pinakol*), $(CH_3)_2C(OH)\cdot(HO)C(CH_3)_2$, 82% CBr_4 u. 69% *$CH_3\cdot CO_2H$*; *Dimethyldiäthyläthylenglykol*, $(C_2H_5)(CH_3)C(OH)\cdot(HO)C(CH_3)(C_2H_5)$, 77% CBr_4 u. 53% *$C_2H_5\cdot CO_2H$*; *Dimethyldiphenyläthylenglykol*, $(C_6H_5)(CH_3)C(OH)\cdot(HO)C(CH_3)(C_6H_5)$, 95% CBr_4 u. 90% *$C_6H_5\cdot CO_2H$*; *9,10-Dimethyl-9,10-dioxy-9,10-dihydrophenanthren* 77% CBr_4 u. 31% *Diphensäure*; *Santenglykol* 82% CBr_4 u. 37% *cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure*; *2,3-Dimethyl-2,3-dioxycamphan* 66% CBr_4 u. 63% *d-Camphersäure*. Aus diesen Verss. folgt, daß die Gruppierung $CH_3\cdot C(OH)\cdot C(OH)\cdot CH_3$ durch k. NaOBr-Lsg. unter Abspaltung der beiden CH_3 als CBr_4 zur Dicarbonsäuregruppe oxydiert wird. Um die NaOBr-Lsg. beständig zu erhalten, ist ein gewisser Alkaliüberschuß zweckmäßig; ein Überschuß an NaOBr ist erforderlich. — Da das Verf. für die Konst.-Best. von großer Bedeutung ist,

hat Vf. zahlreiche Verss. mit Pinakol, Santenglykol u. Dimethyldioxycamphan ausgeführt, um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Durch Blindverss. wurde festgestellt, in welchem Maße das NaOBr durch Selbstzers. an Stärke einbüßt. Es hat sich gezeigt, daß die CBr_4-Ausbeuten 80—90% erreichen. Pinakol u. Dimethyldioxycamphan geben eine ungefähr gleiche Rohausbeute mit 20 bzw. 65% NaOBr-Überschuß. Die Nebenrkk. verbrauchen nur wenig NaOBr, aber bei der langen Rk.-Dauer bildet sich doch etwas Bromat. Beim Santenglykol beträgt die Ausbeute an Säure nur ca. 46%, u. das NaOBr wird sehr schnell völlig verbraucht. Wahrscheinlich wird die zuerst gebildete Cyclopentandicarbonsäure weiter angegriffen, denn die CBr_4-Ausbeute erreicht fast 80%. — Ausführung der Verss. vgl. Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] **141**. 113 bis 122. 7/11. 1934. Helsingfors, Univ. u. Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Andrea Gandini, *Tertiäre Alkohole des Cineols. Beziehungen zwischen dem Cineol- und Camphanring.* Vf. untersucht die Dehydratation von 3 tert. Alkoholen des Cineols, um analog wie bei den tert. Alkoholen des Camphans unter intermediärer Bldg. von tricycl. Prodd. event. die WAGNERsche Umwandlung zu erreichen, die bei der Dehydratation des Borneols zum Camphen führt. — *2-Methyl-2-oxycineol*, $C_{11}H_{20}O_2$, durch Einw. von *Methylmagnesiumjodid* auf eine Lsg. von *2-Oxocineol* in wasserfreiem Ä. in einer Kältemischung. Das Rk.-Prod. wird mit Eis zers. Die Verb. wird in 2 Stereoisomeren erhalten. Das eine Isomere ist bei gewöhnlicher Temp. fl., das andere zeigt den F. 67°. Das ölige Prod. wandelt sich langsam in das krystalline Prod. um. Die Dehydratation des tert. Alkohols wird durch Erhitzen zum Sieden erreicht. Hierbei bleibt die O-Brücke intakt, denn bei der Oxydation des entstandenen ungesätt. Prod. mit $KMnO_4$ wird *Cineolsäure* erhalten, die Doppelbindung liegt demnach in 2-Stellung. Die Verb. ist ein Homologes des Cineolens. Die Sauerstoffbrücke wird jedoch aufgespalten, wenn der Alkohol durch Erhitzen mit Säuren dehydratisiert wird. Wenn ein Gemisch von *2-Methyl-2-oxycineol* u. wasserfreie *Oxalsäure* auf 100° erhitzt wird, so entsteht ein Prod., das den charakterist. Geruch eines Dipentenderiv. hat, u. bei der Oxydation weder Cineolsäure, noch ein definierbares Prod. liefert. Wenn die Dehydratation des *2-Methyl-2-oxycineols* mit H_2SO_4 mittlerer Konz. ausgeführt wird, so entsteht schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen eine ölige ungesätt. Verb., die um 200—205° sd., wahrscheinlich *2-Methylmenthantrien-[2,6,8(9)]*. Wenn das Öl einige Stdn. mit Eg. u. etwas HCl gekocht wird, so wandelt es sich in einen aromat. KW-stoff vom Kp. 205 bis 210° um, der mit Brom in Ggw. von Al *Tetrabrom-o-xylol*, F. 258—260°, liefert. — Die Oxydation des *2-Methyl-2-oxycineols* mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. verläuft ebenso wie die des Ausgangsketons: es entsteht sowohl *Cineolsäure*, wie *Terebinsäure* über das *Ketolacton der Homoterpenylsäure* (vgl. C. **1934**. II. 241), dessen *Semicarbazon* bei 200° schm. — *2-Äthyl-2-oxycineol*, $C_{12}H_{22}O_2$, durch Einw. von *Äthylmagnesiumjodid* auf *2-Oxocineol* wie beim niedrigeren Homologen. Die äth. Lsg. der Mg-Verb. wird dann ca. 1 Stde. zum Sieden erhitzt u. nach 24 Stdn. durch Eis zers. Die Verb. wird in zwei Modifikationen erhalten: das eine Isomere schm. bei 74°, das andere bei 100°. Die Oxydation mit Permanganat verläuft wie beim *2-Methyl-2-oxycineol*, es entstehen *Cineolsäure* u. das *Ketolacton der Homoterpenylsäure*. Bei der Dehydratation durch Erhitzen zum Sieden entsteht *Äthylcineolen*, das mit Permanganat *Cineolsäure* liefert. Durch Einw. von Mineralsäure entsteht aus *2-Äthyl-2-oxycineol 2-Äthyl-p-cymol*. — *2-Phenyl-2-oxycineol*, $C_{16}H_{22}O_2$, durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *2-Oxocineol* in äth. Lsg. Die Verb. wird in 2 Isomeren erhalten: F. 119°, F. 84°. Die Oxydation verläuft ebenso wie bei den beiden anderen Verbb. Bei der Einw. von Mineralsäuren bildet sich *2-Phenyl-p-cymol*. Bei der Dehydratation durch Erhitzen zum Sieden entstehen 2 Fraktionen. Die Fraktion zwischen 212—214° liefert bei der Oxydation mit Permanganat *Cineolsäure*; bei 300° geht ein gelbliches Öl über, das bei der Oxydation undefinierbare Prodd. liefert. (Gazz. chim. ital. **64**. 594—606. 1934. Genua, Univ.) FIEDLER.

Gustav Komppa und **Siegfried Beckmann**, *Über die Norcamphergruppe.* I. (Vgl. C. **1934**. I. 3587.) Reduziert man den Norcampher (I) von KOMPPA u. HINTIKKA katalyt. in saurer Lsg., so erhält man einen offenbar einheitlichen sek. Alkohol II, dessen Konfiguration noch nicht bekannt ist; er wird vorläufig als α-Norborneol bezeichnet. Bei der Red. mit Na u. A. erhält man daneben eine geringe Menge des diastereoisomeren β-Norborneols, die sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren kaum abtrennen läßt. Die Darst. des β-Norborneols gelingt durch HOFMANNschen Abbau des Bicyclo-[1,2,2]-heptancarbonsäure-(2)-amids (III) u. Behandlung des entstandenen β-Norbornylamins (IV) mit HNO_2. Eine Dehydratation des Alkohols zu ungesätt. KW-stoff, wie sie bei alicycl. Alkoholen oft beobachtet wird, tritt hier nicht ein. Der Alkohol unterscheidet

sich im F. u. im F. des Phenylurethans wesentlich vom α-Norborneol u. gibt mit CrO_3 Norcampher. Da β-Norborneol sehr schwer W. abspaltet u. das Cl im β-Norbornylchlorid sehr fest gebunden ist, nehmen Vff. an, daß dem α-Norborneol die Konfiguration des Isoborneols, dem β-Norborneol die des Borneols zukommt. — Da der HOFMANNsche Abbau der Bicycloheptancarbonsäure umständlich ist u. mit ziemlich geringer Ausbeute verläuft, wurde später der von NAEGELI (C. **1929**. I. 2167) modifizierte CURTIUSsche Abbau benutzt; in Bzl.-Lsg. konnte merkwürdigerweise keine oder nur geringe Umsetzung erzielt werden, wohl aber in Xylol. — Verss., den der Norcampher gruppe zugrunde liegenden KW-stoff V, der zweckmäßig als Norbornylan bezeichnet wird, aus dem Norcampher nach WOLFF-KISHNER darzustellen, waren erfolglos; man erhält ihn aber in guter Ausbeute durch Red. von Norbornylchlorid oder -bromid mit Na u. A. Der ungesätt. KW-stoff VI (Norbornylen) wurde durch Erhitzen von Norbornylbromid mit Chinolin erhalten. Die Darst. aus β-Norborneol gelang nicht; der Alkohol spaltet sehr schwer H_2O ab u. sublimiert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ größtenteils unverändert. P_2O_5 spaltet W. ab, bewirkt aber weitgehende Verkohlung. β-Norbornylchlorid wird durch sd. Chinolin kaum angegriffen. VI wird durch $KMnO_4$ ziemlich schwer angegriffen. Norcyclen (VII) scheint nicht in größerer Menge beigemischt zu sein; Br, NOCl u. $C_6H_5 \cdot N_3$ werden glatt addiert. Die Addition von $C_6H_5 \cdot N_3$ ist bemerkenswert, weil nach ALDER u. STEIN (C. **1933**. I. 2691) Bornylen u. Apobornylen diese Rk. nicht zeigen. Die Annahme dieser Autoren, daß das Verh. von Bornylen u. Apobornylen durch die Substituenten in der Brücke verursacht wird, wird durch das Verh. von VI bestätigt.



Versuche. *α-Norborneol*, $C_7H_{12}O$ (II), durch Hydrierung von I in A. bei Ggw. von Pt-Kolloid u. salzsaurer $PdCl_2$-Lsg., weniger rein durch Red. von I mit Na u. sd. A. Krystalle aus Lg., F. (nach der Sublimation) 149—150°. Schwerer flüchtig als I. *Phenylurethan*, $C_{14}H_{17}O_2N$, Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 159—160°. — *Bicyclo-[1,2,2]-heptancarbonsäure-(2)-chlorid*, aus der Säure u. PCl_3 auf dem Wasserbad. Kp.$_{750}$ 200 bis 202°, Kp.$_8$ 80—81°. *β-Norbornylisocyanat*, $C_8H_{11}ON$, aus dem Säurechlorid u. nach NELLES (C. **1932**. II. 2956) aktiviertem NaN_3 in Xylol bei 120—140°. Stechend riechendes Öl, Kp.$_9$ 71—72°, färbt sich allmählich gelblich. *N,N'-Di-β-norbornylharnstoff*, $C_{15}H_{24}ON_2$, bei mehrstündigem Kochen des Isocyanats mit W. Krystalle aus A. (bei sehr langsamem Krystallisieren große Nadeln), F. 257—259° (Zers.). *β-Norbornylamin*, $C_7H_{13}N$ (IV) bei kurzem Kochen des Isocyanats mit konz. HCl oder durch Abbau von Bicycloheptancarbonsäureamid mit NaOBr. Krystalle, F. ca. 75—80°, Kp. 156—157°. Riecht nach NH_3 u. gekochten Krebsschalen. Zieht aus der Luft CO_2 an. $C_7H_{14}N$ + HCl, Nadeln aus absol. A. + Ä., F. ca. 260° (Zers.). $C_7H_{14}N$ + $HAuCl_4$, gelbe Prismen u. Nadeln aus wss.-methylalkoh. HCl, F. 211—212° (Zers.). 2 $C_7H_{14}N$ + H_2PtCl_6, orangegelbe Blättchen aus verd. HCl. Zers. sich oberhalb 200°. *Pikrat*, $C_7H_{14}N$ + $C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln u. Prismen aus A., F. 174—175°. *β-Norbornylharnstoff*, $C_8H_{14}ON_2$, Nadeln aus Methanol, F. 196—197°. *β-Norbornylphenylthioharnstoff*, Nadeln aus Methanol, F. 154—155°. — *β-Norborneol*, $C_7H_{12}O$ (II), aus β-Norbornylaminhydrochlorid in W. u. $NaNO_2$ in Eg. Krystalle aus Lg., F. 127—128°, Kp.$_{760}$ 176—177°. Gibt mit CrO_3 u. verd. H_2SO_4 Norcampher (F. 90—91°) u. ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Nebenprod. *Phenylurethan*, $C_{14}H_{17}O_2N$, Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 145—146°. *Saures Phthalat*, $C_{15}H_{16}O_4$, mit Phthalsäurcanhydrid bei 140—160°. Drüsen aus Essigester-Lg., F. 102—103°. *Acetat*, $C_9H_{14}O_2$, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei schwachem Sieden. Öl, riecht ähnlich wie Bornylacetat, erstarrt bei —10° nicht. Kp.$_{20}$ 89—90°, $D.^{20}_4$ 1,0247, n_α^{20} = 1,45621, n_D^{20} = 1,45864. — *β-Norbornylchlorid*, $C_7H_{11}Cl$, aus β-Norborneol u. PCl_5 in PAe. bei gewöhnlicher Temp. Erstarrt bei ca. —5°, Kp.$_{25}$ 66—67°, Kp. 160—162°. *β-Norbornylbromid*, $C_7H_{11}Br$, aus β-Norborneol u. PBr_5 in Lg., zuletzt auf dem Wasserbad. Erstarrt nicht bei —10°,

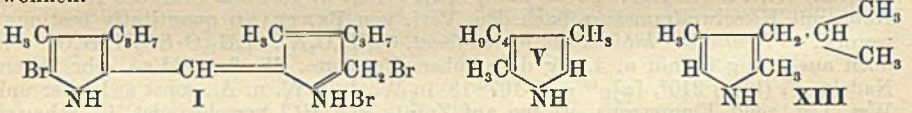
Technische Hochschule

Kp.$_{30}$ 81—83°. — *Norbornylan, Bicyclo-[1,2,2]-heptan,* C_7H_{12} (V), aus β-Norborn[illegible]chlorid oder -bromid u. Na in absol. A. Krystalle, F. 86—87°. Außergewöhnlich flüchtig, riecht dumpf u. betäubend. *Norbornylen,* C_7H_{10} (VI), aus β-Norborneol u. P_2O_5, besser aus β-Norbornylbromid u. sd. Chinolin. Krystalle aus Methanol + W., verflüchtigt sich an der Luft sehr rasch. F. 51—53° bzw. 52—54° (zugeschm. Röhrchen). Gibt mit Br in Chlf. ein öliges Dibromid; entfärbt $KMnO_4$-Sodalsg. ziemlich langsam. *Nitrosochlorid,* $C_7H_{10}ONCl$, Nadeln aus Chlf., F. 157—158°. *Verb. mit Phenylazid* $C_{13}H_{15}N_3$, Prismen aus Methanol, F. 101—102°. (Liebigs Ann. Chem. **512**. 172—85. 1934. Helsinki, Techn. Hochschule.) Ostertag.

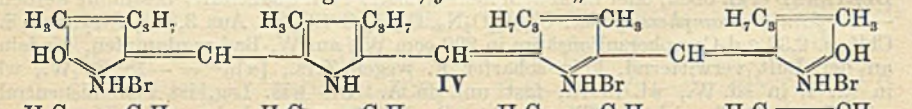
F. Girault, *Über die Camphersulfonsäure und einige Camphersulfonate.* Vf. hat nach dem Reychlerschen Verf. *d-Camphersulfonsäure* dargestellt; dieselbe besaß F. (bloc) 194°, $[\alpha]_D = +20°\ 36'$ in W., $p_H = 1{,}2$ (0,1-n. Lsg.). Vf. hat die Säure mit gewissen organ. Basen zu Salzen verbunden, welche auf ihre pharmakodynam. Wrkg. geprüft werden sollen. — *d-Camphersulfonat des p-Aminobenzoyl-β-diäthylaminoäthanols,* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$. 2,725 g Novocain in W. lösen, 10 ccm n. NaOH zugeben u. ausäthern, äth. Lsg. mit Lsg. von 2,32 g d-Camphersulfonsäure in sehr wenig W. schütteln, wss. Lsg. über H_2SO_4 verdunsten lassen; zuerst Sirup, dann Krystalle. Aus A., F. (bloc) 138—139°, $[\alpha]_D^{18} = +15°\ 36'$ in W., lackmusneutral. Wird durch $AgNO_3$ oder $CaCl_2$ nicht gefällt u. gibt alle Rkk. des Novocains. Kann mit Kieselwolframsäure nach dem Verf. von Bertrand quantitativ bestimmt werden. — *Neutrales Chinin-d-camphersulfonat,* $C_{20}H_{24}O_2N_2$, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$, H_2O. Wie oben aus 3,24 g Chinin u. 4,64 g d-Camphersulfonsäure. Weiße, seidige, sehr bittere Nadeln, F. (bloc) 210°, $[\alpha]_D^{18} = -107°\ 18'$ in W., l. in W. u. A., sonst swl. oder unl. Wss. Lsg. zeigt Fluorescenz, welche auf Zusatz von HCl verschwindet, ist schwach lackmussauer, wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt u. gibt die Rkk. des Chinins. Kann nach Bertrand (vgl. oben) oder nach dem mercurimetr. Verf. quantitativ bestimmt werden. — *Strychnin-d-camphersulfonat,* $C_{21}H_{22}O_2N_2$, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$. Aus 3,34 g Strychnin in Chlf. u. 2,32 g d-Camphersulfonsäure in 200 ccm W.; auf W.-Bad verdampfen. Nadeln, an der Luft verwitternd, kein scharfer F. wegen Zers., $[\alpha]_D^{18} = -18°$ in W., wl. in k., l. in sd. W., wl. in A., fast unl. in Ä. Die wss. Lsg. ist lackmusneutral, wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt u. gibt alle Rkk. des Strychnins. Kann nach dem mercurimetr. Verf.quantitativ bestimmt werden. (J. Pharmac. Chim. [8] **20** (126). 207—17. 1934.) Lindenbaum.

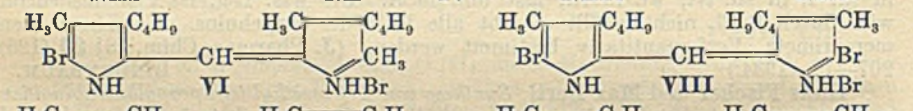
Hans Fischer und **Max Bertl,** *Synthese von Tetramethyl-tetrapropylbilirubinoiden, von Tetramethyltetrabutylporphyrin I, II und IV, von Tetramethyltetraisobutylporphyrin I, sowie von Tetramethyldipropylporphindipropionsäure XIII.* 31. Mitt. *zur Kenntnis der Porphyrine.* (30. vgl. C. **1934**. II. 2681.) *2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol* (C. **1931**. I. 3470) ließ sich mit Br in Eg. oder in CCl_4 in ein Gemisch von *5-Brom-5'-brommethyl-4,3'-dimethyl-3,4'-dipropylpyrromethenhydrobromid* (I) u. *5-Brom-4,3',5'-trimethyl-3,4'-dipropylpyrromethenhydrobromid* (II) überführen. Vorhandenes Perbrom konnte mit Aceton leicht entfernt werden. Beim Umkrystallisieren von dem Gemisch aus CH_3OH wird bereits die Brommethylgruppe von I in Methyl übergeführt. Der Austausch des Br in II gegen OH gelang mit Ag-Acetat, K-Acetat oder Na-Acetat in Eg. (vgl. C. **1932**. II. 384), oder besser mit $NaOCH_3$ bei 150—160° (vgl. C. **1931**. I. 3361). Das so erhaltene *5-Oxy-4,3',5'-trimethyl-3,4'-dipropylpyrromethen* (III) ging bei der Bromierung in ein Gemisch von *1,10-Dioxy-2,4,7,9-tetramethyl-3,5,6,8-tetrapropyltetrapyrro-11,14,18-trientrihydrobromid* (IV) u. einem bronzeglänzenden Dihydrobromid unbekannter Konst. über. IV löst sich in Chlf. mit blaugrüner Farbe u. gibt die Gmelinsche Rk. IV bildet sich schon außerordentlich leicht aus III, so z. B. schon mit $KBrO_3$, Chromsäure, $FeCl_3$ oder SO_2Cl_2. — *2,4-Dimethyl-3-butylpyrrol* (V) wurde aus *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol* durch Einführung der Butyrylgruppe mit Buttersäurechlorid u. nachfolgender Red. derselben nach Wolff-Kishner gewonnen. Aus *2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-carbäthoxypyrrol* wurden *2,4-Dimethyl-3-butyrylpyrrol-5-carbonsäure, 2,4-Dimethyl-3-butyrylpyrrol* u. hieraus mit HCOOH—HBr *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dibutyrylpyrromethenhydrobromid,* mit H_2CO-A.-HCl das *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dibutyrylpyrromethan* erhalten. Auch *2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-formylpyrrol* wurde dargestellt (vgl. C. **1930**. II. 920). — Die Darst. von *5-Brom-4,3',5'-trimethyl-3,4'-dibutylpyrromethenhydrobromid* (VI) bzw. von seinem 5'-Brommethylderiv. gelang aus V durch Bromierung. Das Methengemisch wurde durch Schmelzen in Brenzweinsäure in das *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrabutylporphyrin* (VII) übergeführt. — *2,4-Dimethyl-3-butyl-5-carbäthoxypyrrol* lieferte bei der Bromierung mit 1 Mol Br

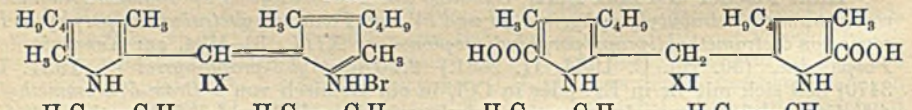
einen Monobromkörper, der beim Verkochen in CH_3OH unter Zusatz von Formalin in *4,4'-Dimethyl-3,3'-dibutyl-5,5'-dicarbäthoxypyrromethan* überging. Hieraus wurde dann nach Vers. zur Dicarbonsäure XI u. darauffolgender Bromierung das *5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-dibutylpyrromethenhydrobromid* (VIII) erhalten. — *2,4-Dimethyl-3-butylpyrrol* ging mit HCOOH-HBr in das *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dibutylpyrromethenhydrobromid* (IX) über. VIII u. IX gaben beim Erhitzen bereits Porphyrin. Besser war die Ausbeute an *1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,5,8-tetrabutylporphin* (X) nach vorherigem Aufbromieren von IX in Eg. zum *5,5'-Dibrommethyl-3,3'-dimethyl-4,4'-dibutylpyrromethenhydrobromid*. — Die Dicarbonsäure XI konnte durch Durchleiten von Luft in HCOOH oder in sd. Eg. in das *1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrabutylporphin* (XII) übergeführt werden. — In *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol* wurde die Isobutylgruppe in analoger Weise wie oben die Butylgruppe eingeführt. Das so erhaltene *2,4-Dimethyl-3-isobutylpyrrol* (XIII) gab in Eg. mit Br ein Pyrromethengemisch, aus dem in der Brenzweinsäureschmelze das *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraisobutylporphin*, ein Ä.- u. öllösliches Porphyrin resultierte. — Von **W. Lautenschlager** wurde aus *5,5'-Brommethyl-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropylpyrromethenhydrobromid* u. *5,5'-Dibrom-4,4'-dimethylpyrromethen-3,3'-dipropionsäurehydrobromid* das *2,3,5,8-Tetramethyl-1,4-dipropylporphin-6,7-dipropionsäure* XIII (XIV) ein homologes Porphyrin des Mesoporphyrins XIII gewonnen.

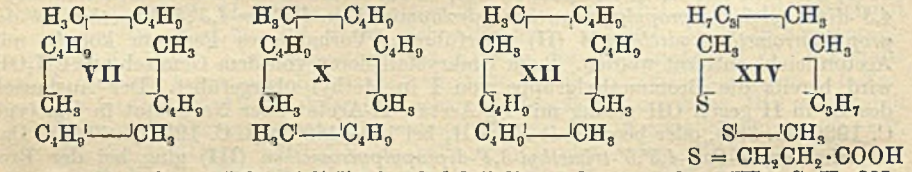


Formel II gleich I, jedoch statt „CH_2Br“: CH_3
Formel III gleich II, jedoch statt „Br“: OH







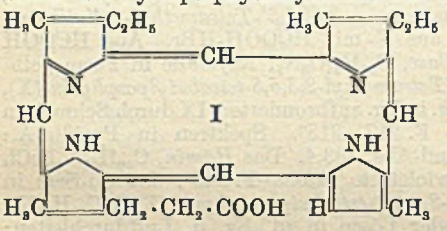


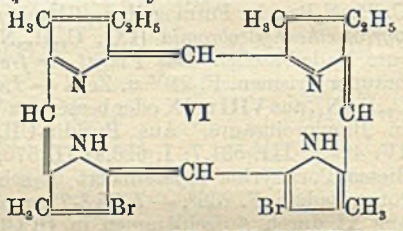
S = CH_2CH_2·COOH

Versuche. *5-Oxy-4,3',5'-trimethyl-3,4'-dipropylpyrromethen* (III), $C_{18}H_{25}ON_2$, aus II mit Silberacetat in Eg. oder mit Na-Methylat im Bombenrohr bei 150—160°. Aus Pyridin-CH_3OH dunkelgelbe Prismen, F. 202°. — *1,10-Dioxy-2,4,7,9-tetramethyl-3,5,6,8-tetrapropyltetrapyrro-11,14,18-trientrihydrobromid* (IV), $C_{35}H_{47}O_2N_4Br_3$, aus III durch Bromierung in Eg. Aus dem Eg. krystallisiert beim Abkühlen ein Körper $C_{35}H_{48}O_3N_4Br_2$. Gmelinsche Rk. negativ. Mit Soda kann die freie Base, $C_{35}H_{46}O_3N_4$, erhalten werden. Bronzegrüne Prismen, F. 280—282°. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zugabe von Ä. das Bilirubinoid IV aus. — *2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{13}H_{19}O_3N$, aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol u. Butyrylchlorid mit $AlCl_3$. Nach Zers. mit Eis u. Umkrystallisieren aus A. Prismen, F. 117°. — *2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-carbonsäurepyrrol*, $C_{11}H_{15}O_3N$, aus 2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-carbäthoxypyrrol durch Verseifen mit NaOH in A. u. W. Nach Fällen mit HCl u. Umkrystallisieren aus CH_3OH, Nadeln, F. 182°. — *2,4-Dimethyl-3-butyrylpyrrol*, $C_{10}H_{15}ON$, durch Dest. der Säure im Schwertkolben unter Zusatz von etwas Sand. Aus CH_3OH, F. 76°. — *3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dibutyrylpyrromethenhydrobromid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2Br$, aus dem Pyrrol mit HCOOH-HBr im sd. W.-Bad. Aus HCOOH rote Tafeln. — *3,3',5,5'-Tetra-*

methyl-4,4'-dibutyrylpyrromethan, $C_{21}H_{30}O_2N_2$, aus 2,4-Dimethyl-3-butyrylpyrrol mit CH_3OH u. Formaldehyd. Aus CH_3OH, F. 184°. — *2,4-Dimethyl-3-butylpyrrol* (V), $C_{10}H_{16}N$, aus 2,4-Dimethyl-3-butyryl-5-carbäthoxypyrrol mit Na-Äthylat u. Hydrazinhydrat durch 12-std. Erhitzen auf 160—170°. Nach W.-Dampfdest. u. Aufarbeiten über Ä. wird ein farbloses Öl erhalten. $Kp._{12}$ 100—120°; mit Pikrinsäure in Ä. gibt es ein gelbes *Pikrat*, $C_{16}H_{17}O_8N_4$, F. 141°. — *2,4-Dimethyl-3-butyl-5-formylpyrrol*, $C_{11}H_{16}ON$, aus V mit HCN in Chlf. u. Ä. Aus CH_3OH-W. F. 85°. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrabutylporphyrin* (VII), $C_{40}H_{52}N_4$. 2,4-Dimethyl-3-butylpyrrol (V) wird in Eg. unter Kühlung bromiert. Das auskrystallisierende Prod. ist ein Gemisch von VI u. seinem 5'-Brommethylderiv. Dieses Gemisch wird mit Brenzweinsäure geschmolzen, die Schmelze mit h. W. ausgelaugt, der Rückstand in Pyridin gel. u. über Ä.-HCl fraktioniert. Aus Chlf.-CH_3OH oder Pyridin-CH_3OH, F. 229°. Spektrum in Ä.: IV. 497,1; III. 531,6; I. 626,2; II. 570,7; End-Abs. 431,7; in 20%ig. HCl: I. 594,6; III. 551,6; II. 576,2. — *Hämin von Tetramethyltetrabutylporphin I*, $C_{40}H_{52}N_4FeCl$, aus VII mit Ferroacetat u. NaCl in Eg. Aus Chlf.-Eg. Prismen, F. 289°. — Cu-Salz von VII, $C_{40}H_{52}N_4Cu$, aus Chlf.-Eg. rote Nadeln, F. 277°. — *2,4-Dimethyl-3-butyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{13}H_{21}O_2N$, aus V mit Äthylmagnesiumbromid u. Chlorkohlensäureester. Aus A. Prismen, F. 99°. — *2-Brommethyl-3-butyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{13}H_{20}O_2NBr$, aus 2,4-Dimethyl-3-butyl-5-carbäthoxypyrrol durch Bromieren in abs. Ä. Aus Eg. Nadeln, F. 131°. — *4,4'-Dimethyl-3,3'-dibutyl-5,5'-dicarbäthoxypyrromethan*, $C_{25}H_{38}O_4N_2$, aus dem Monobromkörper durch Kochen mit CH_3OH am Rückfluß, F. 107°. — *4,4'-Dimethyl-3,3'-dibutyl-5,5'-dicarbonsäurepyrromethan* (XI), $C_{21}H_{30}O_4N_2$, aus der Dicarbäthoxyverb. durch Verseifen mit NaOH in CH_3OH u. Fällen mit verd. Essigsäure. — *5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-dibutylpyrromethenhydrobromid* (VIII), $C_{19}H_{27}N_2Br_3$, aus XI durch Bromieren in Eg. Aus Eg. rote Prismen. In h. A. wird mit NH_3 die *freie Base*, $C_{19}H_{26}N_2Br_2$, in Form gelber Blättchen erhalten. — *3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dibutylpyrromethenhydrobromid* (IX), $C_{21}H_{33}N_2Br$, aus V mit HCOOH-HBr. Aus HCOOH rote Nadelbüschel. Das *Pikrat der freien Base*, $C_{27}H_{31}O_8N_5$, Krystalle in Form gelbbrauner Prismen, F. 210° u. Zers. — *1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,5,8-tetrabutylporphyrin* (X), $C_{40}H_{52}N_4$, aus VIII u. IX oder besser aus VIII u. in Eg. aufbromiertem IX durch Schmelzen in Brenzweinsäure. Aus Pyridin-CH_3OH, F. 217—218°. Spektren in Pyridin-Ä.: IV. 496,8; III. 531,7; I. 626,4; II. 570,8; End-Abs. 433,4. Das *Hämin*, $C_{40}H_{52}N_4FeCl$, dieses Porphyrins krystallisiert in schwarzvioletten Tafeln, F. 243°, das Cu-Salz in roten Nadeln, F. 230°. — *1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrabutylporphyrin* (XII), $C_{40}H_{52}N_4$, aus XI durch Aufschlämmen in HCOOH oder Lösen in sd. Eg. u. Luftdurchleiten; Aufarbeiten über Ä.-HCl. Aus Chlf.-CH_3OH, F. 284°. Spektrum in Pyridin-Ä.: IV. 498,0. III. 531,5; I. 626,4; II. 570,8; V. 590; End-Abs. 433,0. — *Hämin von* XII, $C_{40}H_{52}N_4FeCl$, aus XII mit Ferroacetat in Eg. unter NaCl-Zusatz. Aus Chlf.-Eg. blauschwarze Blättchen, F. 259°. — *Cu-Salz von* XII, $C_{40}H_{52}N_4Cu$, F. 313—315°. — *2,4-Dimethyl-3-isobutyryl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{13}H_{19}O_3N$, durch Behandlung von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol mit Isobutyrylchlorid unter Zusatz von $AlCl_3$. Nach Zersetzen mit Eis-W. u. Umkrystallisieren aus A., F. 108°. — *2,4-Dimethyl-3-isobutylpyrrol* (XIII), $C_{10}H_{16}N$, aus 2,4-Dimethyl-3-isobutyryl-5-carbäthoxypyrrol mit Na-Äthylat u. Hydrazinhydrat bei 155—160°, $Kp._{12}$ 98—108°. *Pikrat*, $C_{16}H_{17}O_8N_4$, krystallisiert in gelben Nadeln, F. 131°. Ehrlich positiv. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraisobutylporphyrin*, $C_{40}H_{52}N_4$. XIII wird in Eg.-CCl_4 unter Kühlung zum Methen bromiert. Das Methengemisch gibt in HCOOH auf dem sd. W.-Bad oder in der Brenzweinsäureschmelze bei 165—170° das Porphyrin. Aus Pyridin-CH_3OH, F. 209—210°. Spektrum: IV. 597,0; III. 531,3; I. 625,6; II. 570,5; End-Abs. 429,5. — *2,3,5,8-Tetramethyl-1,4-dipropylporphin-6,7-dipropionsäure* (XIV), $C_{36}H_{42}N_4O_4$. 5,5'-Dibrommethyl-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropylpyrromethenhydrobromid (C. **1931**. I. 3470) u. 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethylpyrromethen-3,3'-dipropionsäure werden in der Bernsteinsäureschmelze bei 200—210° vereinigt. Aus Ä., oder Pyridin-A. Nadeln. Kein F. HCl-Zahl 3. Spektrum in Pyridin-Ä.: V. 508,1—584,3, IV. 533,5—524,8; I. 626,7—621,3; III. 570,7—566,8; II. 600,0—595,9; End-Abs. 434. — *Dimethylester von* XIV, $C_{38}H_{46}N_4O_4$, F. 216°. — Das Porphyrin XIV gibt in Eg.-HCl mit Cu-Acetat ein in roten Nadeln krystallisiertes *Cu-Salz*, $C_{36}H_{40}N_4O_4Cu$, F. 312°, mit Ferroacetat u. Ammonchlorid in Eg. ein in schwarzen Würfeln krystallisiertes *Hämin*, $C_{36}H_{40}N_4O_4FeCl$. Kein F. — Der Dimethylester von XIV bildet ein in ziegelroten Nadeln krystallisiertes *Cu-Salz*, $C_{38}H_{44}N_4O_4Cu$, F. 260°, u. ein in schwarzen Nadeln krystallisiertes *Hämin*, $C_{38}H_{41}N_4O_4FeCl$, F. 228°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **229**. 37—54. 23/10. 1934. München, Techn. Hochsch.) Haberland.

Hans Fischer und **Erich Haarer**, *Über ein Amin- und Vinylporphyrin sowie einige Derivate.* 32. Mitt. *zur Kenntnis der Porphyrine.* (31. vgl. vorst. Ref.) Das Chlorophyllabbauprod. *Pyrroporphyrin* (I) wurde als Ester mit Hydrazinhydrat in das Hydrazid übergeführt. Das Cu-Salz des *Pyrroporphyrinhydrazids* konnte sowohl aus dem Cu-Salz des Esters von I, als auch aus Pyrroporphyrinhydrazid mit Cu-Acetat in Eg. dargestellt werden. Das Hydrazid wurde mit HNO_2 in der Kälte in das nicht faßbare Azid umgewandelt, das bereits in sd. Ä. unter N_2-Abspaltung in den Isocyansäureester überging. Die Umlagerung gelang auch beim Kochen in abs. Pyridin oder in abs. Bzl., wobei das *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-isocyansäure)-porphin* resultierte. Beim Verkochen mit 50%ig. CH_3COOH entstand das Amin, mit abs. CH_3OH unter N_2-Abspaltung das Methylurethan, mit Anilin unter Umlagerung von Anilin der gemischte Harnstoff, *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-7-äthyl-ω-phenylharnstoff* (II). Urethan u. Isocyansäureester gingen durch Kochen oder Erhitzen auf 135° mit 10%ig. HCl in das *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-aminhydrochlorid)-porphin* (III) über, das als Hydrochlorid isoliert wurde. Beim Kochen mit Pyridin bleibt das Aminohydrochlorid erhalten, während der Chlorwasserstoff am Porphinkern abgespalten wird. Das freie Amin wurde beim Kochen mit methylalkoh. KOH erhalten. Das Amin läßt sich mit Dimethylsulfat methylieren, wobei sich 1 Mol Dimethylsulfat zum *Methylsulfonat* (IV) anlagert. Aus IV wurde mit 10%ig. methylalkoh. KOH unter Abspaltung von Trimethylamin u. Kaliummethylsulfat das *Vinylporphyrin* (V) erhalten. V gab bei der Red. mit Eg.-HJ *Pyrroätioporphyrin*, bei der Bromierung *Dibromdeuteroätioporphyrin VI* (VI) u. ein Porphyrin unbekannter Konst. Bei der Behandlung von V mit HBr-Eg. u. nachfolgender Hydrolyse entstand der entsprechende Oxykörper, der beim Erhitzen im Hochvakuum wieder in V überging. Bei der Oxydation des Pyrroporphyrinhydrazids mit $KMnO_4$ entstand Pyrrorhodin.



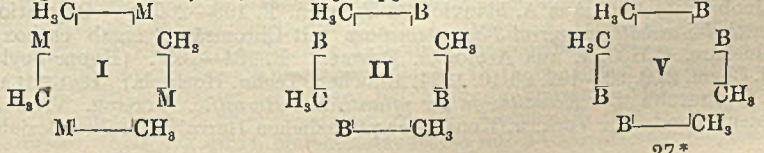


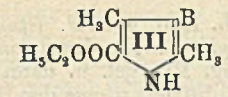
Formel II gleich I, jedoch statt „$-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$“: $-CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CONH\cdot C_6H_5$
„ III „ I, „ „ „$-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$“: $-CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl$
„ IV „ I, „ „ „$-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$“: $-CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2CH_3\,SO_3CH_3$
„ V „ I, „ „ „$-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$“: $-CH=CH_2$

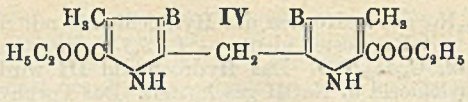
Versuche. *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-7-propionsäurehydrazid* (*Pyrroporphyrin-XV-hydrazid*), $C_{31}H_{36}N_6O$. Aus dem Ester von I mit Hydrazinhydrat in CH_3OH im Autoklaven bei 135°. Nach Aufarbeiten über Chlf.-HCl krystallisiert man aus Chlf.-CH_3OH um, F. 273°. Das Spektrum ist mit dem von I vollkommen ident. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-7-propionsäurehydrazid-Kupfersalz* (*Pyrroporphyrin-XV-hydrazid-Kupfersalz*), $C_{31}H_{31}N_6OCu$, aus dem Kupfersalz des Pyrroporphyrinmethylesters mit $H_2NNH_2\cdot H_2O$ oder aus Pyrroporphyrinhydrazid mit Kupferacetat in Eg. Hellrote Nädelchen. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-7-propionsäureazid* (*Pyrroporphyrin-XV-azid*), $C_{31}H_{33}N_7O$, aus Pyrroporphyrinhydrazid mit $NaNO_2$ u. HCl unter Kühlung. Spektroskop. mit Pyrroester ident. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-isocyansäure)-porphin*, $C_{31}H_{33}N_5O$, durch Kochen von Pyrroporphyrinazid mit Bzl. Aus Bzl. blauschwarze Nädelchen, F. 252°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-methylurethan)-porphin*, $C_{32}H_{37}N_5O_2$, durch Erhitzen des Pyrroporphyrinazids mit abs. CH_3OH. Aus CH_3OH blaurote Nadeln, F. 231°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-phenylharnstoff)-porphin* (II), $C_{37}H_{40}N_6O$, aus dem Pyrroporphyrinazid mit Anilin. Aus Pyridin-CH_3OH Nädelchen. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-aminohydrochlorid)-porphin* (III), $C_{30}H_{36}N_5Cl$, aus dem Methylurethan durch Drücken mit 10%ig. HCl, aus Pyridin rotbraune Nadeln. Spektrum in Pyridin: V. 512,0—483,2; IV. 538,6—525,6; I. 624,3—619,8; III. 569,6—565,1; II. 596; End-Abs. 435. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-amin)-porphin*,

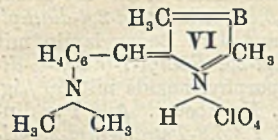
$C_{30}H_{35}N_5$, durch Kochen des Hydrochlorids mit methylalkoh. Kali, F. 194°. Spektroskop. mit Pyrroester ident. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-benzoylamin)-porphin*, $C_{37}H_{39}N_5O$. Das Hydrochlorid III wird in 0,5%ig. HCl gel. u. dann mit Benzoylchlorid u. NaOH geschüttelt. Das Porphyrin wird abfiltriert u. aus der Hülse mit Aceton extrahiert. Blauviolette Prismen, F. 301°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-benzoylamin)-porphin-Kupfersalz*, $C_{37}H_{37}N_5OCu$, aus dem Benzoylamin mit Cu-Acetat. Hellrote Nadeln, F. 304°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-diacetylamin)-porphin*, $C_{34}H_{39}N_5O_2$, durch Kochen des Pyrroporphyrinazids mit 50%ig. Essigsäure oder aus dem Aminhydrochlorid III mit Eg. u. Na-Acetat. Aus Pyridin-CH_3OH wetzsteinförmige braunrote Krystalle, F. 276°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-diacetylamin)-porphin-Kupfersalz*, $C_{34}H_{37}N_5O_2Cu$, aus dem Diacetylamin mit Cu-Acetat in Eg. Hellrote Nadeln, F. 251°. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(äthyl-ω-dimethylaminodimethylsulfat)-porphin* (IV), $C_{34}H_{35}N_5SO_4$, aus dem Amin mit Dimethylsulfat u. NaOH. Aus Pyridin violette Nadeln. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-vinylporphin* (V), $C_{30}H_{32}N_4$. Das methylierte Amin wird mit 10%ig. methylalkoh. KOH 3 Stdn. gekocht. Aus Pyridin-CH_3OH erhält man Nadeln von F. 269°. Nach Umkrystallisieren aus Pyridin-CH_3OH wird im Hochvakuum getrocknet. Spektrum in Ä.: V. 510,2—484,3; IV. 540,2—525,6; I. 630,5—625,3; III. 563,5—559,5; II. 601; End-Abs. 435. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-vinylporphin-Kupfersalz*, $C_{30}H_{30}N_4Cu$, aus V mit Cu-Acetat in Eg., F. 229—230°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 574,8—558,2; II. 537,0—522; End-Abs. 430. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthylporphin* (*Pyrroätioporphyrin*), aus V mit HJ-Eg. u. PH_4J, F. 278°. — *6,7-Dibrom-1,3,5,8-tetramethyl-2,4-diäthylporphin* (*Dibromdeuteroätioporphin VI*), aus V mit Brom-Eg. Spektrum in Pyridin: V. 518,7—498,6; IV. 549,0—535,5; I. 633,0—627,5; III. 575,6 bis 517,7; II. 603; End-Abs. 445. Aus den Mutterlaugen konnte ein Körper von F. 193° u. folgendem Spektrum isoliert werden: V. 512,0—484,4; IV. 541,0—527,2; I. 628,0 bis 623,3; III. 572,6—568,3; II. 599; End-Abs. etwa 440. — *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-(ω-oxäthyl)-porphin*, $C_{30}H_{34}N_4O$, aus V mit HBr-Eg. Das HBr-Anlagerungsprod. wird mit verd. NaOH hydrolysiert u. über Ä.-HCl fraktioniert. Aus Ä.-CH_3OH zur Analyse umkrystallisiert. Durch Trocknen im Hochvakuum bei 120° konnte V zurückerhalten werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **229**. 55—70. 23/10. 1934. München, Techn. Hochschule.) Haberland.

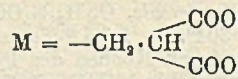
Hans Fischer und **Erich von Holt**, *Synthese des 1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrabernsteinsäureporphins und über Isouroporphyrin I.* 33. Mitt. *zur Kenntnis der Porphyrine.* (32. vgl. vorst. Ref.) *Uroporphyrin* enthält 8 Carboxylgruppen u. geht schon unter realtiv milden Bedingungen in *Koproporphyrin I* über. Der Octamethylester des Uroporphyrins gibt mit dem Ester des synthet. *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureporphin* (I) (C. **1930**. II. 3779) deutliche Schmelzpunktsdepression. Formel I ist also hiermit für das natürliche Uroporphyrin widerlegt. Deshalb werden im Uroporphyrin Bernsteinsäurecitenketten (Formel II) angenommen. Aus *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-bernsteinsäure* (III) (C. **1932**. II. 3252) wurde durch Bromierung der α-Brommethylkörper u. aus diesem durch Verkochen mit W. 5,5'-Dicarbäthoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-dibernsteinsäurepyrromethan (IV) erhalten. Das nach Verseifen erhaltene Na-Salz wurde in HCOOH nach bewährten Methoden in *1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-Tetrabernsteinsäureporphin* (V) übergeführt. Der Tetramethylester von V ist in Chlf. u. in Pyridin-Ä. mit dem natürlichen Uroporphyrinester spektroskop. ident., in 25%ig. HCl jedoch verschieden. Der Abbau mit 1%ig. HCl unter Druck (C. **1924**. II. 1219) ergab *Koproporphyrin II.* — Aus III wurde die instabile *2,4-Dimethylpyrrol-3-bernsteinsäure-5-carbonsäure* gewonnen u. hieraus die *2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäure*, die mit Dimethylaminobenzaldehyd u. $HClO_4$ *Dimethylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-bernsteinsäurepyrrophenylmethenperchlorat* (VI) bildete. *2,4-Dimethylpyrrol-3-bernsteinsäure* ergab bei der Oxydation carboxylierte Hämatinsäure vom F. 184—185°. Uroporphyrin ergab bei der Chromsäureoxydation carboxylierte Hämatinsäure vom F. 179—180°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-bernsteinsäure* ging mit HJ-Eg. in eine *Trijod-2,4-dimethyl-3-pyrrolbernsteinsäure* über.

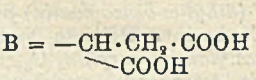










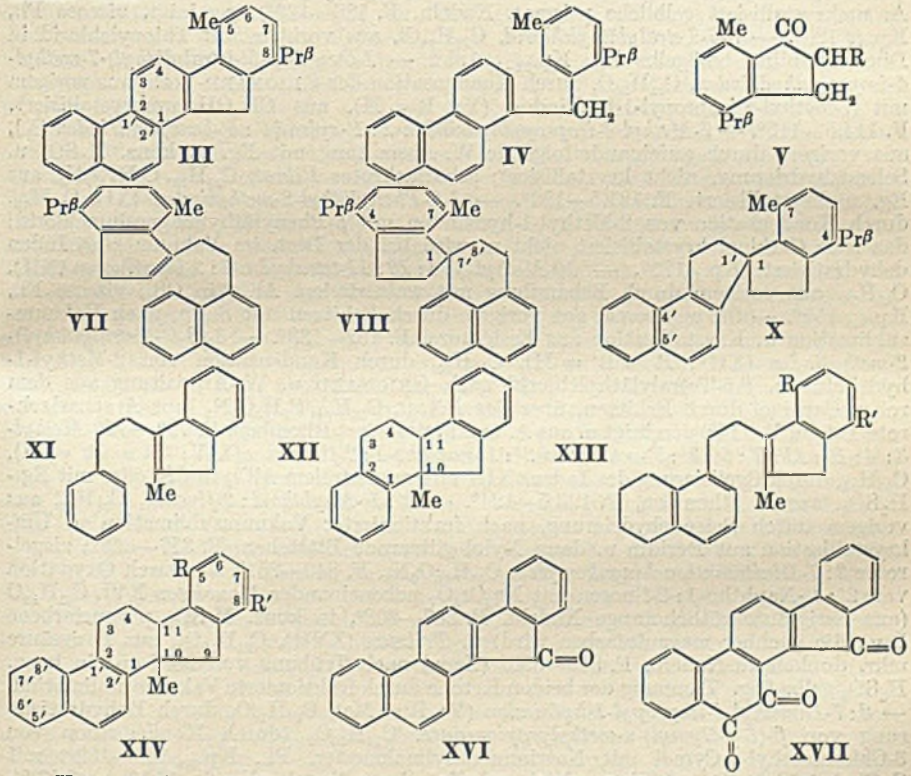


Versuche. *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureoctamethylesterporphyrin* (*Isouroporphyrin I-octamethylester*) (C. **1930**. II. 3779) aus 5-Brom-4,3',5'-trimethyl-3,4'-dimethylmalonsäuretetramethylesterpyrromethenhydrobromid mit HBr-Eg. Aus dem Rk.-Gemisch erhält man den Ester nach Verestern mit HCl-CH_3OH. Aus Pyridin-CH_3OH Nädelchen. F. 284°. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureoctamethylesterporphyrin-Kupfersalz* (*Isouroporphyrin I-octamethylester-Kupfersalz*), $C_{48}H_{52}N_4O_{16}Cu$, aus dem Ester von I mit Kupferacetat in Chlf.-Eg. Aus Chlf.-CH_3OH Nädelchen. F. 289°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 575,0—560,0; II. 542,0 bis 521,6; E.-A. 430. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureoctamethylesterporphin-Nickelsalz* (*Isouroporphyrin I-octamethylester-Nickelsalz*), $C_{48}H_{52}N_4O_{16}Ni$, aus dem Ester von I mit Nickelacetat, aus Chlf.-CH_3OH Nädelchen. F. 272°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 564,0—545,3; II. 526,6—509,0; E.-A. 435. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureoctamethylesterporphin-Silbersalz* (*Isouroporphyrin I-octamethylester-Silbersalz*), $C_{48}H_{53}O_{16}N_4Ag$, aus dem Ester von I mit Silberacetat, aus Chlf.-CH_3OH F. 290°. Spektrum: in Pyridin-Ä.: I. 569,8—553,6; II. 537,0—518,0; E.-A. 435. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureoctamethylesterporphin-Eisensalz* (*Isouroporphyrin I-octamethylester-Eisensalz*), $C_{48}H_{52}N_4O_{16}FeCl$, aus dem Ester von I mit Ferroacetat in Eg. unter Zusatz von NaCl. Aus Chlf.-CH_3OH, F. 256°. Spektrum in Pyridin + $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$: I. 558,5—539,6; II. 529,0—533,1; E.-A. 445. — *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetra-methylmalonsäureporphin-Eisensalz* (*Isouroporphyrin I-Eisensalz*), $C_{40}H_{35}N_4O_{16}Fe$, aus dem Ester-Eisensalz von I durch Verseifen mit methylalkoh. KOH u. Fällen mit HCl. Spektrum mit dem vom Isouroporphyrin I-octamethylester-Eisensalz ident. — *1,9,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäureporphin* (*Isouroporphyrin I*), $C_{40}H_{38}N_4O_{16}$, aus dem Ester von I durch Verseifen mit methylalkoh. KOH u. Fällen mit Eg. — *2-Brommethyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-bernsteinsäure*, $C_{13}H_{16}O_6NBr$, aus III durch Bromierung in absol. Ä. Aus Ä.-PAe. Prismen. F. 157 bis 158° u. Zers. — *Bis-(3-bernsteinsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl)-2-methan*, $C_{25}H_{30}O_{12}N_2$ (IV), aus dem Bromkörper von III durch Verkochen mit W. F. 138° u. Zers. — *1,4,5,8-Tetramethylporphin-2,3,6,7-tetrabernsteinsäure* (V), durch 48—72 Stdn. langes Durchleiten von Luft durch die Lsg. des Hexanatriumsalzes von IV in 95%ig. HCOOH. Spektrum in 25%ig. HCl: III. 559,0; I. 604,3; II. 581. — *1,4,5,8-Tetramethylporphin-2,3,6,7-tetrabernsteinsäureoctamethylester*, $C_{48}H_{54}O_{16}N_4$, aus V mit CH_3OH-HCl, aus Chlf.-CH_3OH ameisenierähnliche Krystalle. F. 317—318°. Spektrum in Pyridin-Ä.: V. 501,4; IV. 534,0; III. 572,0; I. 628,1; II. 601,0; in Chlf.: V. 501,0; IV. 536,5—529,3; I. 628,0; III 572,6; II. 601,4; E.-A. 436,4 in 25%ig. HCl: III. 559,0; I. 604,3; II. 581; E.-A. 433,6. — *1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrabernsteinsäuremethylesterporphin-Kupfersalz*, $C_{48}H_{52}O_{16}N_4Cu$, aus dem Ester von V mit Kupferacetat in Eg., aus Chlf.-Eg. hellrote Nadeln. F. 290°. Spektrum in Pyridin + $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$: I. 549,5; II. 518,0; E.-A. 485. — *2,4-Dimethyl-5-carboxylpyrrol-3-bernsteinsäure*, $C_{11}H_{13}O_6N$, aus III durch Verseifen mit NaOH u. Neutralisation mit HCl. Aus Ä. weiße Prismen. F. 198° u. Zers. — *2,4-Dimethylpyrrol-3-bernsteinsäure*, $C_{10}H_{13}O_4N$, aus III durch Verseifen mit NaOH, Ausäthern der Lsg. u. Abdestillieren des Ä. im Vakuum. Aus Ä. farblose Prismen. F. 173—174°. EHRLICHsche Rk. positiv. — *Dimethylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-bernsteinsäurepyrrophenylmethenperchlorat*, $C_{19}H_{23}O_8N_2Cl$ (VI), nach H. FISCHER u. NENITZESCU (C. **1925**. II. 1429) aus 2,4-Dimethylpyrrol-3-bernsteinsäure u. Dimethylaminobenzaldehyd. Aus A. blauviolette Prismen. F. 199—200°. — Oxydation von *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-bernsteinsäure* mit Chromsäure ergab carboxylierte Hämatinsäure, $C_9H_9O_6N$, aus Aceton-Ä. Prismen. F. 184—185°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **229**. 93—102. 23/10. 1934. München, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

R. Tschesche, *Die Konstitution der pflanzlichen Herzgifte*. Vortrag. Vf. berichtet zusammenfassend über Vork. u. Konst. der pflanzlichen Herzgifte u. ihre Beziehungen

zu Gallensäuren u. Krötengiften, im besonderen über den Abbau des Uzarigenins zu einer Säure $C_{20}H_{32}O_2$, die wahrscheinlich mit der Alloätiocholansäure ident. ist. (Angew. Chem. **47**. 729—32. 1934. Göttingen, Univ.) Schicke.

J. W. Cook, C. L. Hewett, W. V. Mayneord und **E. Roe**, *Die Synthese von Verbindungen, die mit den Sterinen, Gallensäuren und Östrus auslösenden Hormonen verwandt sind.* IV. *Die Konstitution des Diels-Kohlenwasserstoffs „$C_{25}H_{24}$" aus Cholesterin.* (III. vgl. C. **1934**. II. 1468.) Zur Aufklärung der Konst. des von Diels u. Mitarbeitern (C. **1928**. I. 534) bei der Selendehydrierung von Cholesterin dargestellten *KW-stoffs* $C_{25}H_{24}$ haben Vff. eine Reihe von Synthesen u. vergleichenden spektr. Unterss. durchgeführt (vgl. auch C. **1934**. II. 1629). Danach ist der *Diels-KW-stoff* nahe verwandt mit *Naphthofluoren*, jedoch nicht ident. mit 5-Methyl-8-isopropyl-2′:1′-naphtho-1:2-fluoren (III), was durch die Annahme einer Gruppenwanderung oder Umordnung des Moleküls zu einem der 5 anderen theoret. möglichen nicht-anthracenoiden Naphthofluorenringsysteme während des bei der Dehydrierung vor sich gehenden Ringschlusses erklärt wird.



Versuche. *3-Chloromethyl-p-cymol*, $C_{11}H_{15}Cl$, durch Umsetzung von 3-p-Cymylmagnesiumbromid mit monomolekularem Formaldehyd u. Behandlung des gebildeten *3-p-Cymylcarbinols*, gelbliche viscose Fl., $Kp._{25}$ 143—144° (*3:5-Dinitrobenzoat*, $C_{18}H_{18}O_6N_2$, aus A. faserige Nadeln, F. 85—86°), mit Thionychlorid in Ggw. von Dimethylanilin, gelbliche bewegliche Fl., $Kp._{25}$ 129—130°. — *1-(3′-p-Cymylmethyl)-phenanthren* (IV), $C_{25}H_{24}$, durch Kondensation von 1-Keto-1:2:3:4-tetrahydrophenanthren mit einer Grignard-Lsg. aus vorigem u. anschließendem aufeinanderfolgenden Erhitzen des Rk.-Prod. mit P_2O_5 u. Selen, aus Eg. u. A. Nadeln, F. 115—116°; *symm.-Trinitrobenzolkomplex*, $C_{25}H_{24}$, $C_6H_3O_6N_3$, aus A. kleine kanariengelbe Nadeln, F. 134—135°. — *1-3′-Methyl-6′-isopropylbenzoylphenanthrenchinon*, $C_{25}H_{20}O_3$, durch Oxydation des KW-stoffs IV mit Na-Dichromat in Eg., aus Bzl. kleine braunorange Nadeln, F. 208—209°; beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eg. Nadeln, F. 187°. — *β-3-(p-Cymyl)-propionsäure*, $C_{13}H_{18}O_2$, durch Malonestersynthese mit 3-Chloromethyl-p-cymol in Bzl.,

aus leicht sd. Petroleum umkrystallisiert, F. 61—61,5°. — *7-Methyl-4-isopropyl-1-hydrindon* (V; R = H), $C_{13}H_{16}O$, aus vorigem durch Erhitzen mit wasserfreiem $SnCl_4$, aus leicht sd. Petroleum Nadeln, F. 46—48°; *Phenylhydrazon*, F. 96—97°. — *1-Oxy-1-(β-1'-naphthyläthyl)-7-methyl-4-isopropylhydrinden*, $C_{25}H_{28}O$, aus vorigem (V) durch Umsetzung mit β-1-Naphthyläthylmagnesiumchlorid, aus CH_3OH Krystallpulver, F. 115,5—116°. — *3-(β-1'-Naphthyläthyl)-4-methyl-7-isopropylinden* (VII), $C_{25}H_{26}$, aus vorigem durch W.-Abspaltung mit $KHSO_4$, aus A. Blättchen, F. 92—93°. — *7-Methyl-4-isopropylhydrinden-1:7'-spiro-7':8'-dihydrophenalen* (VIII), $C_{25}H_{26}$, a) aus 1-Oxy-1-(β-1'-naphthyläthyl)-7-methyl-4-isopropylhydrinden durch Erhitzen mit Eg. u. konz. H_2SO_4, nach Umkrystallisation aus Eg., F. 82—83°. Der KW-stoff erweist sich gegen Pyridinsulfatdibromid als gesätt., bleibt beim Erhitzen mit Se unverändert u. gibt kein krystallisiertes Pikrat. b) Durch Dehydratisierung des gleichen Carbinols mit P_2O_5 u. c) durch Einw. von wasserfreiem $AlCl_3$ auf Inden VII in CS_2. — *β-5-Tetralyläthylalkohol*, $C_{12}H_{16}O$, durch Umsetzung einer GRIGNARD-Lsg. von 5-Bromotetralin mit Äthylenoxyd, über das *3:5-Dinitrobenzoat*, $C_{19}H_{18}O_6N_2$ (aus Bzl.-Cyclohexan u. A. umkrystallisiert gelbliche prismat. Nadeln, F. 128—129°), gereinigt, viscose Fl., $Kp._{0,2}$ 120°. — *β-5-Tetralyläthylchlorid*, $C_{12}H_{15}Cl$, aus vorigem mit Thionylchlorid in Dimethylanilin, blaßgelbe Fl., $Kp._{11-12}$ 155°. — *1-Oxy-1-(β-5'-tetralyläthyl)-7-methyl-4-isopropylhydrinden*, $C_{25}H_{32}O$, durch Kondensation der GRIGNARD-Verb. aus vorigem mit 7-Methyl-4-isopropyl-1-hydrindon (V; R = H), aus CH_3OH umkrystallisiert, F. 114,5—115°. — *7-Methyl-4-isopropylhydrinden-1:1'-spiro-(4':5'-benz)-hydrinden* (X), aus vorigem durch aufeinanderfolgende W.-Abspaltung mit Eg. u. konz. H_2SO_4 u. Selendehydrierung, nicht krystallisiert; scharlachrotes *Pikrat*, $C_{25}H_{26}$, $C_6H_3O_7N_3$, aus Eg. umkrystallisiert, F. 121,5—122°. — *3-β-Phenyläthyl-2-methylinden* (XI), $C_{18}H_{18}$, durch Kondensation von 2-Methyl-1-hydrindon mit β-Phenyläthylmagnesiumchlorid; das rohe Carbinol krystallisiert nicht u. wird bei der Dest. im Vakuum zum Inden dehydratisiert, $Kp._1$ 170°. — *10-Methyl-3:4:10:11-tetrahydro-1:2-benzfluoren* (XII), $C_{18}H_{18}$, aus vorigem durch Behandlung mit wasserfreiem $AlCl_3$ in CS_2, viscose Fl., $Kp._{0,8}$ 159°. — *Chrysofluoren*, aus vorigem durch Erhitzen mit Selen, nach Vakuumsublimation u. Krystallisation aus Essigsäure, F. 182—183°. — *3-(β-5'-Tetralyläthyl)-2-methylinden* (XIII; R = R' = H), $C_{22}H_{24}$, durch Kondensation von 2-Methyl-1-hydrindon u. β-5-Tetralyläthylchlorid nach GRIGNARD u. W.-Abspaltung aus dem rohen Carbinol durch Erhitzen, über das *Pikrat*, $C_{22}H_{24}$, $C_6H_3O_7N_3$ (aus A. scharlachrote Tafeln, F. 115°) gereinigt u. aus A. umkrystallisiert Rhomben, F. 73°. — *10-Methyl-3:4:10:11:5':6':7':8'-octahydro-2':1'-naphtho-1:2-fluoren* (XIV; R = R' = H), $C_{22}H_{24}$, durch Cyclisierung des Indens XIII mit wasserfreiem $AlCl_3$ in CS_2 oder mit Eg.-H_2SO_4, aus A. Rhomben, F. 123,5—124°. — *2':1'-Naphtho-1:2-fluoren*, $C_{21}H_{14}$, aus vorigem durch Selendehydrierung, nach fraktionierter Vakuumsublimation u. Umkrystallisation aus Pyridin u. dann Xylol glitzernde Blättchen, F. 327—328°; ziegelroter *2:7-Dinitroanthrachinonkomplex*, $C_{35}H_{20}O_6N_2$, F. 249—251°. — Durch Oxydation von 2': 1'-Naphtho-1: 2-fluoren mit $Na_2Cr_2O_7$ nebeneinander *Monoketon* XVI, $C_{21}H_{12}O$ (aus Essigsäure rötlichorange Nadeln, F. 207—208°, in konz. H_2SO_4 purpurfarbene Lsg., die nachher magentafarben wird) u. *Triketon* (XVII), $C_{21}H_{10}O_3$, aus Essigsäure mkr. dunkelrote Nadeln, F. 340—350° (Zers.) nach Trübung von 280° an; in konz. H_2SO_4 gelbe Lsg. Trennung der beiden Ketone durch fraktionierte Vakuumsublimation. — *2:7-Dimethyl-4-isopropyl-1-hydrindon* (V; R = Me), $C_{14}H_{18}O$, durch Dehydratisierung von *β-(3-p-Cymyl)-α-methylpropionsäure*, $C_{14}H_{20}O_2$ (durch Kondensation von 3-Chloromethyl-p-Cymol mit Natriummethylmalonester, Fl., $Kp._{0,8}$ 160—162°) mit $SnCl_4$ bei 120°, $Kp._{18}$ 160°, aus leicht sd. Petroleum Nadeln, F. 46—46,5°. — *3-(β-5'-Tetralyläthyl)-2:4-dimethyl-7-isopropylinden* (XIII; R = Me; R' = Pr^β), $C_{26}H_{32}$, durch Kondensation von β-5-Tetralyläthylmagnesiumchlorid mit 2: 7-Dimethyl-4-isopropyl-1-hydrindon, über das *Dipikrat*, $C_{26}H_{32}$, 2 $C_6H_3O_7N_3$ (rubinrote Nadeln, F. 119—119,5°), gereinigt, gelbes Harz, $Kp._{0,3}$ 218°. — *5:10-Dimethyl-8-isopropyl-3:4:10:11:5':6':7':8'-octahydro-2':1'-naphtho-1:2-fluoren* (XIV; R = Me; R' = Pr^β), $C_{26}H_{32}$, durch Cyclisierung des Indens mit $AlCl_3$, sprödes nicht krystallisierendes Glas, $Kp._{0,3}$ 215 bis 220°, kein Pikrat. — *5-Methyl-8-isopropyl-2':1'-naphtho-1:2-fluoren* (III), $C_{25}H_{22}$, durch Selendehydrierung von XIV (R = Me; R' = Pr^β), nach Vakuumsublimation u. Umkrystallisieren aus Bzl. u. dann aus Essigester schwachgelbe Tafeln, F. 198°; Misch-F. mit dem DIELS-KW-stoff „$C_{25}H_{24}$" 170—188°; *2:7-Dinitroanthrachinonkomplex von* III, $C_{39}H_{28}O_6N_2$, aus Xylol rote Nadeln, F. 261—262°. III wird auch erhalten durch Cyclisierung von XIII (R = Me; R' = Pr^β) mit Eg.-H_2SO_4 u. anschließende Se-

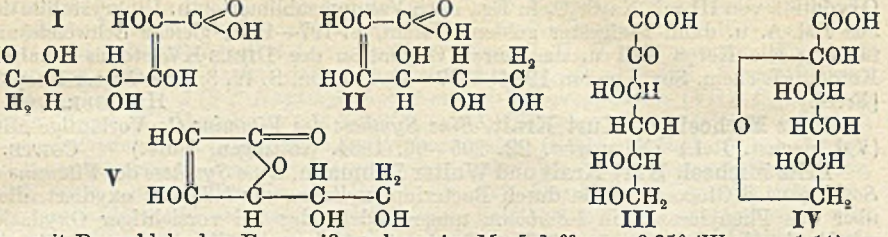
Dehydrierung. — *5-Methyl-8-isopropyl-2' : 1'-naphtho-1 : 2-fluorenon*, $C_{25}H_{20}O$, durch Oxydation von III mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg., nach Vakuumsublimation u. Umkrystallisation aus Bzl.-A. u. dann Essigester goldene Tafeln, F. 197—198°; gleiche Schwefelsäurefärbung wie Keton XVI u. das durch Oxydation des DIELS-KW-stoffes erhaltene Keton. (J. chem. Soc. London **1934**. 1727—38. London, S. W. 3, The Cancer Hospital [Free].) HILDEBRANDT.

Fritz Micheel und **Kurt Kraft**, *Eine Synthese des Vitamins C*. Vorläufige Mitt. (Vgl. nachst. Ref.) (Naturwiss. **22**. 205—06. 1934. Göttingen, Univ.) CORTE.

Fritz Micheel, Kurt Kraft und **Walter Lohmann**, *Eine Synthese des Vitamins C. Sorbit* (aus d-Glucose) wurde durch Bacterium xylinum zur *l-Sorbose* oxydiert, diese über das Phenylosazon in *l-Sorboson* umgewandelt, das bei vorsichtiger Oxydation mit Br_2 in die *l-Sorburonsäure* (2-Keto-l-gulonsäure) übergeht, die als Na- oder Brucinsalz rein zu erhalten ist. Um die Umwandlungsfähigkeit von 2-Ketosäuren in ihre Lactondienole zu prüfen, wurde zunächst die leicht zugängliche *2-Keto-d-gluconsäure* untersucht, u. die Ergebnisse auf die l-Sorburonsäure übertragen. Beide 2-Ketosäuren gehen bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali in einen Stoff über, der in saurer Lsg Jod reduziert, u. für den die Formeln I u. II (im Fall der Sorburonsäure) in Frage kommen. In alkal. Lsg. dürften neben dem Carboxyl auch das eine oder beide enol. Hydroxyle Metall binden. Die Umwandlung in den Jod reduzierenden Stoff steigt mit der Alkalikonz. u. erreicht z. B. bei der 2-Ketogluconsäure mit 10-n. NaOH ca. 40—50%. Bei geringen Alkalikonzz. wird der Grenzwert langsam, bei konz. schnell erreicht. Werden mit konz. Alkali erhaltene Lsgg. auf eine geringere Alkalikonz. verdünnt, so sinkt das Reduktionsvermögen etwa auf den dieser Konz. entsprechenden Wert (vgl. Diagramme im Original). Dabei beschleunigt Verdünnen mit wss. CH_3OH die Einstellung des Endwerts sehr. Die Konz. an Ketosäure ist bei hinreichendem Alkaliüberschuß ohne wesentlichen Einfluß auf die erreichte Endkonz. Alle diese Titrationen wurden sofort nach dem Ansäuern durchgeführt, denn in saurer Lsg. trat ein allmähliches Absinken des Reduktionsvermögens ein, je nach der Anfangskonz. auf 6% u. weniger bei der 2-Ketogluconsäure u. auf 10% u. weniger bei der l-Sorburonsäure (vgl. Diagramm im Original). Parallel mit der Umwandlung geht eine Drehwertsänderung, die bei der 2-Ketogluconsäure von —80° zu positiven Werten gelangt u. durch Säurezugabe z. T. rückgängig gemacht wird. Bei der Sorburonsäure wurde sie nicht ermittelt. Diese Umlagerungen erklären sich am besten folgendermaßen: In alkal. Lsg. besteht ein Gleichgewicht zwischen den Alkalisalzen von I u. II einerseits u. von III u. IV andererseits. Dieses verschiebt sich mit steigender Alkalikonz. im Sinne der Enolisierung. Beim Ansäuern geht das trans-Dienol in das Ausgangsmaterial oder Isomere über, die Jod nicht reduzieren, während die cis-Form II unter Lactonbldg. in V (*Vitamin C*) übergeht, worauf das in der sauren Lsg. verbleibende Reduktionsvermögen zurückzuführen ist. Um einen Anhaltspunkt für die Existenz der Na-Salze von I u. II in der alkal. Lsg. zu haben, wurden solche Lsgg. (aus 2-Ketogluconsäure) mit Dimethylsulfat methyliert, wobei neben methylierter 2-Ketogluconsäure u. Isomeren partiell methylierte Dienolsäure entsteht. Das Rohprod. gibt $FeCl_3$-Rk. u. verbraucht Br_2 in Eg. u. Permanganat in Aceton. Weiteres Methylieren mit CH_2N_2 u. $CH_3J + Ag_2O$ gibt ein nahezu völlig methyliertes Prod., das nach seiner Zus. u. seinem Kp. ($Kp._{0,02}$ 82—84°) neben methyliertem Dienol größere Mengen *Tetramethyl-2-ketogluconsäureester* u. ihre Isomeren enthält. Die Anwesenheit des methylierten Dienols u. die Lage der Doppelbindung zwischen C_2 u. C_3 folgt aus der Ozonisierung, wobei Oxalsäure (entsprechend 20—25% Enolderiv.) isoliert wurde. Aus dem Umlagerungsprod. der l-Sorburonsäure wurde das Vitamin über das Pb-Salz isoliert. Es erwies sich in allen Eigg. ident. mit dem natürlichen. Bei der 2-Keto-d-gluconsäure konnte das Isomere des Vitamins (vgl. OHLE, C. **1934**. I. 1966; MAURER, C. **1933**. II. 1891) wegen der ungünstigen Eigg. des entsprechenden Pb-Salzes nicht krystallisiert erhalten werden. *Vitamin C* bildet sich auch unter sehr milden Bedingungen aus dem *Lacton der Sorburonsäure*, das bisher nur in geringer Menge erhalten wurde. l-Sorburonsäure liegt wahrscheinlich in der pyranoiden Lactolform vor. Bezüglich der Erörterungen über die Gleichgewichte der l-Sorburonsäure, sowie über die Bildungsmöglichkeiten des Vitamins in der Pflanze aus d-Glucose (Fructose) oder d-Galakturonsäure vgl. im Original.

*) Vgl. auch S. 440.
**) Vgl. auch S. 428ff., 492.

Versuche. *l-Sorboson*, $C_6H_{10}O_6$, aus l-Sorbazon beim Kochen in wss.-alkoh.



Lsg. mit Benzaldehyd u. Eg.; weiße, schaumige M., $[\alpha]_D^{20} = -6{,}35^0$ (W.; $c = 1{,}11$). — *l-Sorburonsäure*, aus vorigem beim Schütteln mit Br_2 in wss. Lsg. unter Eiskühlung u. Stehenlassen der Lsg. (4 Tage) im Licht; darauf Entfernen des überschüssigen Br_2 durch einen Luftstrom, Neutralisieren mit Pb-Carbonat, Zerlegen des Filtrats mit H_2S u. Eindampfen des Filtrats im Vakuum; farbloser Sirup mit kleinen Kryställchen durchsetzt (Gemisch von *Sorburonsäure* u. *Lacton*). *Na-Salz*, $C_6H_9O_7Na \cdot H_2O$, aus vorigem in A. mit wss. NaOH; aus h. W. Krystalldrusen, F. 145° (Zers.); verliert beim Trocknen über P_2O_5 im Hochvakuum bei 80° das Krystallwasser, $[\alpha]_D^{20} = -23{,}6^0$ (W.; $c = 0{,}98$). *Brucinsalz*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$; Krystalldrusen, aus A., F. 146° (Zers.). — *Vitamin C*, $C_6H_8O_6$, Sorburonsäure (oder das Na-Salz) in ausgekochtem, unter N_2 erkaltetem W., gel. wird tropfenweise mit NaOH versetzt, dann 1 Stde. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen u. dann unter Kühlung allmählich mit k. HCl angesäuert, Anreicherung über das Pb-Salz u. durch fraktionierte Fällung des hierbei entstehenden Sirup mit A.-Bzn. (1:1); Krystalle aus A.-Ä.-PAe., F. 184°; $[\alpha]_D^{20} = +23{,}1^0$ (W.; Mikrodrehung). *Monoacetonverb.*, F. 218—220°. Ascorbinsäure wurde in wss. Alkali gel., 1 Stde. aufbewahrt, dann mit 30% Essigsäure neutralisiert, u. daraus fast reines ascorbinsaures Na erhalten, aus dem das Vitamin selbst wieder erhalten wurde. Dieses Verh. spricht für den oben angenommenen Übergang von II in V; denn wahrscheinlich wird beim Vitamin (analog dem Dimethylvitamin) nach Absättigung der enol. Hydroxyle durch konz. Alkali der Lactonring geöffnet. Da sich das so gebildete Salz von der cis-Form ableitet, bildet sich beim Ansäuern der Lactonring nahezu quantitativ zurück. Drehwert u. Reduktionsvermögen des Vitamins in 30%ig. Lauge ändern sich in 24 Stdn. nicht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **225**. 13—27. 1934. Göttingen, Univ.) CORTE.

J. Gróh, *Über die Fraktionierung des Caseins. Casein* wird durch fraktionierte Fällung in nichtwss. oder wasserarmen Medien mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden in eine Komponente mit hohem Tyrosingeh. (7,8%) u. niedrigem Drehungsvermögen u. in eine andere mit niedrigem Tyrosingeh. (3,9%) u. hohem Drehungsvermögen zerlegt. Die letztgenannte Fraktion stimmt nach ihrer Zus. u. Löslichkeit mit dem OSBORNE-WAKEMANschen Eiweiß überein. Der Mittelwert des Tyrosingeh. beider Fraktionen weicht nur unbedeutend von dem Tyrosingeh. des intakten Eiweißpräparates ab, so daß die Proportion von ungefähr 1:1 zwischen den beiden Fraktionen angenommen wird. Die beiden wieder vereinigten Fraktionen verhalten sich wie das ursprüngliche Casein (bzgl. Tyrosingeh., Tryptophangeh., Verh. gegen Labferment usw.), wodurch gezeigt werden soll, daß die beiden Komponenten keine Abkömmlinge (z. B. Hydrolysate), sondern Bestandteile des Caseins darstellen. Ausführliche experimentelle Beschreibung. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **226**. 32—44. 1934.) BACH.

Inez D. Mason und **Leroy S. Palmer**, *Darstellung von weißem Zein aus gelbem Korn*. Vff. modifizieren die Vorschrift zur Darst. des Zeins nach ABDERHALDEN u. erhalten ein weißes, für biol. Verss. geeignetes Präparat. (J. biol. Chemistry **107**. 131 bis 132. Okt. 1934.) BREDERECK.

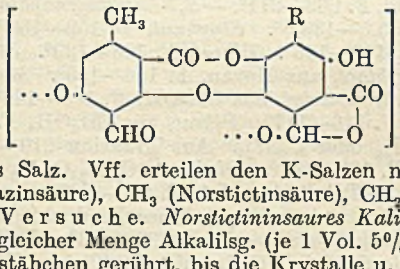
Ernst Beutel und **Artur Kutzelnigg**, *Beiträge zur Kenntnis der Keratine. 1. Mitt. Die Schwefelbleireaktion*. Keratin verschiedener Herkunft wird mit schwach sauer reagierender Bleinitratlsg. erhitzt. Dabei färbt sich rohes Horn, in geringerem Maße auch Schafwolle, braun unter Bldg. von PbS. Gebleichtes Horn, Federn, Borsten, helles Roßhaar u. a. bleiben unverändert. Dagegen gibt gebleichtes Horn eine positive PbS-Rk., wenn es mit alkal. Bleilsg. gekocht wird. Die PbS-Bldg. in neutralem oder

*) Vgl. auch S. 425, 426.

schwach saurem Medium ist also nicht auf den Cystin-S zurückzuführen. Durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe wird bei allen untersuchten Keratinen die PbS-Rk. hervorgerufen bzw. erhöht. Die Jodazidrk., die spezif. von Sulfidion ausgelöst wird, fällt positiv aus. Die Verss. legen die Annahme nahe, daß Keratin-S durch Belichtung in Sulfid-S übergeführt wird. (Mh. Chem. **64**. 183—90. 1934. Wien, Technolog. Inst. d. Hochschule f. Welthandel.) Klein.

G. Florence und **J. Loiseleur**, *Beitrag zum Studium der kollagenen Substanzen. I. Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Kollagene. Osseine* verschiedener Provenienz werden bei Abwesenheit von W. in alkoh. HCOOH k. behandelt. Hierbei gehen die hydrolysierten Bestandteile in Lsg., während das intakte Kollagen im gequollenen Zustand ungel. bleibt. Die von den Hydrolysaten getrennten Kollagene verschiedenster Herkunft bzw. deren Formiate werden bzgl. ihrer charakterist. Merkmale (Farbe, Löslichkeit usw.) beschrieben. Es wird ein wesentlich niedriger Aschegeh. gefunden als in den besten Gelatinesorten. Der N-Geh. erwies sich bei allen auf diese Weise hergestellten Kollagenformiaten geringer als derjenige, der nach der gewöhnlichen Autoklavenmethode hergestellten Gelatinen, was auf das durch Einführung der HCOOH vergrößerte Mol.-Gew. zurückgeführt wird. Der N-Geh. der von ihren Formiaten getrennten Kollagene lag in der Größenordnung des Gelatine-N-Geh. Die Formoltitration zeigt spezif. unterschiedl. Ergebnisse bei den verschiedenen Kollagensorten. Die nach dem gewöhnlichen Autoklavenverf. hergestellten Kollagene zeigten eine größere Anreicherung von freien Aminogruppen als die nach dem Kaltverf. erhaltenen. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 52—63. 1934.) Bach.

Yasuhiko Asahina und **Fukuziro Fuzikawa**, *Untersuchung über Flechtenstoffe. XLIV. Über Salazininsäure und Norstictininsäure.* (XLIII. vgl. C. **1934**. II. 2681.) Nach Zopf soll sich Salazinsäure unter der Wrkg. von KOH zers. u. in *Salazininsäure* übergehen, welche ein rotes, krystallisiertes K-Salz bildet. Auch Norstictinsäure u. α-Methyläthersalazinsäure sind zur Bldg. roter Salze (*norstictininsaures* u. *α-methyläthersalazininsaures K*) befähigt (vgl. XXXIX. u. XLII. Mitt.). Diese Salze entstehen schon mit k. verd. Lauge, u. bei vorsichtiger Aufarbeitung gelingt es, aus ihnen die ursprünglichen Säuren zu regenerieren. Es handelt sich demnach um einfache Salzbldg., u. zwar enthalten die Salze 2 Atome K auf 1 Mol. Flechtensäure. Das α-methyläthersalazininsaure K wurde nicht analysiert; da jedoch seine Absorptionskurve mit den Kurven der beiden anderen Salze fast übereinstimmt, besitzt es auch zweifellos die analoge Zus. — Wichtig ist, daß obige Säuren der *Depsidon*-Gruppe — Depsidon = Depsid mit einem durch o-ständige Ätherbindung geschlossenen Ring — ein zur Aldehydgruppe o-ständiges phenol. OH aufweisen. Ist dieses methyliert (Stictinsäure, β-Methyläthersalazinsäure), so bilden sich keine roten Alkalisalze mehr. Ferner muß im zweiten Kern eine Lactolgruppe vorhanden sein; Protocetrarsäure, welche zwar die o-Oxyaldehydgruppe, aber keine Lactolgruppe enthält, bildet kein rotes Salz. Vff. erteilen den K-Salzen nebenst. Komplexformel mit R = $CH_2 \cdot OH$ (Salazinsäure), CH_3 (Norstictinsäure), $CH_2 \cdot OCH_3$ (α-Methyläthersalazinsäure).



Versuche. *Norstictininsaures Kalium*, $C_{18}H_{10}O_9K_2 + 3\,H_2O$. Norstictinsäure mit gleicher Menge Alkalilsg. (je 1 Vol. 5%ig. KOH u. 20%ig. K_2CO_3) versetzt u. mit Glasstäbchen gerührt, bis die Krystalle u. Mk. gleichmäßig aussahen, diese abgesaugt, mit A. u. Ä. gewaschen. Aus wenig W. + A. blutrote, u. Mk. gelbrote Nadeln. — *Salazininsaures Kalium*, $C_{18}H_{10}O_{10}K_2 + 3\,H_2O$. Analog. Rote Prismen oder Täfelchen. Nicht ganz rein erhalten. — Regenerierung der Flechtensäuren durch Lösen der Salze in W. u. Eintropfen von verd. HCl unter Eiskühlung; Flocken aus 80%ig. Aceton umgel. Identifizierung mittels der Acetate. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1789—92. 7/11. 1934.) Lindenbaum.

Yasuhiko Asahina und **Fukuziro Fuzikawa**, *Untersuchungen über Flechtenstoffe. XLV. Über die Identität der Coccellsäure mit der Barbatinsäure.* (XLIV. vgl. vorst. Ref.) Die von Hesse u. später von Zopf aus verschiedenen Cladoniaarten isolierte „*Coccellsäure*" (F. 178°) soll die Zus. $C_{20}H_{22}O_7$ besitzen u. durch Aufnahme von H_2O nach Hesse in Rhizoninsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, u. „Coccellinsäure", $C_{10}H_{12}O_4$, nach Zopf in 2 Moll. Rhizoninsäure gespalten werden. Vff. haben die Flechte Cladonia amaurocrea (aus Nordkorea) untersucht u. daraus l-Usninsäure u. „Coccellsäure" isoliert. Rkk. u.

Krystallform der letzteren stimmten mit den Angaben von Zopf überein, aber als Bruttoformel wurde $C_{10}H_{20}O_7$ festgestellt. Die Hydrolyse ergab *Rhizoninsäure*, *β-Orcin* u. CO_2. Danach mußte „Coccellsäure" mit *Barbatinsäure* ident. sein, was auch durch den Vergleich der Methylester sichergestellt wurde. Die „Coccellinsäure" von Hesse ist wahrscheinlich unreine Rhizoninsäure gewesen.

Versuche. Flechtenthalli mit Ä. erschöpfend extrahiert, Auszug stehen gelassen. Ausgeschiedene gelbe Krystalle waren *l-Usninsäure*. Aus dem Filtrat nach Einengen *„Coccellsäure"* (*Barbatinsäure*), $C_{19}H_{20}O_7$, nach Waschen mit Chlf. aus Bzl. farblose Prismen oder Tafeln, F. 186—187°, aus Eg. u. Mk. kurze, rhomb. Prismen. In A. mit $FeCl_3$ blauviolett, mit Chlorkalk keine Färbung. Lsg. in KOH farblos, beim Kochen unter Zusatz von Chlf. rot, grün fluorescierend. Mit CH_2N_2 in Ä. der *Methylester*, $C_{20}H_{22}O_7$, aus CH_3OH Nadeln, F. 173°. — Spaltung der Säure mit 7%ig. KOH (W.-Bad) unter Durchleiten von H. *Rhizoninsäure*, aus A. Prismen, F. gegen 210° (Zers.); *Methylester*, aus A. Nadeln, F. 95°. *β-Orcin*, aus W. Prismen, F. 163°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1793—95. 7/11. 1934. Tokyo, Univ.) Lindenbaum.

Heinrich Walbaum und **Anton Rosenthal**, *Bemerkungen zu der Untersuchung von Ernst Späth und Friederike Kesztler über den Veilchenblätteraldehyd.* Späth u. Kesztler (C. **1934**. II. 3258) haben lediglich die früheren Angaben (vgl. Walbaum u. Rosenthal, C. **1930**. I. 1232) bestätigt, daß der Aldehyd kein Ringsystem, sondern eine unverzweigte Kette mit zwei nichtkonjugierten Doppelbindungen enthält, also ein *Nonadienal* ist. — Die Feststellung von *Bernsteinsäure* bei der Oxydation des Aldehyds u. der Gruppe $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH$: bei der Ozonbehandlung des Semicarbazons ist bei Verarbeitung so minimaler Mengen des Aldehydsemicarbazons erfolgt, daß die daraus abgeleitete Formel noch durch Synthese gestützt werden müßte. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1804. 7/11. 1934.) Busch.

C. R. Noller, *Saponine und Sapogenine.* II. *Die Produkte der Selendehydrierung der Echinocystsäure.* (I. vgl. C. **1934**. II. 2093.) Über die Dehydrierung von Triterpenoiden u. Sapogeninen mit Se vgl. Ruzicka u. Mitarbeiter (C. **1934**. I. 3061 u. früher). *Echinocystsäure* ist bezüglich der Se-Dehydrierung der Sumaresinolsäure vergleichbar, indem sie alle bisher erhaltenen Abbauprodd. mit Ausnahme des KW-stoffes $C_{25}H_{24}$ (F. 141,5°) liefert. An Stelle des letzteren wurde ein neuer KW-stoff $C_{26}H_{28}$ oder $C_{28}H_{30}$ von noch unbekannter Struktur in geringer Menge isoliert. — 50 g Echinocystsäure mit 65 g Se 24 Stdn. auf 310—320° u. 48 Stdn. auf 335—345° erhitzt, erst mit Ä., dann im App. mit Dioxan bis zur aufhörenden Färbung extrahiert. Aus dem Ä.-Extrakt wurden durch Fraktionierung unter 12, dann 0,1 mm folgende Prodd. isoliert: *1,2,3,4-Tetramethylbenzol*, nachgewiesen als *5,6-Dibromderiv.*, $C_{10}H_{12}Br_2$, aus A.-wenig Aceton, dann A., bei 200° erweichend, F. 209—211°. — *2,7-Dimethylnaphthalin*, aus CH_3OH, F. 96,5—97,5°. *Pikrat*, F. 135,5—136,5°. *Styphnat*, F. 159—160°. — *1,2,7-Trimethylnaphthalin* (*Sapotalin*), Kp.$_{12}$ 140—145°. *Pikrat*, F. 128—129°. *Styphnat*, F. 156,5—157,5°. — *1,2,7-Trimethylnaphthol*, aus Hexan, F. 154—155°. *Methyläther*, aus CH_3OH, F. 89—90°; dessen *Trinitrobenzolat*, aus CH_3OH, F. 145—146°. — *1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin*, aus CH_3OH, F. 116—117°. *Pikrat*, aus CH_3OH, F. 155 bis 156°. *Styphnat*, F. 164—165°. — $C_{26}H_{28}$ oder $C_{28}H_{30}$. Aus Fraktion 210—260° (0,1 mm) über das Pikrat. Aus Aceton, F. 166—167°. *Dipikrat*, $C_{38}H_{34}O_{14}N_6$ oder $C_{40}H_{36}O_{14}N_6$, aus Bzl., F. 209—210° (Zers.). *Trinitrobenzolat*, F. 219—220°. — Aus dem Dioxanextrakt: $C_{25}H_{20}$. Unter 0,1—0,3 mm dest., krystallines Prod. mit etwas h. Pyridin gewaschen. Aus Pyridin-CH_3OH, dann Pyridin weiß, F. 292—293°. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1582—83. 5/7. 1934. Stanford Univ., California, u. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

T. Q. Chou und **J. H. Chu**, *Chrysanthin und Chrysanthen, krystalline, neutrale Prinzipe aus Chrysanthemum cinerariaefolium. Bocc.* Aus dem Benzinextrakt der Pyrethrumpflanzen lassen sich mit Ä. zwei Verbb., *Chrysanthin* u. *Chrysanthen*, isolieren. — *Chrysanthin*, $C_{10}H_{13}O_3$, aus einer Mischung von Chlf. u. A. oder Aceton farblose rhomboide Krystalle, F. 200°. Ll. in Chlf., h. Aceton, weniger l. in Ä., A., unl. in W., verd. Säuren u. Alkalien. Alkoh. Lsg. neutral gegen Lakmus. Längeres Kochen in Chlf.-Lsg. zers. die Verb. $[\alpha]_D^{20} = -30°$. Nach dem pharmakolog. Unters.-Ergebnis am Kaninchen ist Chrysanthin beim Warmblüter tox. — *Chrysanthen*, $C_{18}H_{35}O$, durch fraktionierte Krystallisation vom Chrysanthin abgetrennt, F. 80°, Löslichkeit ähnelt der des Chrysanthins, opt.-inakt., alkoh. Lsg. gegen Lakmus neutral, bleibt auch beim längeren Kochen in Chlf.-Lsg. unverändert. (Chin. J. Physiol. **8**. 167—70. 15/5. 1934. Peiping, Inst. Materia Med., Nat. Acad. a. Sino-French, Univ.) Mahn.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_2. Enzymologie. Gärung.

Kurt P. Jacobsohn, *Zur Thermodynamik des Systems der Fumarase.* (Unter Mitarbeit von **F. B. Pereira** und **J. Tapadinhas.**) Die Temperaturabhängigkeit der enzymat. Gleichgewichtsrk.: Fumarsäure $\rightleftharpoons$ l-Äpfelsäure wird durch genaue Beistst. des Quotienten K_T = l-Malat/Fumarat bei verschiedenen Tempp. bestätigt ($K_5 = 8{,}4$; $K_{25} = 5{,}1$; $K_{54} = 2{,}1$). Durch gravimetr. Best. der Fumarsäure nach Einstellen der Gleichgewichtes bei 5 bzw. 54° wurde nachgewiesen, daß die polarimetr. Best. der l-Äpfelsäure am Ende der enzymat. Umsetzung zu richtigen Werten für die Gleichgewichtskonstanten geführt hat. — Setzt man die experimentellen Werte für die Gleichgewichtsquotienten in die Rk.-Isochore ein, so ergeben sich abnorm hohe Werte für die Hydratisierungswärme im System ($-\Delta H = 4{,}1$ Cal), während aus der Differenz der Bildungswärmen der festen Komponenten $-\Delta H = -0{,}8$ Cal folgt. — Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte das Verhältnis zwischen dem Temp.-Koeff. des enzymat. Vorganges (k_1/k'_1) und dem der Reversion (k_2/k'_2) durch den Quotienten der Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt werden können ($Q = K_{38}/K_5 = 0{,}58$); Vf. stellte jedoch fest, daß die Versuchstemp. auf die Geschwindigkeiten dieser beiden systembildenden Rkk. fast den gleichen Einfluß ausübt. [$Q = (k_1/k'_1)/(k_2/k'_2) = 0{,}9$]. Es wird daher unter Erweiterung der Theorie von v. Euler angenommen, daß Änderungen der Versuchstemp. die Dissoziationskonstante der Fumarase/Fumaratverb. (K_F) in anderer Weise beeinflussen wie die Konstante (K_M) der Ferment-l-Malatverb. (Bei 38°: $K_F/K_M = 2$; bei 5°: $K_F/K_M = 4{,}2$). Da k_1/k_2 = konst. u. $K_F/K_M = K_T/(k_1/k_2)$, ist die Gleichgewichtskonstante des Enzymsystems vom Verhältnis der Dissoziationskonstanten bei den verschiedenen Tempp. abhängig u. entspricht nicht den thermodynam. Eigg. seiner Komponenten. Die Wärmetönung des reversiblen Prozesses darf daher nicht nach der Rk.-Isochore berechnet werden, sondern auf therm. Wege. Ebenso müßte die freie Energie nach der Rk.-Isotherme mittels der echten thermodynam. Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden, die sich aus dem bei allen biol. Tempp. prakt. konstanten Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der systembildenden Prozesse ergibt. (Biochem. Z. **274**. 167—80. 464. 18/10. 1934. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) Hesse.

A. Oparin, S. Manskaja und **I. Glasunow**, *Die Inaktivierung der Amylase durch Adsorption an Eiweißniederschlägen.* In W. unl. Eiweißndd. inaktivieren die *Amylase* nicht nur bei Erzeugung der Ndd. in der Fermentlsg. selbst, sondern auch wenn sie bereits fertig in die Lsg. eingetragen werden. Es erscheint möglich, daß auch die von Chrząszcz u. Janicki (vgl. C. **1934**. I. 62 u. frühere Arbb.) beschriebene *Sistoamylase* nichts anderes ist als ein solcher Eiweißnd. Ein Nd., der durch ein Fällen einer 2%ig. Lsg. von Eialbumin mit 10%ig. Tanninlsg. u. Auswaschen des Nd. mit Phosphatpuffer von $p_H = 5{,}6$ hergestellt war, verhielt sich ebenso wie Sistoamylase. Es gelang auch, eine Regenerierung mit Pepton (der sog. *Eleutoamylase* von Chrząszcz), wobei sich zeigte, daß Pepton durch gel. Eialbumin ersetzt werden kann. Auch die sonstigen Eigg. der Sistoamylase (unl. in W., thermolabil) konnten an dem „Tannalbumin" beobachtet werden. — Auch der Nd., der beim Mischen der Lsgg. von Nucleinsäure u. von Eialbumin gebildet wird, ist imstande, Amylase zu inaktivieren, wenn er bei $p_H = 4{,}1$ u. darunter in die Lsg. des Fermentes eingetragen wird. Hierbei erfolgt Adsorption des Fermentes durch den Nd. Beim Erhöhen des p_H bis auf 4,7 wird die Amylase eluiert und vollständig reaktiviert. Diese Verss. zeigen, daß durch das „Nucleoalbumin" die Empfindlichkeit der Amylase gegenüber der aktuellen Acidität stark erhöht wird. Pepton setzt dagegen die Empfindlichkeit herab und ermöglicht es, die vollständige Aktivität der Amylase sogar bei verhältnismäßig starker Acidität (z. B. $p_H = 3{,}5$) aufrecht zu erhalten. Dies zeigt, wie stark die Abhängigkeit vom p_H durch Begleitstoffe beeinflußt sein kann und wie wenig die p_H-Aktivitätskurve geeignet ist, das Ferment als solches zu kennzeichnen. Da mit Vorhandensein solcher Eiweißndd. in der lebenden Zelle stets zu rechnen ist, kann in der Zelle eine sehr geringe Änderung des p_H zu starker Änderung der Fermentwirksamkeit führen. (Biochem. Z. **272**. 317—23. 5/9. 1934. Moskau, Biochem. A. Bach-Inst.) Hesse.

Nelly Neuenschwander-Lemmer und **Franz v. Leövey**, *Die Aktivitäts-p_s-Kurve der Alanin-desamidase.* Das in der Natur vorkommende *l(+)-Alanin* wird im Gegensatz zu der in der Natur nicht vorkommenden d-Verb. von *Desamidase* der Rattennieren nicht oder nur schwer desaminiert. Das steht im Gegensatz zu sonstigen Beob-

achtungen, nach denen die opt. Auslese auf die jeweils natürlich vorkommende Substratform abgestimmt ist. — Aus den Aktivitäts-pg-Kurven ergab sich für log K bei d,l-Alanin —1,80, bei d-Alanin —1,65. (Biochem. Z. **272**. 380—83. 5/9. 1934. Berlin u. Budapest.) Hesse.

Reinhold Schaede, *Proteolytische Enzyme in Pflanzen.* Proteolyt. (auf Carbolgelatineplatten nachweisbare) Enzyme kommen nicht nur (entsprechend den Angaben von Viermann, Arch. Bot. **25** [1929]. 64) in den Wurzelknöllchen der Lupinen, sondern auch in den Wurzeln selbst, sogar in knöllchenfreien Wurzeln vor. Im Anschluß an diese Beobachtung konnte in Wurzeln, Rhizomen sowie Blättern einer größeren Anzahl von Pflanzen eine proteolyt. Einw. auf Gelatine (Schicht von photograph. Platten) nachgewiesen werden. In der anhaftenden Erde bzw. Sand finden sich ebenfalls Proteinasen, wahrscheinlich von Bakterien stammend. Weiter erwiesen sich alle, oft zu Keimzwecken benutzte Kiefernsägespäne proteolyt. wirksam, ebenso frisch hergestellte Späne einer im Herbst des vergangenen Jahres gefällten Birke; unwirksam waren Buchenholzspäne. Während es sich bei den Kiefernsägespänen zweifellos um Wrkg. von Bakterien handelt, ist dies bei den Birkenspänen kaum der Fall; Birkenholz enthält 1,3—2,3% Protein u. dürfte daher auch proteolyt. Enzyme aufweisen. (Ber. dtsch. bot. Ges. **52**. 378—83. 25/10. 1934. Breslau.) Hesse.

Eduard Hofmann, *Untersuchungen über verschiedene Pflanzenemulsine.* Im Anschluß an die Unters. von Emulsin aus Kernen der Hagebutten (C. **1934**. I. 1987) werden die Emulsine aus den Samen der Sojabohne (Glycine Soja), aus den Kernen der Mandarine (Citrus nobilis) u. der Süßkirsche (Prunus avium) untersucht. Als Substrate dienten *β-Phenol-d-glucosid* u. *β-Phenol-d-galaktosid.* Das Enzympräparat aus Kirschkernen zeigt die größte Ähnlichkeit mit den bisher untersuchten Emulsinen der Mandeln u. Pflaumen, wie das infolge der nahen Beziehungen der Mutterpflanzen in der botan. Systematik — sie gehören zur gleichen Familie u. Unterfamilie — zu erwarten war: neben viel *β-Glucosidase* ist nur wenig *β*-Galaktosidase vorhanden. Das Emulsin aus den Kernen der Mandarinen enthält ebenso wie das aus Hagebuttenkernen nur wenig *β*-Glucosidase. Das Emulsin aus schwarzen Sojabohnen spaltet lediglich *β-Phenolgalaktosid* u. zwar zu 91%; Glucosidase ist nicht vorhanden. (Biochem. Z. **272**. 426—29. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) Hesse.

E. I. Kritschewskaja, *Zur Frage der spezifischen Elution von Fermenten.* In Blättern u. Blüten des Maiglöckchens wurden nachgewiesen: *Saccharase, Maltase, Lactase* u. *β-Glucosidase.* Bei Reinigungsverss. nach Willstätter ergab sich, daß Saccharase, Maltase u. *β*-Glucosidase aus ihren Adsorbaten an Tonerde oder Eisenhydroxyd sowie aus den Fällungen mit Uranylacetat durch Lsgg. ihrer Substrate streng spezif. eluiert werden können. Lactase zeigt diese Eig. nicht, obwohl sie ebenso wie die anderen Fermente im adsorbierten Zustande wirksam ist. — Die an Kohle adsorbierte Saccharase u. Maltase sind in diesem Zustande wirksam, können aber durch Substratlsgg. nicht eluiert werden. Die beiden anderen Enzyme sind im Adsorbat an Kohle unwirksam. (Biochem. Z. **272**. 348—53. 5/9. 1934. Moskau, Staatl. Chem.-Pharm. Forschungsinst.) Hesse.

Tadeusz Chrzaszcz und **Josef Janicki**, *Der Einfluß von Papain auf die amylolytische Kraft verschiedener Getreidearten.* (Vgl. C. **1934**. I. 62 u. frühere Arbeiten.) Bei Zusatz von akt. *Papain* bei der Extraktion (14 Stdn., 20°) wird nicht nur bei Gerste, sondern auch bei allen anderen Getreidearten (außer Hirse), nämlich bei Roggen, Weizen, Hafer, Buchweizen, Mais, eine wesentliche Verstärkung der amylolyt. Wrkg. beobachtet. Dabei ist die Förderung am größten bei denjenigen Getreidearten, welche große Amylasemengen aufweisen, also bei Roggen, Gerste u. Weizen, während der Zuwachs an Enzym bei den anderen, an sich schwach wirksamen Getreidearten nur unbedeutend ist. Auch das durch Hitze inaktivierte Papain vermehrt die amylolyt. Kraft von Getreide, jedoch in wesentlich geringerem Maße als akt. Papain. Es wirkt also ähnlich wie Pepton (also wie eine *Eleutosubstanz*), jedoch ist die Wrkg. schwächer. Die Wrkg. des akt. Papains, das nachgewiesenermaßen keine Amylokinase enthält, kann durch die enzymat. Wrkg. von Papain auf Getreideeiweiß erklärt werden, indem entweder neue Amylasemengen gebildet werden oder die schon vorhandene an Eiweiß gebundene u. dadurch inaktivierte Amylase freigelegt wird; zugleich findet man auch physikochem. Wrkgg. der im Papain enthaltenen bzw. durch dessen Wrkg. entstandenen Substanzen. — Akt. u. inakt. Papain beeinflussen in verschiedenem Maß alle drei amylolyt. Wrkgg. der einzelnen Getreidearten, u. zwar am kräftigsten die verzuckernde, schwächer die verflüssigende u. ganz schwach die dextrinierende Wrkg. Die hiervon

abweichende Angabe von Lüers u. Lechner (C. **1933**. I. 1861), welche keine Verstärkung der verflüssigenden Kraft der Gerste feststellen konnten, wird auf die Anwendung der verhältnismäßig wenig empfindlichen Untersuchungsmethode nach Lintner-Sollied zurückgeführt. — Hirse zeigt gegenüber Papain ein abweichendes Verh., da bei ihr durch Einw. von Papain die amylolyt. Kraft des Auszuges stark herabgesetzt wird. Dies wird durch Bldg. von Sistosubstanzen während der in Ggw. von Papain vorgenommenen Extraktion erklärt. (Biochem. Z. **272**. 402—11. 5/9. 1934. Poznań, Univ.) Hesse.

H. Masamune, *Biochemische Studien an Kohlehydraten.* IV. *Über die „β-Glucuronacidase“.* (III. vgl. Kawabe, C. **1935**. I. 447.) Aus Ochsennieren hat Vf. eine Enzymlsg. gewonnen, die die Fähigkeit besitzt, verschieden gepaarte Glucuronsäuren zu hydrolysieren. Das Gewebsautolysat wurde mit Alkalien behandelt u. das Enzym aus dem Nd. mit W. extrahiert. Das Enzym ist sehr unbeständig u. verliert nach dem Trocknen, oder wenn mit Alkohol oder Aceton behandelt, den größten Teil seiner Wirksamkeit. Glykol u. Glycerin vermindern die Aktivität. Durch Erhitzen wird es leichter als Emulsin inaktiviert. Die optimale p_H einer Hydrolyse der biosynthet. Mentholglucuronsäure liegt bei 5,3, die von Phenolglucuronsäure zwischen 5,3—5,6. Vielleicht ist das Enzym ident. mit jenem von Sera bzw. Röhmann, welches Mentholglucuronsäure spaltet. (J. Biochemistry **19**. 353—75. 1934.) Nord.

L. Reichel, *Über Leberfermente.* I. *Aldehydrase der Leber.* (Mit **H. Köhle** und **R. Wetzel.**) Außer den im vorst. Ref. wiedergegebenen Beobachtungen wird folgendes mitgeteilt. Die Dehydrierung vollzieht die Aldehydrase: 1. mit zellfremden Wasserstoffacceptoren (Chinon, Methylenblau) unter anaeroben u. aeroben Bedingungen; 2. mit dem zelleigenen Wasserstoffacceptor mod. *Cytochrom* unter aeroben Bedingungen bei Ggw. von *Indophenoloxydase.* — Bei Verss. mit frischer Leber wurde nur ein kleiner Teil des zugesetzten Aldehyds durch das spez. Fermentsystem abgewandelt. Der größere Teil wird durch Konkurrenzrkk. mit noch unbekanntem Ablauf verbraucht. Während unter anaeroben Bedingungen die Mengen von Alkohol u. Säure etwa den Forderungen der Reaktionsgleichung entsprechen, werden unter aeroben Bedingungen höhere Säuremengen gefunden. Diese sollen nach Batelli u. Stern (Biochem. Z. **28** [1910]. 145) durch Alkoholdehydrase entstehen.

II. *Alkoholdehydrase* (mit **H. Köhle**). Im Gegensatz zur Meinung von Batelli u. Stern wandelt Alkoholdehydrase den Alkohol nur bis zum Aldehyd (u. nicht bis zur Säure) um. Die Säuerung, die bei den Verss. mit frischer Leber beobachtet wird, ist daher auf Wrkg. der Aldehydrase zurückzuführen. Die Dehydrierung von Alkoholen vollzieht die Alkoholdehydrase nur unter aeroben Bedingungen. Durch HCN wird die Leistung der Alkoholdehydrase nicht aufgehoben, was gegen die Annahme einer Aktivierung des Sauerstoffs durch Schwermetall spricht. — Bei Verss. mit Methylenblau u. Chinon in Ggw. von Sauerstoff wird ein höherer Umsatz erzielt; die genannten Stoffe wirken als „Zwischenacceptoren“ (welcher Ausdruck an Stelle der Bezeichnung „Wasserstofftransporteur“, „Zwischenkatalysator“ usw. vorgeschlagen wird). Bei Verss. mit zelleigenen Acceptoren wurde nur mit Omegastoff, sowie mit einem Milztrockenpräparat eine Steigerung des Alkoholumsatzes erzielt. Die geringere Aktivität der Trockenpräparate selbst würde darin ihre Erklärung finden, daß durch den Darstellungsprozeß ein großer Teil des Zwischenacceptors (autoxydables System) herausgel. wurde. (Naturwiss. **22**. 219—20. 6/4. 1934. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Hesse.

Ludwig Reichel und **Rolf Wetzel**, *Über die Aldehydrase der Leber.* II. Mitteilung *über Leberfermente.* (I. vgl. C. **1932**. I. 400.) Haltbare Präparate der Aldehydrase wurden durch wiederholte Fällung wss. Leberextrakte mit Aceton erhalten. — Nach quantitativen Unterss. (an *Propylaldehyd*) werden Aldehyde durch Aldehydrase sowohl unter anaeroben als auch (wie zunächst nicht zu erwarten war) unter aeroben Bedingungen rein dismutativ umgewandelt; es wurden stets die nach der Rk.-Gleichung der *Dismutation* zu erwartenden äquimolekularen Mengen von Alkohol u. Säure gefunden. Einige Vorverss. mit Chinon u. Methylenblau als Wasserstoffacceptoren ergaben, daß die Aldehydrase Aldehyde nicht nur zu dismutieren, sondern auch zu dehydrieren vermag. Diese Wrkg. wird jedoch von den Trockenpräparaten nicht ausgeübt. — Die Arbeit enthält genaue Vorschriften zur Best. von *Propylalkohol* u. *Propionsäure.* (Hoppe-Seylers' Z. physiol. Chem. **224**. 176—86. 2/5. 1934. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Hesse.

Heinz Holter und **K. Linderstrøm-Lang**, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* IX. *Die Verteilung des Pepsins in der Schleimhaut des Schweinemagens.*

(VIII. vgl. C. **1934**. II. 1790.) — X. *Über die Verteilung von Säure in der Schleimhaut des Schweinemagens.* — XI. *Über die Verteilung der Peptidase in der Schleimhaut von Magen und Duodenum des Schweines.* (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **226**. 149—72. 173—76. 177—85. 29/8. 1934.) Hesse.

David Glick, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* XII. *Über die Verteilung der Esterase in der Schleimhaut von Magen und Duodenum des Schweines.* (XI. vgl. vorst. Ref.) (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **226**. 186—91. 29/8. 1934. Kopenhagen, Carlsberg-Lab.) Hesse.

K. Linderstrøm-Lang, Heinz Holter und **A. Søeborg Ohlsen**, *Beiträge zur enzymatischen Histochemie.* XIII. *Die Enzymverteilung im Schweinemagen als Funktion seines histologischen Aufbaus.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse dieser Abhandlungen sind bereits in C. **1934**. II. 1144 referiert. (Vgl. hierzu auch Meulengracht u. Schiødt, C. **1934**. II. 1471.) Darüber hinaus werden in diesen Arbeiten ausführlich die experimentellen Ergebnisse mitgeteilt, deren Wiedergabe in einem kurzen Referat nicht möglich ist. In der XIII. Abh. wird der histolog. Aufbau des Schweinemagens ausführlich geschildert u. Kurven gegeben, aus denen sich die Zusammenhänge zwischen der Verteilung der verschiedenen Enzyme (u. Säure) im Zusammenhang mit dem Vork. der verschiedenen Zellarten ergeben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **227**. 1—50. 6/9. 1934. Kopenhagen, Carlsberg-Lab.) Hesse.

Kazuo Yamafuji, *Untersuchungen über die Enzyme von Bombyx mori L.* VII. *Über die Eierkatalase.* (VI. Mitt. vgl. C. **1934**. II. 2091.) Die Katalase aus den Eiern von Bombyx mori wurde durch Adsorption an $Ca_3(PO_4)_2$, Elution mit Na_2HPO_4 u. anschließende Dialyse gereinigt. Die Konstanten für monomolekulare Rk. fallen bei Einw. der Katalase auf 0,01-n. H_2O_2-Lsg. bei 0° allmählich ab. Jedoch besteht zwischen Enzymmengen u. Reaktionskonstanten gute Proportionalität. Das Enzym wirkt optimal bei $p_H = 6{,}8$ u. 25°. Der Temperaturkoeff. $k\,t_{+10°}/k\,t$ u. die Konstante A von Arrhenius betragen zwischen 0 u. 10° 1,17 bzw. 2400; mit höherer Temp. nehmen diese Werte ab auf 1,12 bzw. 1878 für 10—20° u. 1,0 bzw. 1202 bei 20—30°. Die Tötungstemp. der Katalase liegt bei etwa 55°; nach 60 Min. langem Erhitzen auf 80° ist die Wirksamkeit nahezu auf Null gesunken. Die Katalase zeigt die größte Widerstandsfähigkeit gegen Erwärmen bei $p_H = 6{,}8$; diese Stabilität nimmt bei steigender Konz. des Enzyms zu. Die Inaktivierung der Eierkatalase bei Erhitzen verläuft nicht monomolekular; vielmehr nimmt der Wert der Konstanten der monomolekularen Rk. ab. — Die Affinitätskonstante der Enzym-Substratverb. wurde zu 84 ermittelt. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **10**. 112—16. Juli/Sept. 1934. [Orig.: dtsch.]) Hesse.

Kazuo Yamafuji, *Untersuchungen über die Enzyme von Bombyx mori L.* VIII. *Über die Eierkatalase.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die hemmende Wrkg. verschiedener Na- u. K-Salze auf die durch Tonerdeadsorption gereinigte Eierkatalase untersucht. Die Wrkg. der Salze ist hauptsächlich auf die Anionen zurückzuführen, wobei die folgende Reihenfolge von schwacher zu starker Hemmung besteht: Butyrat > SO_4 > PO_4 > Cl > Lactat > Acetat > NO_3 > F > Oleat > SH > S > CN. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **10**. 116—18. Juli/Sept. 1934. [Orig.: dtsch.]) Hesse.

Kazuo Yamafuji, *Untersuchungen über die Enzyme von Bombyx mori L.* IX. *Über die Proteasen und Amylase des Blutes.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) *Proteasen.* Die eiweißspaltende Wrkg. des Blutes der Seidenraupen gegenüber *Casein* weist zwei ausgeprägte p_H-Optima auf. Es wird vorläufig zwischen Protease *a* u. Protease *b* mit den Wirkungsoptima $p_H = 2{,}2$ u. $p_H = 8{,}8$ unterschieden. Die Wrkgg. der Proteasen im Blute der Männchen sind etwas stärker als bei den Weibchen u. bei schlecht gewachsenen Larven höher als bei gut gewachsenen. Durch Hunger wird bei den Larven eine Verminderung der Wirksamkeit hervorgerufen. Im allgemeinen ist der Proteasegeh. des Blutes bei chines. u. europäischen Rassen etwas höher als bei japan. Im Laufe der 3 Entwicklungsperioden zeigen die beiden Proteasen ein verschiedenartiges Verh. Protease *a* wird während des 5. Lebensalters der Larve mit dem Wachstum vermehrt u. ist in den Tagen des Kokonspinnens sehr wirksam; sie wird dann verringert, nimmt aber später wieder zu u. erreicht ihr Maximum kurz vor dem Ausschlüpfen der Schmetterlinge. Hierauf tritt allmählich eine Verringerung ein, die sich im Schmetterlingsstadium fortsetzt. Die Protease *b* nimmt während des 5. Lebensalters ab mit einem Minimum zur Zeit des Kokonspinnens. Gegen Ende der Puppenzeit wird ein Maximum beobachtet, dem wieder ein Abfall folgt. Die eiweißspaltende Wrkg. der Protease *a* ist stets erheblich größer als diejenige der Protease *b*. — *Amylase.* Die Wrkg. der Amylase des Blutes ist bei Weibchen stärker als bei Männchen; verschieden gutes Wachstum be-

dingt keine Unterschiede im Amylasegeh. Hunger steigert den Amylasegeh. Die Wirksamkeit ist bei chines. u. europäischen höher als bei japan. Die Wrkg. nimmt im 5. Lebensalter der Larve zu, erreicht in der Zeit des Kokonspinnens ein Maximum u. nimmt dann wieder ab. — Theoret. Überlegungen zeigen, daß die Blutfermente bei Stoffwechsel u. zum Teil auch bei der Verdauung eine wichtige Rolle spielen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **10**. 119—27. Juli/Sept. 1934. Fukuoka, K. Kyushu-Univ. [Orig.: dtsch.]) Hesse.

Muriel E. Platt und **E. F. Schroeder**, *Glyoxalase. II. Die Verteilung der Glyoxalase in Geweben von normalen und von krebskranken Albinoratten.* (I. vgl. C. **1934**. I. 3477.) Untersucht wurde die Glyoxalase von tier. Geweben. Ihr kinet. Verh. war dem der früher (I. Mitt.) untersuchten Glyoxalase der Acetonhefe gleich. Bei quantitativem Vergleich der wss. Extrakte von n. sowie von krebsbefallenen Ratten u. Mäusen ergab sich keine Beziehung zwischen der glykolyt. Wirksamkeit des Krebsgewebes u. seinem Geh. an Glyoxalase. — In der Niere wurde ein Hemmungskörper für Glyoxalase nachgewiesen, welcher der Antiglyoxalase des Pankreas ähnlich ist. (J. biol. Chemistry **106**. 179—90. Aug. 1934. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) Hesse.

J. O. Giršavičius, **P. H. Efendi** und **A. P. Ryzhova**, *Das Wesen der Antiglyoxalase.* In noch unveröffentlichten Unterss. vertreten Ochoa u. Dudley die Ansicht, daß die „Antiglyoxalase" nichts anderes ist als das Proteasengemenge des Pankreas, durch dessen Einw. Aminosäuren entstehen, unter denen besonders Histidin die Glyoxalase stark hemmt. Diese Ansicht findet in folgenden Beobachtungen eine Stütze. Durch Antiglyoxalase (Pankreatin) inaktivierte Glyoxalase läßt sich durch das Glyoxalase-Co-Ferment (= reduziertes Glutathion) wieder aktivieren (C. **1933**. II. 1372). In gleicher Weise findet bei der durch Histidin bewirkten Hemmung eine Reaktivierung mittels Glutathion statt. Weiter wurde beobachtet, daß die hemmende Wrkg. von Pankreatin im Gegensatz zur Hemmung durch Histidin nur in Ggw. genügender Mengen von Eiweißkörpern zu beobachten ist. (Biochem. Z. **274**. 87—94. 18/10. 1934. Moskau, Bach-Inst. f. Biochemie.) Hesse.

Otto Warburg und **Walter Christian**, *Co-Fermentproblem.* Co-Ferment aus roten Pferdeblutzellen (C. **1934**. I. 401) wurde so weit von Begleitstoffen befreit, daß $^1/_{1000}$ mg bei der manometr. Prüfung einen Ausschlag von 1 cmm O_2 je Min. ergibt. Die Ausbeute beträgt 1 g Substanz aus 250 l Pferdeblut. Der größere Teil dieser Substanz, die aus einem Gemisch organ. Phosphorsäureester besteht, stellt Verunreinigung dar. In dem „Co-Ferment" konnte viel Adenin, sowie zwei weitere Basen nachgewiesen werden. — Die Geschwindigkeitskonstante der Zerstörung, welche das Co-Ferment durch W. oder durch Säure oder durch Alkalien erleidet, wird ermittelt nach der Gleichung $k = 1/t \cdot \ln W_0/W$, wobei k = Zerstörungskonstante, u. W_0 u. W die Wrkgg. bei Beginn u. nach Beendigung der Temp.-Einw. sind. Da Co-Ferment aus Pferdeherz mit der gleichen Geschwindigkeit wie Co-Ferment aus Pferdeblutzellen zerstört wird, wird auf chem. Identität geschlossen. Co-Fermentpräparate, aus roten Pferdeblutzellen dargestellt, fluorescieren bei Belichtung mit der Hg-Linie 366 mμ: in saurer Lsg. blau, in alkal. Lsg. gelbgrün. Co-Fermentpräparate aus Pferdeherz zeigen diese Fluorescenz nicht. Da die wirksame Substanz in beiden Präparaten die gleiche ist, so kommt die Fluorescenz nicht vom Co-Ferment, sondern von Verunreinigungen. — Lebedew-Saft aus Unterhefe, welcher durch Elektrodialyse die Fähigkeit zum Vergären von Glucose verloren hat, erlangt die Gärfähigkeit wohl durch Kochsaft von frischem Lebedew-Saft wieder, nicht aber durch Zusatz von Co-Ferment. (Biochem. Z. **274**. 112—16. 18/10. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Zellphys.) Hesse.

K. Myrbäck, *Zur Kenntnis der Co-Zymase. III. Titrationskurve.* (II. vgl. C. **1934**. II. 787.) Das Ergebnis einer früher ausgeführten Titration (C. **1933**. I. 1141) wurde bestätigt, wonach die *Co-Zymase* immer wesentlich weniger als 2 Äquivalente Lauge verbraucht. Bei Inaktivierung durch Erhitzen nimmt der Laugenverbrauch zu. Die akt. Co-Zymase verhält sich wie eine einbas. Säure, die inaktivierte wie eine zweibas. Säure. Betreffs der chem. Natur besteht die akt. Co-Zymase zum größten Teil aus t-Adenylsäure (Muskeladenylsäure), wobei eine der beiden OH-Gruppen des Phosphorsäurerestes der Adenylsäure nicht frei ist. Die Formel ist also wahrscheinlich Adenosin-P(OH)-R. Der bisher unbekannte Rest R wird bei der Inaktivierung in alkal. Lsg. abgesprengt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **225**. 199—210. 30/6. 1934. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) Lohmann.

Grace E. Pickford und **Frances Dorris**, *Mikromethode zum Nachweis von Proteasen und Amylasen.* Bei anderweitig zu veröffentlichenden Studien über die Enzyme

von Amphibienembryos u. von Spinnen wurden einfache Nachweismethoden für *Protease* u. *Amylase* unter Verwendung kleiner Materialmengen ausgearbeitet. Protease wird im Anschluß an Gates (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **24** [1926/27]. 936) bestimmt, indem ein Tropfen der zu untersuchenden Fl. mit mehreren Tropfen Pufferlsg. vermischt wurde u. von dem Gemisch ein Tropfen auf die Gelatineoberfläche einer unbelichteten photograph. Platte, die vorher in 20%ig. Thiosulfatlsg. behandelt, darauf gewaschen u. getrocknet war. Die Platte wird in einer feuchten Kammer bei Tempp. unter 20° aufbewahrt. (Höhere Tempp. sind unzulässig, da bei 26° durch saure Pufferlsgg. u. bei 30° durch Pufferlsg. von jedem p_H die Gelatine verflüssigt wird.) Nach 2 Stdn. wird die Platte in 4%ig. Formalinlsg. gelegt, darauf ausgewaschen u. schließlich mit Säurefuchsin oder Delafields Hämatoxylin gefärbt. Die proteolyt. Wrkg. wird an dem Auftreten eines mehr oder weniger klaren Fleckes beurteilt. Mit diesem Verf. konnte das Vorhandensein von Pepsin u. Trypsin im Verdauungsapp. von Spinnen ermittelt werden. — *Amylase* wird durch Aufbringen von Tropfen der Enzymlsgg. auf Platten ermittelt, zu deren Herst. Lsgg. von 2% Stärke + 4% Agar auf Glasplatten zum Erstarren gebracht wurden. Nach Einwirkenlassen bei 39° wird die Amylasewrkg. an der Färbung mit Jod erkannt. Die Methode ist 20-mal empfindlicher als die Methode von Wohlgemuth u. gestattet den Nachweis von Pankreatin in einer Verdünnung von 1 : 500 000. — Bei diesen Verss. wurde beobachtet, daß *Pyrexglas* die Wrkg. von Trypsin u. Amylase hemmt. (Science, New York. [N. S.] **80**. 317—19. 5/10. 1934. Yale Univ., Osborn Zoological Lab.) Hesse.

W. P. Doelger und **S. C. Prescott**, *Citronensäuregärung.* Zusammenfassendes über die Technik der *Citronensäure*gärung. Es werden die Faktoren angegeben, die die Geschwindigkeit der Citronensäuregärung durch Organismen des Asp. niger-Typs beeinflussen. Wenn die Gärung so reguliert ist, daß die Citronensäurebldg. bei aufeinanderfolgenden Gärungen in einem „Standardmedium" gleich ist, so hängt die tatsächliche Gärungsleistung von dem Verhältnis des Volumens zur Oberfläche des benutzten Mediums ab. Die Tiefe des Mediums im Behälter muß so gewählt werden, daß in der kürzesten Zeit eine maximale Säuremenge gebildet wird u. daß während der Gärzeit ein Minimum an Zucker nicht in Citronensäure übergeführt wird. (Ind. Engng. Chem. **26**. 1142—49. Nov. 1934. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) Kobel.

P. Petit, *Die Flockung der Hefe.* Ausführliche Besprechung der Arbeit von Malkow (C. **1934**. II. 3638) unter Mitt. eigener Beobachtungen des Vf. (Brasserie et Malterie **24**. 258—62. 20/11. 1934.) Hesse.

Alfred Gajdos, Les lipases sériques en pathologie hépatique. Paris: Vigot frères 1934. (92 S.) 15 fr.

E_3. Bakteriologie. Immunologie.

Werner Oettel, *Reiz- und Hemmungswirkungen von Silber und Formaldehyd auf das Bakterienwachstum, nebst Beobachtungen über Wachstumskurven überhaupt.* Durch elektr. hergestellte kolloide Ag-Lsg. erfolgt bei nicht zu großer Einsaat von Colibazillen in Fleischbrühe bis zur Verdünnung von 100000 beständige Abnahme der Keime u. Abtötung in 24 Stdn. Verdünnung von 200 000 bewirkt zunächst Abnahme, dann gehemmte Zunahme, dann stärkstes Reizwachstum, dann wieder Verlangsamung bis zum Erreichen der Höchstzahl. Bei 1 : 500 000 folgt auf langdauernde Hemmung des Wachstums Reizung. Verdünnungen von 2 Millionen bis 2 Billionen erzeugen Reizwachstum, am stärksten bei 300 Millionen bis 3 Milliarden, dann Hemmung, dann wieder Reizung. Bei 5—10 Billionen fehlt zunächst die Reizung, dann folgt Hemmung, dann Reizung, wieder Hemmung u. Reizung. Ohne Ag-Zusatz tritt zwischen 4—5 Stdn. Reizung, zwischen 10—12 Stdn. Hemmung, dann bis 24 Stdn. erst stärkere, dann schwächere Entw. ein. Bei Staphylokokken ist der Verlauf ähnlich wie bei Coli. Formaldehyd zeigt ähnliche Wrkg., auch bei Ggw. von wenig oder keinen Nährstoffen, wobei die Reizung entweder krankhaft auf Kosten der eigenen Körpersubstanz oder auf Zunahme der Widerstandsfähigkeit der Bakterien beruht. Dies hindert aber nicht, die früher oder später erfolgende keimschädigende Wrkg. des Antiseptikums. Daß auf jede Hemmung des Wachstums, wenn sie nicht zum endgültigen Tode führt, Reizung u. darauf wieder Hemmung erfolgt, gilt nicht nur für Ag u. Formaldehyd, sondern allgemein (Periodizität des Wachstums) auch für natürliche Hemmungs- u. Reizstoffe. (Arch. Hyg. Bakteriol. **113**. 71—91. Nov. 1934. Leipzig, Hygien. Inst.) Groszfeld.

Aurel Bauer, *Über Sporentötung durch Sublimat- und Höllensteinlösungen.* $AgNO_3$ tötet bei 20° Milzbrand- u. Heusporen von ähnlicher Resistenz weit schneller als Sublimat, bei 5% in Stdn., bei 1% in Tagen, bei 1‰ aber in 110 Tagen nicht mehr sicher. Kolloide AgCl-Lsg. von 1‰ tötet Sporen nicht ab, hemmt aber ihr Auskeimen noch in stärker verd. $HgCl_2$, tötet bei 1% erst in 63—110, bei 5% in 12—63 Tagen. Durch Zusatz von 33% A. wurde bei $AgNO_3$ die Desinfektionskraft erhöht, bei $HgCl_2$ vermindert. Durch Erhöhung der Temp. auf 37—100° wird die Wrkg. von Sublimat u. $AgNO_3$ (+ 33% A.) außerordentlich verstärkt; 1‰ig. Lsgg. von $AgNO_3$ ($HgCl_2$) töten in Sek. (Min.) bei 100°, in 1 Stde. bei 60°, in Tagen bei 37°. Das gleiche leistet bei höherer Temp. kolloide AgCl-Lsg. (Arch. Hyg. Bakteriol. **113**. 65—70. Nov. 1934. Leipzig, Hygien. Inst. d. Univ.) Groszfeld.

G. Sandor, Contribution a l'étude des antigènes des microbes pathogènes. Paris: G. Doin et Cie. 1934. (140 S.) 25 fr.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

L. Reimer, *Die „seltenen Elemente" in tierischen Geweben.* Übersichtsbericht. (Z. Volksernährg. **9**. 343—45. 20/11. 1934.) Schwaibold.

Anton Dzsinich und **Michael Pély**, *Experimentelle Untersuchungen über die Analogie des Histamin- und des anaphylaktischen Schockes.* I.—IV. Mitt. In Übereinstimmung mit der Wrkg. der *Cholesterin*fütterung auf den anaphylakt. Schock, seine Entw. zu hemmen bzw. herabzusetzen, hemmt bzw. mildert Cholesterinfütterung auch den *Histamin*schock; so ist bei Cholesteringabe der Hof um die Histaminquaddel sehr schwach, die Quaddelbldg. stark abgeschwächt u. die Rk.-Dauer um die Hälfte der Zeit verkürzt. Ferner bleiben nach Cholesteringabe die für Histamin charakterist. Änderungen des Blutcholesterins aus. Ebenso wurde die Blutgerinnungszeit bei Cholesteringabe kaum durch Histamininjektion verändert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 359—71. 9/7. 1934. Debrecen, Med. Klin. kgl. ung. Stefan-Tisza-Univ.) Mahn.

John P. Peters und **Evelyn B. Man**, *Lipoidchloride im Serum.* Mit PAc. kann aus n. menschlichem Serum eine kleine Menge Cl extrahiert werden. Bei Sera von Kranken, die an Nephrose leiden u. eine Hyperchlorämie u. Hyperlipämie haben, ist diese Cl-Menge größer. Aus Butter geht kein Cl in den PAc.-Extrakt. Die Ursache dieser Erscheinungen (Verb., Diffusionsvorgänge, Gleichgewichtsveränderung der Elektrolyte?) bleibt ungeklärt. (J. biol. Chemistry **107**. 23—34. Okt. 1934.) Opp.

Eskil Kylin, *Studien über den kolloidosmotischen (onkotischen) Druck.* 31. Mitt. *Über die klinische Bedeutung der Eiweißkonzentration für den kolloidosmotischen Druck im menschlichen Blutserum.* (Vgl. C. **1934**. II. 794.) Der k. o. D. verschieden starker Konzz. desselben Blutserums zeigt eine starke Abweichung vom van't Hoffschen Gesetz, so liegt der k. o. D./% Eiweiß in ca. 2%ig. Lsg. bei ca. 20 mm W., in 10%ig. Lsg. bei ca. 70 mm W. In *Albumin*lsgg. sind die Abweichungen anscheinend noch ausgesprochener, während sie in *Globulin*lsgg. geringer sind. Demnach ist die Berechnung des Albumin- bzw. Globulingeh. im Blute mittels des k. o. D. sehr unsicher u. die Berechnung des k. o. D. für eine 1%ig. Albumin- bzw. Globulinlsg. mittels des k. o. D. im Serum u. des Albumin-Globulinquotienten unzuverlässig. (Z. ges. exp. Med. **93**. 480—89. 1934. Jönköping, Inn. Abtlg. Allgem. Krankenhaus.) Mahn.

* **Andrée Roche** und **Joseph Bracco**, *Beitrag zum Studium des Molekulargewichtes von Globulinen des Blutserums.* Durch Messung des osmot. Druckes ist das Mol.-Gew. von Globulin aus Blutserum von Adair zu 175000, dagegen mit Hilfe der Ultrazentrifugiermethode nach Svedberg u. Mitarbeitern zu 103000 angegeben worden. Vff. haben durch Messung des osmot. Druckes Mol.-Gew.-Beitst. mit Globulinen aus Pferde- u. Menschenblutserum ausgeführt, um die Ursache dieser Abweichungen festzustellen. Verwendet wurde Globulin von frischem Serum, ferner Globulin aus Serum, das 1 oder 2 Monate bei 0° oder andererseits 1 Monat bei 37° aufbewahrt worden war; außerdem wurden Euglobulin u. Pseudoglobulin aus frischem Blutserum u. schließlich Antidiphtherieserum aus dem Jahre 1919 untersucht. Gefunden wurde für Globulin aus frischem Menschenblutserum ein Mol.-Gew. von 103000 u. von 150000 für solches aus frischem Pferdeblut. Die erwähnte verschiedenartige Behandlung durch Stehenlassen bei bestimmten Tempp. hat beträchtliche Veränderungen zur Folge, die bei 0° zu einer Verminderung (auf 136000) u. bei 37° zu einer Vergrößerung (auf 226000) bei Pferdeblutserum führt. Für Euglobulin aus frischem Serum wurde 152000—158000

für Pseudoglobulin 110000—116000 gefunden. Das Antiserumglobulin zeigte Werte zwischen 213000 u. 233000. Je nach der Vorbehandlung des Serums können also beachtenswerte Abweichungen des Mol.-Gew. von Serumglobulinen eintreten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 98—99. 2/7. 1934.) Heyns.

K. Landsteiner und **J. van der Scheer**, *Die serologische Spezifität von Peptiden.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 2326.) Azoproteine, die mit Dipeptiden aus Leucin u. Glykokoll verknüpft sind, sind bereits auf ihre serolog. Eigg. hin untersucht worden, wobei mit Hilfe von Präzipitin- u. Hemmungskörperrkk. festgestellt wurde, daß diese Substrate serolog. zu unterscheiden sind u. daß die beobachtete Spezifität vor allem durch die endständige Aminosäure des Dipeptides hervorgerufen wird. Weitere Polypeptide u. Derivv. von diesen wurden auf ihr serolog. Verh. hin untersucht. Immunsera für Azoproteine (enthaltend Aminobenzoyldipeptide u. -tripeptide) wurden mit verschiedenen Polypeptidazoproteinen auf den Ausfall der Präzipitinrk., u. mit den Nitrobenzoylderivv. entsprechender Polypeptide auf Hemmungsrk. untersucht. Besonders bei Verss. der letzten Art legte das Immunserum eine hohe Spezifität an den Tag, die eine Unterscheidung von geringen Abweichungen bei Polypeptiden ähnlicher Struktur gestattet.

Versuche. Einzelheiten über die Ausführung der serolog. Teste, insbesondere die Art der Ansätze mit den verd. Antigenen aus Hühnerblutserum, sowie die in Tabellen angegebenen Ergebnisse der Einzelrkk. vgl. das Original. Zur Anwendung als Substrate gelangten die nach bekannten Methoden erhaltenen Polypeptide *Diglycyl-d,l-leucin, Triglycyl-d,l-leucin, Glycyl-d,l-leucylglycin, d,l-Leucylglycylglycin, d,l-Leucyltriglycylglycin, Diglycylglycin, Triglycylglycin, Tetraglycylglycin, Di-d,l-leucylglycylglycin.* Von diesen nach Literaturangaben erhaltenen Polypeptiden ausgehend wurden dargestellt: *Chloracetyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{12}H_{20}O_5N_3Cl$, F. 149—150° aus dem Tripeptid mit Chloracetylchlorid in alkal. Lsg., Ansäuern, Extraktion mit A. u. Verdampfen. *Glycyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{12}H_{22}O_5N_4$, F. über 120° unter Zers., aus dem vorigen durch Aminierung unter Druck bei 100°. *Chloracetylglycyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{14}H_{23}O_6N_4Cl$, F. 195—196°, aus dem vorigen durch Kupplung mit Chloracetylchlorid wie oben. *Diglycyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{14}H_{25}O_6N_5$, Zers. über 215°, aus dem vorigen wie oben. *α-Bromisocapronyldileucylglycylglycin*, $C_{22}H_{39}O_6N_4Br$, Nadeln F. 192—193°, aus Dileucylglycylglycin durch Kupplung mit α-d,l-Bromisocapronylchlorid in bekannter Weise. Durch Umsetzung mit konz. wss. NH_3 bei 100° unter Druck entsteht daraus *Trileucylglycylglycin*, $C_{22}H_{41}O_6N_5$, amorphes hygroskop. Pulver, Zers. gegen 210° unter Braunfärbung. *Chloracetyltriglycyl-d-leucin*, $C_{14}H_{22}O_6N_4Cl$, amorph, F. 185—187°, aus Triglycyl-d,l-leucin mit Chloracetylchlorid wie oben. Umsetzung mit wss. NH_3 3 Tage bei 37° führt zu *Tetraglycyl-d,l-leucin*, $C_{14}H_{25}O_6N_5$, das aber nur im unreinen Zustand erhalten wurde, aber ein gut krystallisiertes Nitrobenzoylderiv. lieferte. Die Darst. der *p-Nitrobenzoylderivv.* der verwendeten Aminosäuren u. Polypeptide geschah, indem 0,1-mol Peptid in 600 ccm 10%ig. wss. $NaHCO_3$-Lsg. mit einer Lsg. von 0,3-mol p-Nitrobenzoylchlorid in 300 ccm Chlf. in 5 Anteilen während $1^1/_2$ Stdn. unter Schütteln versetzt wurde. Nach Zusatz von Ä. wurde die wss. Schicht abgetrennt u. mit HCl kongosauer gemacht. Der Nd. wird abgesaugt, getrocknet, mit Ä. extrahiert zur Entfernung von Nitrobenzoesäure. Umfällen mit Alkali-Säure. Aus den Nitrobenzoylkörpern wurden die *p-Aminobenzoylpeptide* durch Red. erhalten, indem die ersteren in 3 Teilen W. u. Überschuß NH_3 gel., erwärmt u. langsam zu einer Lsg. von 6,5 Mol Ferrosulfat in 2,5 Teilen W. zugefügt wurde. Zusetzen von NH_3, Erhitzen, Filtration von Ferrihydroxyd, Einengen unter vermindertem Druck. Dargestellt wurden die bereits bekannten Derivv. von Glykokoll, d,l-Leucin, Glycylglycin, Glycyl-d,l-leucin, d,l-Leucylglycin. d,l-Leucyl-d,l-leucin. Ferner: *p-Nitrobenzoyldiglycylglycin*, $C_{13}H_{14}O_7N_4$, lange Nadeln, F. unter Bräunung bei 245°. *p-Aminobenzoyldiglycylglycin*, $C_{13}H_{16}O_5N_4$, Nadeln F. 245°. *p-Nitrobenzoyldiglycyl-d,l-leucin*, $C_{17}H_{22}O_7N_4$, Platten, F. 175—176°. *p-Aminobenzoyldiglycyl-d,l-leucin*, $C_{17}H_{24}O_5N_4$, Nadeln vom F. 176—177°. *p-Nitrobenzoylglycyl-d,l-leucylglycin*, $C_{17}H_{22}O_7N_4$, rosettenförmig vereinigte Nadeln, F. 204—205°. *p-Aminobenzoylglycyl-d,l-leucylglycin*, $C_{17}H_{24}O_5N_4$, Platten, F. 179—181°. *p-Nitrobenzoyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{17}H_{22}O_7N_4$, F. 167—168°. *p-Aminobenzoyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{17}H_{24}O_5N_4$, unregelmäßige Platten, F. 179—180°. *p-Nitrobenzoyltriglycylglycin*, $C_{15}H_{17}O_8N_5$, Nadeln, Zers. über 230°. *p-Aminobenzoyltriglycylglycin*, $C_{15}H_{19}O_6N_5$, Zers. ohne Schmelzen über 250°. *p-Nitrobenzoyltriglycyl-d,l-leucin*, $C_{19}H_{25}O_8N_5$, Nadeln, die bei 95° beginnen zu sintern, Zers. über 220°. *p-Aminobenzoyltriglycyl-d,l-leucin*, $C_{19}H_{27}O_6N_5$, F. 176—178°. *p-Nitro-*

benzoylglycyl-d,l-leucylglycylglycin, $C_{19}H_{25}O_8N_5$, Zers. über 220°. *p-Nitrobenzoyltetraglycylglycin*, $C_{17}H_{20}O_9N_6$, Nadeln, F. unter Zers. über 240°. *p-Aminobenzoyltetraglycylglycin*, $C_{17}H_{22}O_7N_6$, amorph. Zers. über 270°. *p-Nitrobenzoyltetraglycylleucin*, $C_{21}H_{28}O_9N_6$, F. 191—193°. *p-Aminobenzoyltetraglycyl-d,l-leucin*, $C_{21}H_{30}O_7N_6$, F. 165°. *p-Nitrobenzoyldiglycyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{21}H_{28}O_9N_6$, amorph, F. 143—145°. *p-Aminobenzoyldiglycyl-d,l-leucylglycylglycin*, $C_{21}H_{30}O_7N_6$, F. über 120°. *p-Nitrobenzoyl-d,l-leucyltriglycylglycin*, $C_{21}H_{28}O_9N_6$, mikroskop. Nadeln, F. unter Zers. oberhalb 225°. *p-Aminobenzoyl-d,l-leucyltriglycylglycin*, $C_{21}H_{30}O_7N_6$. *p-Nitrobenzoyltrileucylglycylglycin*, $C_{29}H_{44}O_9N_6$, Nadeln, F. 222—224°. *p-Aminobenzoyltrileucylglycylglycin* (inakt.), $C_{29}H_{46}O_7N_6$, F. 165°, amorph, aus dem vorigen in 70%ig. A. durch Red. mit Ferrosulfat. *p-Nitrobenzoylglutathion*, $C_{17}H_{20}O_9N_4S$, durch Umsetzung von 2,5 g Glutathion in 30 ccm W. mit 6 g $NaHCO_3$ u. Kuppeln mit einer Lsg. von 4,3 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. portionsweise, Schütteln, Abtrennen der wss. Lsg., Fällen mit Salzsäure. Nach Extraktion mit Ä. hinterblieben 2 g amorphes Prod., F. 140°. *p-Aminobenzoylglutathion*, $C_{17}H_{22}O_7N_4S$, aus dem vorigen durch Red. wie angegeben. Reinigung über das Kupfersalz. Aus A. fällt das Prod. mit Ä. amorph. Zers. ohne Schmelzen bei 105°. Über Abweichungen von der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift zur Darst. dieser großen Zahl von Derivv., insbesondere bei der Isolierung der p-Aminobenzoylderivv. aus dem Rk.-Gemisch, vgl. weitere Einzelheiten im Original. (J. exp. Medicine **59**. 769—80. 1/6. 1934. Rockefeller Inst. for Med. Research.) Heyns.

S. Dezani und **A. M. Borsalino Semeria**, *Über eine Reaktion, die vom Urin nach Novalgin- und Melubringabe gegeben wird. Novalgin* (I) u. *Melubrin* (II), die mit Jod keine Farbrk. geben, verursachen bei Mensch u. Tier nach Gabe per os oder parenteral, daß der Urin sich bei Zusatz von Jod von Orangefarbe über Rubinrot bis intensiv Weinrot (je nach der eingenommenen Menge) färbt. Da *4-Aminoantipyrin* (III) diese rotviolette Farbrk. mit J sowohl in Substanz als nach Durchgang durch den Organismus gibt, nehmen Vff. an, daß I u. II im Organismus in III oder eine verwandte Substanz umgewandelt werden. (Ind. chimica **9**. 764—67. 1934. Turin, Univ.) Behrle.

I. A. Oberhard und **B. N. Serafimow**, *Zur Methodik der Untersuchung der Blut-Liquorschrankepermeabilität für Jodsalze.* Auf Grund von Tierexperimenten (Kaninchen) u. von klin. Verss. über die „Meningealpermeabilität" konnte festgestellt werden, daß die geringe Durchlässigkeit der Schranke für Jodsalze (*LiJ*), d. h. das späte Auftreten von J-Ionen in der Cerebrospinalfl., in der leichten Zersetzlichkeit der Jodide unter Abscheidung von freiem J, welches leicht im Blut von den Lipoiden u. Fetten gel. u. gebunden wird, zu suchen ist. *Saponine* (von Radix saponariae) vergrößern die Permeabilität der Schranke für LiJ, während $CaCl_2$ die Permeabilität verringert. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **34**. 101—04. 1934. Leningrad.) Klever.

René Fabre und **M.-Th. Régnier**, *Über die Permeabilität der Placenta für arzneiliche oder giftige Substanzen. III. Coffein.* (II. vgl. C. **1934**. I. 567.) Verss. an einem tragenden Kaninchen u. einer tragenden Hündin zeigten, daß die Placentarmembran auch für beträchtliche Mengen Coffein permeabel ist. (J. Pharmac. Chim. [8] **20** (126). 193—95. 1934. Paris, Fac. Pharmac.) Degner.

I. Abelin, *Zur Genese der spezifisch-dynamischen Wirkung.* Aus frischen Organen von Tieren, die einige Stdn. vor dem Tode mit Fleisch gefüttert worden waren, wurden akt., eiweißfreie Auszüge erhalten, die bei Ratten nach subcutaner Injektion Grundumsatzsteigerung, Erhöhung der Herz- u. Atemtätigkeit u. a. bewirkten. So besteht die Möglichkeit, daß die spezif. dynam. Wrkg. durch Bldg. solcher hochwirksamen Stoffe u. deren Wrkg. auf das vegetative Nervensystem mit zustande kommt. (Naturwiss. **22**. 758. 9/11. 1934. Bern, Univ. Physiol. Inst.) Schwaibold.

J. G. Archibald, *Über die Entwicklung der Ernährung.* Zusammenfassender Übersichtsbericht. Nach den neuesten Ergebnissen setzt sich unsere Nahrung aus 37 unentbehrlichen, verhältnismäßig einfachen Substanzen zusammen: 18 (19?) Aminosäuren, 11 mineral. Elemente, 6 Vitamine u. 1 ungesätt. Fettsäure. (J. chem. Educat. **11**. 601—08. Nov. 1934. Amherst, Mass., Agric. Exp. Stat.) Schwaibold.

Gladys J. Everson und **Amy L. Daniels**, *Eine Untersuchung über die Manganretention beim Kinde.* Die gespeicherten Mengen waren den in den Verss. zugeführten proportional. Es wird daher angenommen, daß Mn ein notwendiger Ernährungsfaktor ist u. in 1 kg Nahrung 0,2—0,3 mg Mn enthalten sein soll. (J. Nutrit. **8**. 497—502. 10/11. 1934. Iowa City, Univ.) Schwaibold.

H. Dennig, H. J. Gottschalk und **L. Teutscher**, *Über Säuerung und Alkalisierung durch Salze und Nahrungsmittel.* Ohne eine vollständige Bilanz aufzustellen, wurden an 2 Vers.-Personen eine Reihe von Blut- u. Harnunterss. durchgeführt: CO_2-Spannung der Alveolarluft, CO_2-Geh. des arteriellen Blutes, Berechnung des p_H-Exponenten daraus, p_H des Harns colorimetr., Titrationsacidität des Harns, das Verhältnis des NH_3-Stickstoffs zum Gesamt-N. Es ergab sich, daß die acidot. oder alkalot. Wrkg. einer Diät oder eines Salzes sich nicht vorausberechnen läßt. Durch einseitige Kost mit Säuren- bzw. Basenüberschuß der Aschebestandteile läßt sich eine leichte Acidose bzw. Alkalose des Körpers herbeiführen, mit Mehl der Sojabohne in stärkerem Maße als mit den üblichen Formen bas. Ernährung. Durch Zufuhr von relativ kleinen Mengen von Salzen (NH_4Cl, $CaCl_2$, Na-Citrat, $NaHCO_3$) läßt sich aber der Säurebasenhaushalt ungleich stärker beeinflussen. Die prakt. Bedeutung dieser Ergebnisse wird besprochen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **174**. 468—75. 16/2. 1934. Stettin, Städt. Krankenhaus.) Schwaibold.

Martha S. Pittman, Ruth B. Mc Cammon und **Myrna Holman**, *Über die Ausnutzung von Fleisch durch den Menschen.* I. *Die Ausnutzung des Stickstoffs und Phosphors von Lenden- und Fersenteilen des Rindes.* Bei letzteren war die N- u. P-Ausnutzung durch die Vers.-Personen etwas weniger gut als bei ersteren. Bei N waren die Unterschiede etwas größer als bei P. (J. Nutrit. **8**. 503—07. 10/11. 1934. Manhattan, Kansas, Agric. Exp. Stat.) Schwaibold.

Max Kriss, E. B. Forbes und **R. C. Miller**, *Über die spezifisch dynamischen Wirkungen von Protein, Fett und Kohlehydrat bei der Albinoratte mit verschiedenen Ernährungsarten.* Die mittleren spezif. dynam. Wrkgg. von Casein bzw. Stärke bzw. Olivenöl als Zusätze zu einer Erhaltungsernährung waren 31,4 bzw. 22,5 bzw. 16,5% des gesamten Energiewertes dieser Zusätze. Diese Werte waren viel höher als die entsprechenden Zunahmen der Wärmeproduktion gegenüber dem Hungerstoffwechsel durch alleinige Verfütterung eines der genannten Zusätze. Wenn bei den Werten der Zunahme der Wärmeproduktion bei einem der Zusätze eine Korrektur auf Grund ihrer das körpereigene Fett u. Eiweiß schonenden Wrkg. vorgenommen wurde, so ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Steigerung der Wärmeproduktion dieser Substanzen. Unter diesen Bedingungen kann demnach die spezif. dynam. Wrkg. eines beliebigen Nahrungsstoffes mit ausreichender Genauigkeit festgestellt werden. Es wird durch die Ergebnisse auch bestätigt, daß die beim Abbau von Körpereiweiß produzierte Wärme einen Faktor einschließt, der durch das Auftreten von nicht ausnutzbarer Wärme bedingt ist. (J. Nutrit. **8**. 509—34. 10/11. 1934. Pennsylvania State Coll., Inst. Animal Nutrit.) Schwaibold.

Kurt W. Franke, *Über das Vorkommen eines neuen Giftstoffes in gewissen Proben von pflanzlichen Nahrungsstoffen.* I. *Ergebnisse vorläufiger Fütterungsversuche.* Eine größere Anzahl von Proben verschiedener Cerealien (Mais, Weizen, Hafer u. a.) aus den betroffenen Gebieten verursachten beim Verfüttern an Ratten innerhalb von 100 Tagen den Tod von 299 Tieren bei einer Gesamtzahl von 325. Es handelt sich demnach um eine neue Ernährungsstörung zufolge einer tox. Substanz, die in Prodd. bestimmter Gebiete verkommt. Die patholog. Wrkgg., besonders an Leber u. Niere, werden beschrieben. (J. Nutrit. **8**. 597—608. 10/11. 1934. Brookings, State Coll.) Schwaibold.

Kurt W. Franke, *Über das Vorkommen eines neuen Giftstoffes in gewissen Proben von pflanzlichen Nahrungsstoffen.* II. *Das Vorkommen des Giftstoffes in der Proteinfraktion.* In Fütterungsverss. mit tox. wirkendem Mais u. Weizen ergab sich, daß die überwiegende Menge des Giftstoffes in der Proteinfraktion dieser Cerealien enthalten ist. Die Isolierung dieser Fraktion wird beschrieben u. Verss. zur Isolierung der tox. Substanz selbst sind im Gange. (J. Nutrit. **8**. 609—13. 10/11. 1934.) Schwaibold.

* **Hans Mautner**, *Vitamine. Ein Fortbildungsvortrag.* Zusammenfassender Bericht. (Wien. med. Wschr. **84**. 1374—80. 15/12. 1934.) Schwaibold.

L. de Caro, *Die fettlöslichen Vitamine.* Übersichtsbericht. (Scientia **56** ([3] 28). 336—46. 1/12. 1934. Mailand, Lab. Ric. Biol. S. A. Carlo Erba.) Schwaibold.

H. J. Jusatz, *Das synergistische und antagonistische Verhalten der Vitamine im Organismus.* (Vgl. C. **1933**. II. 901.) Krit. Übersichtsbericht. Korrelationen des fettlöslichen A-Faktors mit wasserlöslichen Vitaminen, des fettlöslichen D-Faktors mit wasserlöslichen Vitaminen, der fettlöslichen Vitamine A u. D, die Abhängigkeit des Synergismus der Vitamine von der Nahrungszus. (Z. Vitaminforschg. **3**. 268—79. Okt. 1934. Marburg, Univ., Hygien. Inst.) Schwaibold.

N. K. Basu, *Sonnenlicht als ein wichtiges Hilfsmittel bei der Vitaminwirkung im Organismus.* Auf Grund von Fütterungs- u. Belichtungsverss. an Ratten u. Meerschweinchen ergab sich, daß durch die Wrkg. des Sonnenlichtes die Umwandlung von Carotin in Vitamin (Leberunterss.) u. die Wrkg. des Vitamin C (Zahnunterss.) begünstigt wird. (Z. Vitaminforschg. **3**. 254—56. Okt. 1934.) Schwaibold.

Wolf von Drigalski, *Über lokale Vitaminwirkung bei Lebertranverbänden.* Bei der Mehrzahl von an Meerschweinchen gesetzten Hautwunden bewirkte Unguentolan (Lebertransalbe) bessere Heilung als das gleiche Präparat, nachdem es durch Belüftung während 3 × 12 Stdn. bei 130° frei von Vitamin A (Rattenverss.) u. wahrscheinlich auch von Vitamin D gemacht worden war. Als der hauptsächlich für diese günstige Wrkg. in Frage kommende Faktor wird das Vitamin A angesehen (Epithelschutzvitamin). (Z. Vitaminforschg. **3**. 260—68. Okt. 1934. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) Schwaibold.

Mark A. Gardner, *Calciumaktivatoren. Lebertran, Viosterol und Heilbuttlebertran.* Kurzer Übersichtsbericht. (Int. J. Orthodontia oral Surgery Radiogr. **20**. 1101—03. Nov. 1934. Detroit.) Schwaibold.

H. Dam, *Hämorrhagien bei Hühnern mit künstlichen Futtergemischen: eine neue Mangelkrankheit.* Bei Ernährung von Hühnern mit A-freiem Casein (20), Marmite (10), Salzgemisch (4,5), Stärke (65,5) u. wechselnden Mengen von Lebertrankonzentraten traten subcutan u. intramuskulär Hämorrhagien auf sowie andere Erscheinungen, die ein dem Skorbut sehr ähnliches Krankheitsbild ergaben, die aber durch Vitamin C nicht geheilt werden konnten. Es handelt sich demnach um Mangel an einem antihämorrhag. Faktor, der von Vitamin C verschieden ist u. z. B. in Cerealien vorkommt. (Nature, London **133**. 909—10. 16/6. 1934. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) Schwaib.

K. Waltner, *Über den A-Vitamingehalt einiger Nahrungsstoffe.* Das Ergebnis der Unters. einer großen Anzahl von Lebensmitteln wird in tabellenmäßiger Zusammenstellung wiedergegeben (Verss. an Ratten u. colorimetr. Unterss.). (Z. Vitaminforschg. **3**. 245—47. Okt. 1934. Szeged, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

J. A. Collazo, Isabel Torres und **Sanchez-Rodriguez**, *Das A-Vitamin und der Cholesterinstoffwechsel.* Der gesamte Cholesterinspiegel im Serum u. Organen der A-avitaminot. Ratte war beträchtlich vermindert, während er bei A-Hypervitaminose eine starke Steigerung aufwies. Hierbei war besonders eine Anlagerung von Cholesterin im Zentralnervensystem festzustellen. Die Funktion des Vitamin A ist demnach die eines Körpers, der eine starke Wrkg. auf den Cholesterinstoffwechsel ausübt. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Klin. Wschr. **13**. 1678—82. 24/11. 1934. Madrid, Inst. Patholog. Med.) Schwaibold.

N. K. Basu, *Sterine als Quelle für Vitamin A.* Aus Vitamin-A-Konzentraten pflanzlichen u. tier. Ursprungs konnte eine Sterinfraktion isoliert werden, die mit Digitonin fällbar war (F. 63—65°) u. keine Vitamin A-Wrkg. zeigte. Durch 30 Min. dauernde Bestrahlung mit Wellenlängen zwischen 275 u. 300 mμ wurde das Prod. in der Weise verändert, daß es mit Digitonin nicht mehr fällbar war, dagegen eine stark positive $SbCl_3$-Rk. gab u. auch im Rattenvers. entsprechende A-Wirksamkeit zeigte. Demnach kommt als Vorläufer von Vitamin A auch ein spezielles Sterin in Betracht, das von Cholesterin verschieden ist. In Enteneiern u. manchen Fisch- u. Pflanzenölen fehlte dieses Sterin. (Biochem. Z. **274**. 4—6. 18/10. 1934. Kalkutta, Bose Forschungslab.) Schwaibold.

Fredrik Ender, *Über den Unterschied im A-Vitamingehalt der Kuh- und der Stierleber.* Der Vitamin-A-Geh. der Leber der ausgewachsenen Kuh ist etwa 5-mal größer (Blauzahl für 1 g Leber: 125 im Mittel von 10 Tieren) als derjenige der Stierleber (Mittelwert 21). In allen Fällen traten starke individuelle Schwankungen auf. Auch die Carotinmenge ist bei Kühen entsprechend höher (1,21 mg Carotin pro 100 g Leber gegen 0,35 mg). Die Vitaminreserve bei jungen Tieren war bedeutend niedriger (Blauzahl bei weiblichen Kälbern im Mittel 11,6, bei männlichen 9,7). (Z. Vitaminforschg. **3**. 247—53. Okt. 1934. Sköyen (Oslo), Staatl. Vitamininst.) Schwaibold.

Fritz Lasch, *Über die Wirkung von Vitamin A auf das Serumcholesterin beim Menschen.* Verss. an 5 Personen ergaben, daß Vitamin A (als Vogan) in Dosen von 3 × 40 000 bis 3 × 80 000 Ratteneinheiten täglich nach 5—10 Tagen eine Steigerung des Serumcholesterins bewirkt, die in erster Linie auf Vermehrung der Cholesterinester zurückzuführen ist. Dies weist auf eine direkte Wrkg. des Vitamin A auf die den Cholesterinstoffwechsel regulierende Leber hin. (Klin. Wschr. **13**. 1534—36. 27/10. 1934. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) Schwaibold.

A. J. Hermano und **Gavino Sepulveda jr.**, *Der Vitamingehalt von Nahrungsmitteln der Philippinen.* III. (II. vgl. C. **1934**. II. 2706.) Prüfung einer großen Reihe von Früchten u. Gemüsen auf Vitamin B_1 durch Fütterungsverss. an Tauben. Ergebnisse in Tabellen. Über Einzelheiten vgl. Original. (Philippine J. Sci. **54**. 61—74. Mai 1934. Manila, Bureau of Science.) Groszfeld.

Emil Abderhalden und **Ernst Wertheimer**, *Weitere Beobachtungen über Beziehungen des Vitamin-B-Komplexes (insbesondere des Vitamins B_1) zum Kohlehydrathaushalt.* (Vgl. C. **1934**. I. 724.) Durch Zusatz von Kohlehydraten zu n. Nahrung (Körnerfutter) konnten bei Tauben die Erscheinungen der B_1-Avitaminosis hervorgerufen werden. Meist gingen aber die Tiere ohne die charakterist. Symptome zugrunde oder sie konnten sich an die erhöhte Kohlehydratzufuhr anpassen. Bei Reisfütterung wurde durch solche Zufuhr die Zeit bis zum Auftreten von Krämpfen verkürzt bzw. war die bei Reisnahrung ausreichende Hefemenge zu gering, um B_1-Avitaminosis zu verhindern. Die oben erwähnten Störungen ließen sich durch Zufuhr von B_1 nicht beeinflussen. Sie sind daher in mancher Beziehung anderer Art als B_1-Mangelerscheinungen. Weiter wurde festgestellt, daß Lactoflavin keinen Einfluß auf den Ausbruch der Krampferscheinungen u. auf diese selbst ausübt. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **235**. 53—59. 12/11. 1934. Halle, Univ., Physiol. Inst.) Schwaib.

Herbert M. Evans, **Samuel Lepkovsky** und **Elizabeth A. Murphy**, *Über die einsparende Wirkung von Fett gegenüber Vitamin B.* VI. *Der Einfluß der zugeführten Mengen an Eiweiß und Vitamin G.* (V. vgl. C. **1933**. I. 2575.) Zahlreiche Verss. an Ratten ergaben, daß zum Zustandekommen der maximalen B-einsparenden Wrkg. des Nahrungsfettes der Anteil der Nahrung an Eiweiß u. Vitamin G hoch sein muß. Der Anteil jedes dieser 3 Faktoren sowie ihre gegenseitigen Beziehungen bei dieser einsparenden Wrkg. werden besprochen. (J. biol. Chemistry **107**. 429—37. Nov. 1934. Berkeley, Univ., Inst. Exp. Biol.) Schwaibold.

Herbert M. Evans, **Samuel Lepkovsky** und **Elizabeth A. Murphy**, *Über die einsparende Wirkung von Fett gegenüber Vitamin B.* VII. *Die Wirksamkeit verschiedener natürlicher Fette bei der Einsparung von Vitamin B.* (VI. vgl. vorst. Ref.) In bezug auf Fähigkeit, Vitamin B einzusparen, sind die verschiedenen untersuchten Fettarten in nachstehender Reihenfolge mit abnehmender Wrkg. angeordnet: Cocosnußöl, Schmalz, Crisco (gehärtetes Baumwollsamenöl), Butterfett, synthet. Schmalz, gehärtetes Cocosnußöl, Maisöl, Olivenöl, gehärtetes Sesamöl, Sesamöl. Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die chem. Natur des Fettes seine Vitamin B einsparende Wrkg. bestimmt. (J. biol. Chemistry **107**. 439—42. Nov. 1934.) Schwaibold.

Herbert M. Evans, **Samuel Lepkovsky** und **Elizabeth A. Murphy**, *Über die einsparende Wirkung von Fett gegenüber Vitamin G.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Fütterungsverss. an Ratten mit geringer G-Zufuhr oder G-Mangel wurden verschiedene Wachstumskurven erhalten, je nachdem fettarme oder fetthaltige Nahrung verabreicht wurde. Es wurde jedoch kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich einer einsparenden Wrkg. von Fett gegenüber Vitamin G erhalten. (J. biol. Chemistry **107**. 443—47. Nov. 1934.) Schwaibold.

Lela E. Booher, *Weitere Untersuchungen über die Konzentration und die chemische Natur von Vitamin G.* (Vgl. C. **1934**. I. 79.) Ausgehend von einem 40—50-fach an Vitamin G angereicherten Konzentrat aus an Lactose armer Trockenmolke wurde durch Adsorption mit Lloyds Reagens (Fullererde) u. darauffolgender Extraktion mit verd. Pyridinlsg. u. Abscheidung von in W. oder verd. Essigsäure unl. Stoffen ein Prod. erhalten, das 200—300-mal mehr Vitamin G enthielt als die Trockenmolke. Das Prod. enthielt 3000—3500 Einheiten pro g. Es stellt ein orangerotes Pulver dar, das frei von S u. P ist. Das Ergebnis der Elementaranalyse wird mitgeteilt. Es scheint verhältnismäßig einheitlich zu sein. Vitamin G ist demnach ident. mit dem in W. l. gelben, grün fluorescierenden Molkenfarbstoff oder dieser ist ein integrierender Bestandteil des Vitamins. (J. biol. Chemistry **107**. 591—97. Nov. 1934. New York, Columbia Univ., Dep. Chem.) Schwaibold.

Lela E. Booher, **H. M. Blodgett** und **J. W. Page**, *Untersuchungen über die wachstumsfördernden Eigenschaften von Vitamin-G-Konzentraten.* Fütterungsverss. an Ratten. Es wurde eine enge Beziehung zwischen dem Körpergewicht der Tiere u. dem Vitamin-G-Bedarf festgestellt, worauf die bei dauernd gleichen Dosen eintretende Abflachung der Gewichtskurven zurückzuführen ist. Konz. Vitamin-G-Präparate u. krystallisiertes Vitamin B machen zusammen nicht den ganzen B-Komplex aus. Volles Wachstum kann nur nach Ergänzung durch einen Extrakt mit 80% A. aus ganzem

Weizen erreicht werden. Die in diesem Extrakt enthaltene wirksame Substanz ist im Vergleich mit B hitzebeständig u. ist mit Ä. nicht extrahierbar. (J. biol. Chemistry **107**. 599—605. Nov. 1934.) Schwaibold.

—, *Ascorbinsäure* (*Vitamin C*). Übersichtsbericht. Chemie u. biolog. Funktion des Vitamins. (Nature, London **134**. 724—25. 10/11. 1934.) Schwaibold.

B. C. Guha und **A. R. Ghosh**, *Die Synthese von Ascorbinsäure* (*Vitamin C*) *durch Gewebe in vitro*. Die zerkleinerten Gewebe von Milz, Niere u. Leber der Ratte wurden bei 37° in Phosphatpuffer von p_H = 7,4 oder Phosphatpuffer u. Ringer-Locke-Lsg. während 3 Stdn. mit u. ohne Zusatz eines bestimmten Zuckers (Glucose, Fructose, Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose) gehalten. Bei Ggw. von Mannose wurden beträchtliche Mengen von Ascorbinsäure gebildet u. zwar bei allen Gewebearten. Der Mechanismus der vermutlichen Mannosered. wird untersucht. (Nature, London **134**. 739. 10/11. 1934. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) Schwaibold.

Poul Schultzer, *Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit der Capillaren. II. Abnahme der Widerstandsfähigkeit der Capillaren bei Patienten mit gastrointestinaler Diät, im besonderen Geschwürdiät, und deren Verhalten gegenüber Vitamin C* (*von Hagebutten*). (I. vgl. C. **1934**. I. 2611.) Nachdem 18 Patienten mit Magengeschwür u. n. Widerstandsfähigkeit der Capillaren auf C-arme Diät gesetzt worden waren, zeigte $^1/_3$ davon nach 16 Tagen eine verminderte Widerstandsfähigkeit. Bei weiteren 17 Patienten mit ähnlicher Diätbehandlung wurden gleichartige Resultate erhalten. Bei 5 von 7 Patienten mit auf diese Weise erniedrigter Widerstandsfähigkeit wurde diese durch Zulage von Vitamin C (Tabletten von Hagebuttenpulver) wieder n. Diese Erscheinung ist demnach eine Wrkg. des Vitamin C. Die Tatsache, daß die Erscheinung nur bei einem Teil der Vers.-Personen eintrat, ist offenbar durch die individuelle Verschiedenheit des Zeitraumes bedingt, die bis zum Auftreten derselben benötigt wird. (Acta med. scand. **83**. 544—54. 17/10. 1934. Copenhagen, Kommunehospitalet.) Schwai.

Poul Schultzer, *Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit der Capillaren. III. Die Unwahrscheinlichkeit von C-Avitaminosis als ätiologischem Faktor bei Magengeschwür*. (II. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der klin. Beobachtungen bei einer großen Zahl von Patienten war bei denjenigen mit verminderter Widerstandskraft der Capillaren eine vorausgegangene relativ C-arme Ernährung häufiger als bei n. ernährten. Zufolge der gleichmäßigen Verteilung des Vork. der verminderten Widerstandsfähigkeit bei Patienten mit den verschiedensten Krankheiten ist Vitamin-C-Mangel kein ätiolog. Faktor bei Magengeschwür. (Acta med. scand. **83**. 555—64. 17/10. 1934.) Schwaib.

Ottokarl Schultz, *Die D-Vitamin-Einheit* (*DVE*). *Neue Ergebnisse*. Aus zahlreichen Verss. an Ratten mit D-freier Ernährung wird der Nachweis erbracht, daß der Therapievers. frühestens mit dem 12. u. spätestens mit dem 21. Tag der Mangelernährung begonnen werden kann (Röntgenkontrolle). Die Zahl der Tage innerhalb dieser Grenzen hat keinen Einfluß auf die Heilungstendenz. Unterschwellige Dosen ($^3/_4$ Einheit u. weniger) haben auch nach länger dauernder Zufuhr keine Wrkg., ein Vielfaches der wirksamen Dosis bewirkt weder eine Beschleunigung noch eine Vertiefung der Heilung. (Z. Vitaminforschg. **3**. 257—60. Okt. 1934. Grebenstein [Kassel].) Schwai.

Therese Berzaczy und **Karl Rupilius**, *Weitere Erfahrungen bei Rattenversuchen über den Vitamin-D-Gehalt von pflanzlichen Ölen*. Unbehandeltes dalmatin. Olivenöl war im Gegensatz zu gewöhnlichem olivenölhaltigem Speiseöl antirachit. wirksam. Die Wirksamkeit war von der Erntezeit abhängig, im Dezember geerntete Früchte ergaben das wirksamste Öl. Durch ultraviolette Bestrahlung, ohne u. mit Zusatz von Eisen (1% Ferrum reductum), konnte eine Steigerung der antirachit. Wirksamkeit erzielt werden. (Wien. klin. Wschr. **47**. 1449—50. 30/11. 1934. Graz, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

M. Elisabeth Fodor, *Absorption von Vitamin D durch die Haut*. Auf Grund der Line-test-Methode wurde festgestellt, daß durch Einreibungen von Vitamin D (gel. in Olivenöl) experimentelle Rachitis in 8 Tagen geheilt werden kann. Die hierbei benötigte Menge an Vitamin D ist etwa 5—10-mal so groß wie bei oraler Verabreichung. (Z. Vitaminforschg. **3**. 241—44. Okt. 1934. Hung. Pázmány Univ.) Schwaibold.

Yasha Venar und **T. Wingate Todd**, *Über die Wirksamkeit der Anwendung von Vitamin D als wässeriges Präparat*. Durch Zufuhr eines wss. Extraktes einer Lsg. von aktiviertem Ergosterin in Öl (Viosterol) konnte bei wachsenden weißen Ratten trotz schwerer patholog. Störungen infolge von mineralarmer Nahrung eine annähernd n. Struktur der Wachstumszone der Knochen aufrecht erhalten oder wiederhergestellt werden. Zugleich wurde bis zu einem gewissen Grade der %-Geh. der Knochenasche

erhalten, während die Vergleichstiere (D-Mangel) bei unvermindertem Mineralgeh. der Nahrung ein fortschreitendes Absinken zeigten. Das Maximum der Wiederherst. der n. Struktur zeigte sich am 9. Tage der D-Zufuhr, bei längerer Vers.-Dauer tritt aber schließlich doch Mineralverarmung der Knochen ein. Wiederherst. der n. morpholog. Verhältnisse der Wachstumszone u. Auffüllung der Mineralbestände der Knochen sind demnach zwei unabhängige Erscheinungen. (J. Nutrit. **8**. 553—68. 10/11. 1934. Cleveland, Univ., Anatom. Lab.) Schwaibold.

Waro Nakahara, Fumito Inukai und **Shu Kato**, *Untersuchungen über Diätbedarf für die Lactation. III. Das Vorhandensein eines spezifischen Faktors für die Lactation.* (II. vgl. C. **1934**. II. 1326.) Bei Prüfung der lactationsfördernden Wrkg. der adsorbierbaren u. nicht adsorbierbaren Fraktionen von Leberextrakt wurde gefunden, daß die lactationsfördernde Substanz in die nicht adsorbierbare Fraktion geht. Da der Vitamin-B-Komplex prakt. völlig adsorbiert wird, muß es sich bei der lactationsfördernden um ein *neues Ernährungsprinzip* handeln, das Vff. als *Lactationsfaktor* oder „*Faktor L*" bezeichnen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **24**. 155—61. Juli 1934. [Orig.: engl.]) Groszfeld.

—, *Standardisierung der Vitamine. Bericht über die 2. internationale Konferenz zur Vitaminstandardisierung vom 12.—14. Juni 1934 in London.* Als Einheit für VitaminA ist die Menge von 0,6 γ reinem β-Carotin festgesetzt, dessen Eigg. angegeben werden. Als Ersatzstandard kann ein entsprechend (biol. u. spektrophotometr.) geeichtes Dorschleberöl dienen. Lösungsm.: A-freies, farbloses Pflanzenöl mit Zusatz von 0,01% Hydrochinon. Gewisse Proben Cocosnußöl sind geeignet. Die spektrophotometr. Prüfung bei Konzentraten über 10000 Einheiten in 1 g wird direkt, sonst im Unverseifbaren vorgenommen. Das Verf. wird beschrieben. Als Lösungsm. dient reiner A. oder diactin. Cyclohexan, dessen Eigg. vorgeschrieben werden. Das Absorptionsvermögen der A-haltigen Probe bei 328 mμ kann auf $\pm$ 2,5% bestimmt werden u. zur Berechnung der A-Menge in 1 g der Substanz multipliziert man den gefundenen Absorptionskoeff. E 1%/1 cm 328 mμ mit 1600. Hinsichtlich Vitamin B_1 wurde keine Veränderung des Standards vorgenommen (Adsorptionsprod. aus Reiskleie an Walkerde). Als C-Einheit wird die Menge von 0,05 mg l-Ascorbinsäure vorgeschlagen, die etwa $^1/_{10}$ der Menge darstellt, die täglich zum Schutz des Meerschweinchens bei C-freier Nahrung nötig ist. Die Eigg. der Standardsubstanz werden angegeben. Die Standardsubstanz für die D-Einheit wurde unverändert beibehalten (1 mg internationaler Stammlsg. aus bestrahltem Ergosterin, äquivalent 0,025 γ krystallisiertem Vitamin D). Es ist vorgesehen diese Standardsubstanz später durch eine Lsg. von Vitamin D (krystallisiertes Calciferol) in Olivenöl, 0,025 γ D in 1 mg Lsg. zu ersetzen. Der Vergleich muß im Rattenvers. erfolgen. Die Eigg. von Calciferol werden angegeben. Alle Standardsubstanzen sind vom Nationalinst. f. med. Forschung in London zu beziehen. (Fettchem. Umschau **41**. 226—28. Nov. 1934.) Schwaibold.

W. D. Mc Farlane und **Helen I. Milne**, *Eisen- und Kupferstoffwechsel bei der Entwicklung des Hühnerembryo.* Im Hühnerembryo nimmt die Fe-Menge in der Leber vom 10. Bebrütungstag (Vers.-Beginn) bis zum Ausschlüpfen ständig zu. Die Cu-Menge nur bis zum 17. Tag u. bleibt dann konstant. 50—60% Fe liegt am Ende der Brützeit als Nichthämoglobin-Fe in der Leber vor. Vergleich mit anderen Tierarten. (J. biol. Chemistry **107**. 309—19. Okt. 1934. Edmonton, Can., Univ. of Alberta. Dep. of Biochem.) Oppenheimer.

Arthur D. Holmes, Madeleine G. Pigott und **Wendell H. Packard**, *Über die Wirkung von Jodzusätzen auf den Nährwert von Hühnerfutter.* Verss. an 5 Gruppen von Tieren mit einem vollständigen Grundfutter mit einem natürlichen Jodgeh. von 0,5 mg pro kg (Kontrolltiere) u. Zusätzen von 18,8 bzw. 37,5 bzw. 75,0 bzw. 93,8 mg KJ pro kg Futter. Die Unterss. erstreckten sich auf Wachstum, Futterverzehr, Nährwert des Futters, Knochenwachstum u. Hämoglobingeh. des Blutes während einer Vers.-Dauer von 100 Tagen. Da die Beobachtungen bei den verschiedenen Gruppen keine erheblichen Abweichungen ergaben u. die Kontrolltiere ausgezeichnetes Wachstum aufwiesen, wird angenommen, daß der natürliche Jodgeh. des Futters eine ausreichende Versorgung an diesem Element gewährleistete. (J. Nutrit. **8**. 583—95. 10/11. 1934. Boston, Mass., Labb. E. L. Patch Comp.) Schwaibold.

Jessie T. Cutler, *Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel der Ziege. Blutzucker und anorganischer Phosphor.* Der n. Blutzucker schwankt zwischen 24 u. 65 mg/100ccm Blut. Veränderungen innerhalb dieser Werte treten leicht auf infolge von Erregungen, *Adrenalin*injektion. Das Verh. nach Glucosezufuhr entspricht dem des Hundes. Zur

Erzeugung eines hypoglykäm. Schocks (Blutzuckerwerte von 10—20 mg) sind sehr hohe Dosen *Insulin* nötig. Glucose, Adrenalin u. Insulin senken den n.-Gch. an anorgan. P im Blut. (J. biol. Chemistry **106**. 653—66. Sept. 1934. Nashville, Vanderbilt Univ. School of Med., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

E. S. London, E. F. Iwanenko und **M. J. Prochorowa**, *Der intermediäre Umsatz der Kohlehydrate nach den Daten der Angiostomie.* I. (Vgl. C. **1934**. II. 3646.) Best. von Methylglyoxal u. Brenztraubensäure in Blutproben aus verschiedenen Gefäßgebieten des Hundes führte zu folgenden Feststellungen: CH_3COCO_2H entsteht als Prod. des Zuckerabbaus im Gehirn u. Darm sowohl bei exogenem wie endogenem, im Muskel nur bei endogenem, in der Niere nur bei exogenem Stoffwechsel. Die von diesen Organen isolierte CH_3COCO_2H tritt in die allgemeine Blutbahn, von wo sie durch die Nieren beim endogenen u. durch die Muskeln beim exogenen Stoffwechsel zurückgehalten wird. Die Teilnahme anderer Organe an diesem Umsatz ist noch nicht aufgeklärt. CH_3COCHO bildet sich wahrscheinlich auf einem Nebenwege des Kohlehydratumsatzes in gleicher Weise wie CH_3COCO_2H. Verbraucht wird es bei endogenem Stoffwechsel durch die Leber, die Nieren u. Muskeln u. bei exogenem durch den Darm. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **228**. 243—48. 15/10. 1934. Leningrad, Lab. f. Stoffwechsel d. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hermann Blume, *Chemische Untersuchungen über den Glykogengehalt und Gesamtkohlehydratgehalt des menschlichen Herzens.* Im n. Menschenherzen ist der Glykogengeh. der Ventrikel u. des Septums gleich. Im Herzen des Säuglings ist mehr Glykogen als beim Erwachsenen. — 70% der Gesamtkohlehydrate des Menschenherzens, der 0,46—1,46 g-% beträgt, besteht aus Glykogen. — Ein Glykogengeh. über 1,5% muß als patholog. angesehen werden (Hypertrophie). — $3^1/_2$ Stdn. nach dem Tode sind 50%; 9 Stdn. danach 90% des Glykogens verzuckert. Der Rest ist nach 2—3 Tagen umgewandelt. — Die Umwandlung von Glykogen in Zucker erfolgt im Herzen des Säuglings viel langsamer. — Einen bestimmten Umwandlungsfaktor kann man nicht aufstellen. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **93**. 20—35. 1934. Göttingen, Pathol. Inst.) F. MÜLLER.

Barbara W. Chase und **Howard B. Lewis**, *Der Schwefelstoffwechsel.* XX. *Die Resorptionsgeschwindigkeit von d,l-Methionin aus dem Magen-Darmkanal der weißen Ratte.* (XIX. vgl. C. **1934**. II. 1329.) *Methionin* wird etwas langsamer resorbiert als *Cystin*. Glykogenspeicherung in der Leber tritt nicht auf. Der Harn enthält nach oralen Gaben eine Verb. mit einer S-S-Bindung. (J. biol. Chemistry **101**. 735—39. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

Lyle C. Bauguess und **Clarence P. Berg**, *Tryptophanstoffwechsel.* VII. *Der Einfluß von Amiden des l-Tryptophans auf das Wachstum und die Kynurensäurebildung.* (VI. vgl. C. **1934**. II. 465.) Die Amide wurden dargestellt durch Umsetzung des Hydrochlorids des l-Tryptophylchlorids mit den entsprechenden Aminen in Ä. oder Chlf. bei —15° u. über die Hg-Salze gereinigt. *l-Tryptophanamid*, F. 167—170°, $[\alpha]_D^{20} = -7{,}9°$; *Tryptophanmonoäthylamid*, F. 67—69°, $[\alpha]_D^{20} = -14{,}4°$; *Tryptophandiäthylamid*, F. 183 bis 185°, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}7°$; *Tryptophananilid*, F. 83—85°, $[\alpha]_D^{20} = -9{,}5°$, *Tryptophan äthylanilid*, F. 97—99°, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}2°$ (alle Drehungen in A.; c = 2,0). Alle Amide fördern das Wachstum u. die Kynurensäureausscheidung beim Kaninchen, sowohl bei oraler, als auch bei subcutaner Darreichung. (J. biol. Chemistry **106**. 615—23. 1934. Iowa City, Univ.) OHLE.

Regine Kapeller-Adler und **Heinz Kohut**, *Über Imidazolkörperausscheidung im Säugetierharn.* KAPELLER-ADLER (C. **1935**. I. 21) hatte beobachtet, daß Harne gravider Frauen durchwegs *Histidin* (I) enthalten. In tierexperimentellen Unterss. wird versucht, Erklärungen für diesen Befund zu erhalten. Das n. Meerschweinchen baut subcutan injiziertes *l-I-Monochlorhydrat* (II) vollkommen ab, wobei eine ganz geringfügige Steigerung des n. Imidazol-N-Wertes im Urin zu verzeichnen ist. Zwischen dem trächtigen u. dem nichtträchtigen Tier ergibt sich bezüglich des Verh. gegenüber injiziertem II kein Unterschied. Das P-vergiftete Meerschweinchen baut zunächst ebenfalls das einverleibte II vollkommen ab; erst knapp vor dem Tode des Tieres erscheint unverändertes I im Harn. Offenbar wird die Leber des Tieres durch die fortschreitende P-Vergiftung derartig schwer geschädigt, daß sie nicht mehr fähig ist, das gesamte zugeführte I vollständig abzubauen. Desgleichen erscheint der Imidazol-N-Wert des Harns beim P-vergifteten, mit II behandelten Tiere, gegenüber der Norm stark erhöht. (Biochem. Z. **272**. 341—47. 5/9. 1934. Wien, Univ., Inst. f. med. Chem.) REUTER.

Rudolf Schoenheimer und **Warren M. Sperry**, *Sterinausscheidung und Koprosterinbildung.* Bei sterinfreier Nahrung u. Ausschaltung des Gallenzuflusses in den Darm durch Anlegung einer Gallenfistel wird in den Faeces von Hunden *Koprosterin* in größeren u. *Dihydrocholesterin* in kleineren Mengen gefunden. Die Ggw. des im Körper entstehenden, in den Darm ausgeschiedenen u. dort nicht resorbierbaren Dihydrocholesterins beweist, daß die Versuchsanordnung die n. Ausscheidung u. Rückresorption der Sterine nicht gestört hat. Es läßt sich auch weiter folgern, daß für die Koprosterinbldg. aus Cholesterin keine Bakterien in Frage kommen, die auf die Ggw. von Galle angewiesen sind. (J. biol. Chemistry **107**. 1—4. Okt. 1934. New York, Columbia Univ. Coll. of Physicians a. Surg.) Oppenheimer.

R. Gottlieb, *Bilirubinbildung und das retikulo-endotheliale System.* I. *Die Kupfferschen Sternzellen und ihre Beziehungen zum retikulo-endothelialen System.* Auf Grund von intravitalen Färbungsverss. mit Lithiumcarmin kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Kupfferschen Sternzellen der Leber als unabhängige, speicherungsfähige Zellen, die vom strömenden Blut umgeben sind, zu betrachten sind, u. nicht etwa lediglich Verdickungen der Endothelwand darstellen. (Canad. med. Ass. J. **30**. 256—58. 18/6. 1934. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Medicine.) H. Wolff.

R. Gottlieb, *Bilirubinbildung und das retikulo-endotheliale System.* II. *Anatomische Blockierung des retikulo-endothelialen Systems.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch intravenöse Injektion großer Dosen von *Thoriumdioxyd* (*Thorotrast*, Heyden) gelingt es, die Zellen des retikulo-endothelialen Systems anatom. so zu blockieren, daß weitere Aufnahme von *Lithiumcarmin* in die mit *Thoriumdioxyd* gefüllten Zellen nicht mehr möglich ist. Die maximale Speicherung des *Thorotrasts* konnte röntgenolog. festgestellt werden. (Canad. med. Ass. J. **30**. 365—67. April 1934. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Med.) H. Wolff.

R. Gottlieb, *Bilirubinbildung und das retikulo-endotheliale System.* III. *Funktioneller Block des retikulo-endothelialen Systems.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach vollständiger anatom. Blockierung des retikulo-endothelialen Systems durch intravenöse Injektion großer Dosen von *Thoriumdioxyd* führt die Vergiftung mit *Toluylendiamin* nicht mehr zu *Bilirubin*ämie, kenntlich an dem Ausfall der van den Berghschen Rk. Die aus einer Gallenfistel fließende Galle von Tieren, deren retikulo-endotheliales System blockiert wurde, ist frei von *Bilirubin*. Hiermit wird bewiesen, daß das retikulo-endotheliale System die Bildungsstätte des *Bilirubins* ist. (Canad. med. Ass. J. **30**. 512—15. Mai 1934. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Med.) H. Wolff.

Yutaka Kawada, *Einfluß der Gallensäure auf die Salzausscheidung in der Lebergalle.* III. *Ausscheidung der Phosphorsäure durch Cholsäure bei Zufuhr von Aminosäuren oder von Milchsäure.* (II. vgl. C. **1933**. I. 2134.) Zufuhr von Glykokoll u. Alanin steigert die Gallenmenge; Milchsäurezufuhr setzt sie herab. Aschengeh., Trockenrückstand u. Phosphorsäure nehmen bei Zufuhr der Aminosäuren zu u. sinken durch die Milchsäure. Der Effekt der Aminosäuren kann durch Cholsäure noch gesteigert werden, während der Effekt der Milchsäure durch die Cholsäure antagonist. beeinflußt wird. (Arb. med. Fak. Okayama **4**. 196—205. Sept. 1934. Okayama, physiol.-chem. Inst. [Orig.: dtsch.]) Oppenheimer.

St. Sümegi, **M. Csaba** und **E. v. Balogh**, *Weitere Untersuchungen über Gallenfarbstoffbildung in Milzgewebskulturen.* (Vgl. C. **1931**. I. 1635.) (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. **293**. 320—34. 21/8. 1934. Budapest, II. Pathol. anat. Univ. Inst.) F. Müller.

Sigetosi Sibuya, *Der Einfluß der Temperatur auf den Eiweißstoffwechsel.* I. *Die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Krötenleber während der Sommerzeit.* Zur Klärung der Frage nach der Bldg. von Kohlehydraten u. Fett aus Eiweißbausteinen bei ungenügender Zufuhr von Kohlehydrat sowie der Frage nach der Beeinflussung des N-Stoffwechsels bei erhöhter Außentemp. wurden die N-haltigen Extraktivstoffe der Krötenleber während der Sommerzeit bestimmt. — Ergebnisse der Unters. von 9 kg frischer Krötenleber: Glykokoll —, Alanin —, d-Valin —, l-Leucin 0,007‰, Isoleucin 0,002‰, l-Prolin 0,002‰, dl-Prolin 0,006‰, l-Tyrosin 0,477‰, Guanin 0,007‰ Adenin 0,039‰, Xanthin 0,012‰, Hypoxanthin 0,013‰. (J. Biochemistry **14**. 111—21. Okayama, Physiolog.-chem. Inst.) H. Wolff.

Hiroshi Makino, *Der Einfluß der Temperatur auf den Eiweißstoffwechsel.* II. *Die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Krötenleber während der Winterszeit.* (I. vgl. vorst. Ref.) Best. von *d-Milchsäure*, *Bernsteinsäure* u. *Aminosäuren* in der Winterleber. Tyrosin ist weniger, *Leucin*, *Alanin* u. *Valin* stärker vertreten als in der Sommerleber.

Hinweis auf die Zusammenhänge dieses Ergebnisses mit geringerem *Thyroxin*bedarf u. mit der verstärkten Glykogenbldg. in der Winterschlafzeit. (J. Biochemistry **18**. 387—93. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) Oppenheimer.

Andrée Roche, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Muskelproteine. I. Totaler Hunger und Eiweißhunger.* (Vgl. C. **1934**. I. 565. II. 974.) Bei Eiweißhunger überlebt eine Ratte 1—$2^1/_2$ Monate. Der Gewichtsverlust beträgt 48%, bei totalem Hunger 30%. Der N-Verlust war bei Eiweißhunger 23—55%, bei totalem Hunger nur 15%. Beim Eiweißhunger werden die Eiweißmoll. offenbar nicht gänzlich abgebaut, sondern wahrscheinlich z. T. nur Seitenketten der Eiweißmoll., deren Verlust den Charakter des Eiweißes nicht verändert. (Bull. Soc. Chim. biol. **15**. 1290—1307. 1933. Strasbourg, Inst. de Chimie biol. de la Faculté de Méd. u. Marseille, Lab. de Chimie biol. de la Faculté de Méd.) Lohmann.

Andrée Roche, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Muskelproteine. II. Die Stickstoffbestandteile des Muskels bei Tieren nach Proteinverhungerung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei totaler Verhungerung von Ratten steigt der in W. l. *Extraktiv-N* in den Muskeln um 39% an, das Verhältnis Kern: Plasma nimmt ab; im ganzen zeigen die Muskeln einen konstanten Geh. an N. Nach Proteinverhungerung steigt der in W. l. Extraktiv-N im Mittel um 21% an, das Verhältnis Kern: Plasma steigt an u. der Geh. des Muskels an N zeigt größere Schwankungen. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 257—69. 1934. Marseille, Lab. de Chimie biol., Fac. de Méd. et Pharm.) Lohmann.

Andrée Roche, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Muskelproteine. III. Zusammensetzung der Muskelproteine des Tieres nach Proteinverhungerung und die Stickstoffreserven des Muskels.* (II. vgl. vorst. Ref.) Best. der *Mono-* u. *Diaminosäuren* in der Muskulatur. Nach Proteinverhungerung nehmen im ganzen die ersteren zu, die letzteren ab. Dies Verh. spricht dafür, daß im Proteinhunger ein teilweiser u. progressiver Abbau der Muskelproteine erfolgt. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 270—84. 1934. Marseille, Lab. de Chimie biol., Fac. de Méd. et de Pharm.) Lohmann.

J. C. J. Burkens, *Neuere Einblicke in die Chemie der Muskelzusammenziehung.* Darst. im Zusammenhang. Besprechung der Forschungsergebnisse der letzten Jahre, insbesondere von Embden, Meyerhof, Lundsgaard u. a. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **78**. 4840—50. 20/10. 1934. Amsterdam, Univ.) Groszfeld.

D. M. Cardoso, *Diffusion und Muskelkontraktion.* Im völlig ruhenden Froschmuskel beträgt die Menge des gegen eine Ringerlsg. diffundierten *P* 0,0045 mg, die des *Kreatins* 0,0099 mg pro qcm, in ermüdeten Muskeln 0,094 bzw. 0,252 mg, in monojodessigsäurevergifteten Muskeln 0,088 bzw. 0,390 mg. In den nichtvergifteten Muskeln ist das Verhältnis des diffundierten Kreatins zum P etwa 0,52, im vergifteten Muskel 1,05. Die Diffusionskonstante des Kreatins in dem Muskel beträgt $10{,}7 \cdot 10^{-6}$. Der Geh. an freiem Kreatin im Muskel ist in der Ruhe 16 mg-%; diese stehen mit 20 mg-% Kreatin in der Außenlsg. im Gleichgewicht. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **234**. 614—22. 11/7. 1934. S. Paulo [Brasilien], Inst. Biol.) Lohmann.

R. Margaria und **A. von Muralt**, *Photoelektrische Messung der p_H-Änderung im Muskel während der Kontraktion.* Froschmuskeln wurden in vivo mit den Indicatoren Bromkresolpurpur u. Bromphenolblau gefärbt u. durch passend gewählten CO_2-Partialdruck der p_H des Muskels so eingestellt, daß er dem Umschlagsgebiet des Indicators entsprach. Bei der Kontraktion eines so gefärbten Muskels tritt unter diesen Bedingungen ein Farbumschlag auf, der einer Verschiebung des p_H nach der alkal. Seite entspricht, bei der Erschlaffung vollständig zurückgeht u. objektiv durch photoelektr. Messung der ausgezeichneten Punkte der Absorptionsspektren der Indicatoren registriert werden kann. Kurze Beschreibung der Apparatur. (Naturwiss. **22**. 634. 14/9. 1934. Heidelberg, Inst. f. Physiologie am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) Loh.

Kurt Wachholder und **Wolf Quensel**, *Glutathiongehalt und Leistungsfähigkeit der Muskeln.* In den Skelettmuskeln erwachsener Tiere liegt das *Glutathion* fast ausschließlich in der reduzierten Form vor. Bei Mensch, Kaninchen, Katze, Huhn, Taube, Frosch (untersucht zum Teil Skelett-, Herz- u. Magenmuskulatur) ist der Geh. der einzelnen Muskeln an Glutathion im ausgeruhten Zustande um so höher, je stärker der betreffende Muskel biol. auf länger dauernde Arbeitsleistung beansprucht wird, u. je stärker die Rk. auf Acetylcholin ist. Rote Muskelfarbe u. biol. Beanspruchung auf Dauerleistung (u. damit Glutathiongeh.) gehen nicht immer parallel. Beim Kaninchen haben im Embryonalstadium u. noch in der ersten Lebenswoche alle Skelettmuskeln einen etwa gleichen hohen Geh. an Glutathion. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **235**. 70—88. 12/11. 1934. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) Lohmann.

O. Cope, A. B. Corkill, H. Marks und **S. Ochoa**, *Untersuchung der chemischen Veränderungen bei der Muskeltätigkeit normaler und nebennierenloser Tiere.* Die Milchsäurebldg. in Muskelextrakten von n. u. nebennierenlosen Tieren (Katzen) ist nicht verändert. Auch der isometr. Koeff. der Milchsäurebldg. war im bis zur Ermüdung gereizten Muskel (Tibialis anticus) gleich, dagegen der isometr. Koeff. der *Phosphagen*spaltung stark erhöht, der isometr. Wärmekoeff. erniedrigt. Es ist anzunehmen, daß die geringere Leistungsfähigkeit der Muskeln von nebennierenlosen Tieren in einer herabgesetzten Fähigkeit des Muskels zur Resynthese des Phosphagens besteht. (J. Physiology **82**. 305—20. 17/10. 1934. Hampstead, Nat. Inst. of Med. Research.) Loh.

C. Lutwak und **Wł. Mozołowski**, *Der Einfluß der Temperatur auf die chemische Zusammensetzung der anaerob ermüdeten Muskeln.* Bei anaerober Reizung von Froschmuskeln bei 4 u. 18° bis zur Unerregbarkeit zerfällt bei beiden Tempp. die *Kreatinphosphorsäure* fast vollständig, die *Adenosintriphosphorsäure* nur zu einem kleineren Teil; *Milchsäure* u. NH_3 häufen sich dagegen bei der höheren Temp. in sehr viel stärkerem Maße an. Die Unterschiede im Milchsäuregeh. von Muskelbrei bei 4 u. 18° sind nicht durch ein verschiedenes Milchsäuremaximum, sondern durch die verschiedene Geschwindigkeit der Milchsäurebldg. bedingt. Im Muskelbrei nähern sich die P-Verbb. einem Grenzzustand, in dem die Kreatinphosphorsäure u. Adenosintriphosphorsäure vollständig aufgespalten sind. Es ist zu folgern, daß der Zustand der P-Verbb. in einem kausalen Zusammenhang mit der Muskelermüdung steht, während die Milchsäure u. die NH_3-Anhäufung als Ausdruck der geleisteten anaeroben Arbeit zu betrachten sind. (Biochem. Z. **272**. 157—66. 16/8. 1934. Lwów, Inst. f. medizin. Chemie d. Univ.) Lohmann.

Gerty T. Cori und **Carl F. Cori**, *Das Verschwinden von Hexosemonophosphat aus dem Muskel unter aeroben und anaeroben Bedingungen.* Das bei der Reizung von Froschmuskeln gebildete *Hexosemonophosphat* verschwindet bei intaktem Kreislauf während der Erholung wesentlich schneller als in isolierten, anaerob gehaltenen Muskeln, u. ebenso das mit Epinephrin ($1 : 10^7$ in der Ringerlsg.) angereicherte Hexosemonophosphat. Beim anaeroben Schwund entsteht eine äquivalente Menge Milchsäure u. außerdem anorgan. Phosphorsäure. (J. biol. Chemistry **107**. 5—14. Okt. 1934. St. Louis, Dep. of Pharmacol., Washington Univ. School of Med.) Lohmann.

E_6. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

Gabriel Bertrand und **P. Serbescu**, *Die Giftigkeit des Aluminiums je nach Art der Eingabe.* (Ann. Inst. Pasteur **52**. 478—80. April 1934. — C. **1934**. II. 1647.) v. Gizy.

Walter J. Meek und **M. H. Seevers**, *Die Herzunregelmäßigkeiten nach Ephedrin und die schützende Wirkung des Natriumbarbitals.* Die Wrkg. von *Ephedrin* auf den Herzrhythmus nach intravenöser Injektion wurde mittels Elektrocardiographs an n. Hunden untersucht. Ephedrindosen von 0,5—8 mg lösen zunächst merkliche Bradycardie u. anschließend ektop. Extrasystolen u. ektop. Rhythmus aus, was auf Stimulation des vagalen Reflexes durch den hohen Blutdruck zurückgeführt wird. Gewöhnlich folgt als Abschluß Tachycardie. Wird Ephedrin nach Morphin gegeben, so sind die Reflexwrkgg. aufgehoben. Höhere Dosen (6—30 mg) verursachen noch ein Depressionsstadium. Verabreichung von *Na-Barbital* (125—200 mg/kg) schützt das Herz in hohem Maße gegen die Ephedrinwrkgg. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 287—307. Juli 1934. Wisconsin, Dep. Physiol. a. Pharmacol., Univ., Med. School.) Mahn.

Reid Hunt und **R. R. Renshaw**, *Weitere Studien über Methylcholine und analoge Verbindungen.* I. Die Unters. bestätigte u. erweiterte die Ergebnisse einer früheren Arbeit über die pharmakolog. Wrkg. des *Acetylesters* des *Trimethyl-β-oxypropylammoniumchlorids* (*Acetyl-β-methylcholin*). (Vgl. C. **1934**. II. 1156.) Nach subcutaner Injektion wird der Blutdruck stark herabgesetzt. Im Gegensatz zu Cholin, Acetylcholin u. einigen anderen Cholinverbb. besitzt es keine stimulierende „Nicotinwrkg.". Die „Muscarinwrkg." kleiner Acetyl-β-methylcholindosen wird durch Atropin vermindert bzw. aufgehoben. Der Hypertension nach Epinephrin, Ephedrin, Hinterlappenextrakt, Methylguanidin, Synephrin, $BaCl_2$ u. nach dem Phenylester des Cholins wirkt Acetyl-β-methylcholin stark entgegen. Der Befund über die pharmakolog. Wrkg. des *Trimethyl-β-oxypropylammoniumchlorids* (*β-Methylcholin*) wurde erneut bestätigt. *Propionyl-β-methylcholin* besitzt eine geringere blutdrucksenkende Wrkg. als Acetyl-β-methylcholin. Die blutdrucksenkende Wrkg. des Propionylcholins steht zwischen der des Cholins u. Acetylcholins. *n-Butyzylcholin* wirkt bedeutend schwächer blutdrucksenkend als Acetylcholin. Der *iso-Butyläther* des *Cholins* besitzt eine stärkere

blutdrucksenkende Wrkg. als die n-Verb. (Katzen, Hunde, Kaninchen). — II. Das nach der etwas modifizierten Methode von Menge hergestellte Acetyl-β-methylcholin (F. 148—149,5°) wurde mit dem nach einer vereinfachten Methode gewonnenen Präparat pharmakolog. verglichen (Katze). — Propylenoxyd mit Acetylbromid umgesetzt, Umsetzungsprod. unter vermindertem Druck fraktioniert. Das erhaltene 1-Brom-2-acetoxypropan mit Trimethylamin gekuppelt. Aus Aceton umkrystallisiert. F. 148 bis 149° (korr.). (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 237—62. Juni 1934. New York, Pharmac. Labor. Harvard Med. School a. Chem. Depart. Univ.) Mahn.

Carl Krebs und **Johannes Clemmesen**, *Die Bleiverbindungen R 232 und R 237b verwendet bei der experimentellen Therapie von Tumoren und Leukose.* Die von A. Rothmann dargestellten Bleiverbb. sind: R 232: plumbodithiopyridincarbonsaures Kalium; R 237b ist die entsprechende Natriumverb. R 232 löst sich in W. leicht zu einer stark alkal. Lsg. vom p_H = etwa 9,3; durch 2,5%ig. wss. Glykokoll wird die Wasserstoffionenkonz. bei p_H = 7,4 stabilisiert. Das Präparat R 232 besitzt bei einem hohen Bleigeh. (42,4% nach Collier) relativ geringe Toxizität (Dosis tolerata subcutanea bei Kaninchen: 40 ctg pro kg Körpergewicht). Krit. Besprechung der in der Literatur vorliegenden Verss. über Einw. der beiden komplexen Pb-Verbb. auf Brown-Pearces Kaninchencarcinon auf eine Erythroleukose u. Rous' Sarkom bei Hühnern. (Collier u. Mitarbeiter, Zadik.) Jedoch gestatten nach Vff. diese Arbeiten keine Schlußfolgerungen. Vff. untersuchten die Wrkg. von R 237b, das durch subcutane Injektion etwa 100 Mäusen verabreicht wurde, die mit Carcinom Krebs 2, einem infiltrativ wachsenden Carcinoma solidum, geimpft waren. Es wurde kein Unterschied zwischen den behandelten u. unbehandelten Tieren festgestellt. (Z. Krebsforschg. **41**. 260—66. 24/10. 1934. Aarhus, Radiumstation für Jütland u. Radiolog. Abt. des Städt. Krankenhauses. Dänemark.) Westphal.

Friedrich Weiler, *Kohlenoxydvergiftungen in einem stillgelegten Kupferbergbau.* Bei einem vermutlich durch Kabelbeschädigung entstandenen, schwelenden Grubenbrand in Salzburg bildeten sich stark CO-haltige Schwaden, die 4 Todesfälle verursachten. Wetterproben zeigten bis zu 0,069 Vol.-% CO. (Draeger-H. **1934**. 2616 bis 2617.) Mielenz.

E. J. Coulson, **Roe E. Remington** und **Kenneth M. Lynch**, *Giftigkeit von natürlich vorkommendem Arsenik in Nahrungsmitteln.* Nach 3—5½ Monate dauernden Fütterungsverss. von Ratten mit Garnelen, die 17,9 mg As_2O_3/kg enthielten, ergaben, daß nur ein kleiner Teil des As resorbiert wurde. Beobachtet wurden dadurch weder Verzögerung des Wachstums der Tiere noch Schädigung von Lebenskraft u. Aussehen, noch histolog. feststellbare Schädigung von Milz, Leber oder Nieren. (Science, New York. [N. S.] **80**. 230—31. 7/9. 1934. Medical College of the State of South Carolina.) Groszfeld.

L. Schaap, *Ein Fall von Barbitalvergiftung (Phanodorm).* Vergiftungsfall mit 9 g Phanodorm. Heilung durch allgemeine Maßnahmen u. spezif. Therapie mit 62 mg Strychninnitrat u. 30 ccm Coramin. Empfehlung des letzteren, weil weniger gefährlich als Strychnin. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **78**. 5226—29. 17/11. 1934. Amsterdam.) Groszfeld.

Ergebnisse der Physiologie und experimentellen Pharmakologie. Hrsg. von **Leon Asher, Adolf Butenandt** u. a. Bd. 36. München: J. F. Bergmann 1934. (442 S.) 4°. M. 48.—.

M. Pinard, A. Fiehrer et M. Tavennec, Thérapeutique de la paralysie générale. Paris: G. Doin et Cie. 1934. (120 S.) 22 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Endre Deér, *Ein kleiner Perkolator.* Beschreibung nebst Abb. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **10**. 469—72. 15/11. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

R. Köppen, *Die Abhängigkeit der Filtriergeschwindigkeit von der chemischen und kolloidchemischen Struktur der Fremdstoffteilchen.* Die von Rojan u. Wieder (C. **1934**. II. 644) beobachtete, stark schwankende Filtriergeschwindigkeit bei Filtern angeblich gleicher Porenweite der Membranfilter-G. m. b. H. (Göttingen, Fabrikweg 2) wird darauf zurückgeführt, daß in dem l. c. bearbeiteten Material gar keine auch nur einigermaßen stabile Metallsole vorlagen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**. 698—700. 1934. Göttingen.) Degner.

A. Orechoff, *Untersuchung einiger Heil- und Giftpflanzen der U. d. S. S. R. auf deren Alkaloidgehalt.* Es wurden 377 Pflanzenarten aus 68 Familien auf Alkaloidgeh. untersucht. Unters.-Ergebnisse, Verzeichnis der neu aufgefundenen Alkaloide u. sonstige Einzelheiten im Original. Interessant ist die Auffindung einer alkaloidhaltigen Graminee, der Schilfart Arundo Donax. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**. 673—91. 1934. Moskau, Chem.-pharmaz. Forschungsinst.) Degner.

N. Fujita und **Kikuno Harada**, *Über die Anwendung der „Sump"-Methode auf Blattdrogen.* Beschreibung von „Suzukis Universal Micro-Printing"-Verf. zur Herst. u. Beobachtung von Abdrücken der Oberfläche pflanzlicher Objekte auf mit Amylacetat erweichten Celluloidplättchen u. einiger Ergebnisse dieses Verf. 107 Mikrophotogramme im Original. (J. pharmac. Soc. Japan **54**. 111—15. 1934. Tokio, Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Degner.

F. Gstirner, *Kondurangorinde und ihre galenischen Zubereitungen.* Übersicht über Best.- u. Verarbeitungsverff. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **49**. 1309—12. 1393. 1934. Caesar & Loretz.) Degner.

P. W. Danckwortt, *Stufenphotometrische Farbmessungen von Baldriantinkturen.* Unterss. an Baldriantinktur (Bt.) ergaben folgendes: Die n. (D.-A.-B. VI) Bt. wird beim Lagern dunkler, nach direkter Belichtung heller. Btt., die mit 10, 20 oder 50% weniger Droge als n. angesetzt waren, waren anfangs heller als die n., wurden während der ersten 7 Tage noch heller, dann aber bald dunkler als die n. Diese Farbmessungen können also zur Beurteilung der vorschriftsmäßigen Herst. von Bt. nicht dienen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**. 716—21. 1934. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) Degner.

W. Brandrup, *Über Zinkoxyd.* Mit ZnO hergestellte pharmazeut. Zubereitungen (Zinköl, Schüttelmixturen) zeigen erhebliche Schwankungen in ihrer Konsistenz bei Verwendung gleicher Mengenverhältnisse ihrer Bestandteile u. eines ZnO von D.-A.-B. 6-Qualität. Die Ergebnisse der beschriebenen Verss. deuten darauf hin, daß diese Schwankungen auf Unterschiede in solchen physikal. Eigg. der ZnO-Sorten des Handels zurückzuführen sind, die vom D. A.-B. 6 nicht berücksichtigt werden, nämlich Feinheit, Schüttvol., Sedimentiergeschwindigkeit in Öl u. Saugfähigkeit gegenüber Öl. Für pharmazeut. Zwecke sollte einheitlich nur die Qualität „Weißsiegel" verwendet werden. Für diese wären entsprechende Kennzahlen wie für $CaCO_3$ praec. p. us. ext. einzuführen. (Pharmaz. Ztg. **79**. 1088. 1934. Cottbus.) Degner.

L. Michiels und **B. Tougarinoff**, *Über Darstellung und Analyse des Arsentrisulfids.* Darst.-Verf.: 1. 20 g As_2O_3 in 180 g W. + 60 g 33,65%ig. HCl sd. lösen, h. ca. 4 Stdn. H_2S einleiten, 300 g W. zusetzen, k. mit H_2S sättigen, locker verschlossen über Nacht stehen lassen, filtrieren, mit verd. HCl, dann mit W. neutral-waschen, Ausbeute 70% nach Trocknen bei 100°; Prod. I. — 2. wie bei 1., aber unter zeitweiligem Abfiltrieren des gebildeten As_2S_3, Ausbeute 100%; Prod. II. — 3. 20 g As_2O_3 in 200 g HCl w. lösen, w. mit 1800 ccm W. verdünnen, mit H_2S sättigen, abnutschen, mit H_2S-gesätt., dann mit reinem W. neutral-waschen, bei 100° trocknen, Ausbeute 100%; Prod. III. — Pharmaz. Reinheitsprüfung: je 0,5 g seien in 20 ccm k. verd. NH_3-Fl. u. in 20 ccm k. $(NH_4)_2S_x$-Lsg. ohne Rückstand l.; 1 g sei beim Glühen ohne Rückstand flüchtig; W.-Geh.-Best. bei 100—105°; As_2O_3-Nachweis: 0,5 g mit k. verd. HCl schütteln, filtrieren, mit 20 ccm der gleichen HCl waschen, in das auf 150 ccm verd. Filtrat H_2S einleiten: es darf nur ein ganz geringer Nd. auftreten; Best. von As_2O_3 u. As_2S_3: 0,5 g mit 30 ccm verd. HCl kräftig schütteln, 5 Min. auf sd. W.-Bad unter zeitweiligem Schütteln erhitzen, durch gewogenes Filter geben, mit 3 × 10 ccm der gleichen sd. HCl waschen, Filtrat + Waschfll. mit 30 ccm HCl versetzen, noch w. mit 0,1-n. $KBrO_3$-Lsg. auf Entfärbung von 2 Tropfen Methylorangelsg. titrieren, 1 ccm = 0,00495 g As_2O_3, vom Verbrauch ist eine Korrektur = 0,8 ccm für gel. As_2S_3 abzuziehen; Nd. auf dem Filter mit W., dann mit A. waschen, bei 100—105° trocknen u. wägen, Gewicht + 1,05% (vgl. obige Korrektur) = As_2S_3 + S; Gesamt-S-Best.: 0,2 g mit 3 g Na_2CO_3 u. 3 g Na_2O_2 mischen, mit Na_2O_2-Schicht bedecken, in Fe-Tiegel mit steigender Flammengröße zum ruhigen, 2—3 Min. anhaltenden Schmelzfluß bringen, k. Schmelze in w. W. lösen, auf 200 ccm auffüllen, mischen, filtrieren, 100 ccm Filtrat mit konz. HCl, 5 ccm über neutral, u. w. mit 10 ccm $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lsg. (5 g in 100 ccm W.) versetzen, filtrieren, Nd. ($BaSO_4$) waschen, glühen, wägen, Gewicht × 0,1373 = Gewicht des freien u. gebundenen S. — Vergleichende Analyse der Prodd. I—III u. eines Handelsmusters. (J. Pharmac. Belgique **16**. 481—84. 507—11. 1934. Louvain, Univ.) Degner.

R. Fischer, *Cocain.* Übersicht über Entdeckung, Konst., Wrkg. u. Anwendung. (Pharmaz. Ztg. **79**. 1041—44. 1934.) Degner.

Emil Schreier, *Ein neues, von allen bekannten in Wesen und Wirkung verschiedenes Mittel zur Zahn- und Mundpflege.* Das neue, unter dem Namen *Xylodont* in den Handel gebrachte Zahnputz- u. Mundpflegemittel besteht aus im Dampf sterilisiertem Holzgrieß (Sägespäne), der mit Terpentinöl getränkt u. an der Luft getrocknet wurde. (Seifen-Fachbl. **6**. 50—51. Okt. 1934. Wien.) Pangritz.

Rudolf Seifert, *Colorimetrische Arbeitsmethoden für den Apotheker.* Übersicht über Theorien. Verff. u. App. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **74**. 714—16. 768—70. 778 bis 780. 799—801. 808—11. 1934.) Degner.

Ludwig Weiss, *Über die Wertbestimmung von Ferrum reductum nach der Sublimatmethode.* Aus Verss. geht hervor, daß Fe reductum bei Abwesenheit von freier HCl überschüssiges $HgCl_2$ zu HgCl reduziert, daß die Auflsg. des Fe aber nicht quantitativ ist, weil der HgCl-Nd. einen Teil des Fe mechan. umschließt. Auf 1 g Fe sollen nicht mehr als 5 g $HgCl_2$ verwandt werden. Setzt man, wie die Vorschrift verschiedener Arzneibücher lautet, sofort 10 g $HgCl_2$ auf einmal hinzu, so erhält man viel zu niedrige Werte. Die Verwendung von HgCl statt $HgCl_2$, u. zwar 10 g für 1 g Fe, ist möglich, aber weniger empfehlenswert. (Z. analyt. Chem. **98**. 397—402. 1934. Frankfurt a. M., Dtsch. Gold- u. Silber-Scheideanstalt.) Eckstein.

G. H. Wagenaar, *Identifizierung des Superols.* Zur Identifizierung des Superols (Chinosol, o-Oxychinolinsulfat) eignet sich die smaragdgrüne Farbrk. mit $FeCl_3$-Lsg. in Verb. mit einer oder mehreren der Krystallrkk., die folgende Reagentien hervorrufen: Pikrinsäure, fest + 1 Tropfen Probelsg., Grenze 1 : 5000; $K_4Fe(CN)_6$, fest + Probelsg., Grenze 1 : 300, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NH_3-Fl., $PtCl_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$. Abb. der mit den 3 ersten u. dem letzten Reagens entstehenden Krystalle im Original. (Pharmac. Weekbl. **71**. 1122—24. 1934. Gorinchem.) Degner.

Ursula Lehmann, *Versuche zur Bestimmung der Glycyrrhizinsäure im Succus Liquiritiae.* Die bisher bekannten Glycyrrhizinbest.-Verff. sind umständlich u. unsicher. Folgendes ihnen überlegene Verf. wurde ausgearbeitet: 5 g Süßholzsaft mit 50 g w. W. ausziehen, k. mit 100 ccm 95%ig. A. versetzen, nach 6-std. Stehen filtrieren, mit 50 ccm 60%ig. A. waschen, Filtrat u. Wasch-WW. auf ca. 30 ccm einengen, mit W. auf 50 ccm auffüllen, hiervon 10 ccm mit 25 ccm 7%ig. (Gew.-Vol.) $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg. (Fehling I) u. W. ad 100 ccm mischen, nach $^1/_2$-std. Stehen dekantieren, Nd. absaugen, mit 2 × 10 ccm W. waschen, bei 105—110° trocknen, wägen, Gewicht des Nd. = A, dann in Gebläse glühen, Gewicht des CuO = B, darin 0,7989·B Cu; Geh. des Succus an Glycyrrhizinsäure = 100·(A — 0,7989·B). Roher Süßholzsaft sollte nach diesem Verf. mindestens 8%, gereinigter mindestens 12% Glyzyrrhizinsäure aufweisen. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **49**. 1425—27. 1934. Berlin.) Degner.

Paul Pick, New York, V. St. A., *Steriles und oligodynamisch aktiviertes Fasergut aus Cellulose.* Cellulosefasergut wird in bekannter Weise, beispielsweise durch Einw. von geeigneten Bleich- bzw. Oxydationsmitteln, zum Teil in *Oxy-* oder *Hydrocellulose* ohne Veränderung der Faserstruktur übergeführt u. dann mit *feinstverteiltem Cu* oder *Ag* beladen. Die dem Gut so verliehenen *antisept. Eigg.* sind bei dem kräftigen Adsorptionsvermögen der obigen Cellulosederivv. äußerst beständig. Das so präparierte Fasermaterial ist einer mannigfaltigen Verwendung fähig, so in der *chirurg. Praxis* bzw. für *therapeut. Zwecke*, zum *Sterilisieren von W.* (**E. P. 415 213** vom 1/5. 1933, ausg. 13/9. 1934.) R. Herbst.

Lacy-Hulbert & Co. Ltd. und **Arthur Geoffrey London**, Beddington, England, *Herstellung von Schaum zu Heilzwecken.* Man preßt Luft durch ein in einer Seifenlsg. befindliches Gewebe. Eine Vorr. ist angegeben. (**E. P. 416 945** vom 12/4. 1933, ausg. 25/10. 1934.) Altpeter.

Metallisation Ltd. und **William Edward Ballard**, Worcester, England, *Metalldampf als Heilmittel.* Man erzeugt in üblicher Weise, z. B. mit Spritzpistolen, eine mit feinst zerstäubtem Metall (Zn, Zn-Legierung) beladene Atmosphäre, wobei man gleichzeitig Ozon erzeugt. Das ozonhaltige Gas kann unmittelbar zum Zerstäuben benutzt werden. — Zn-Dampf soll zur Behandlung von Tuberkulose, aber auch von offenen Wunden geeignet sein. (**E. P. 416 855** vom 20/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) Altpeter.

Chemische Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co. A.-G., Berlin-Waidmannslust, *Herstellung von Trichlorbutyladipinestersäure*, $(Cl_3C)(H_3C)_2C{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, dad. gek., daß *Adipinsäureanhydrid* (I) u. *tertiärer Trichlorbutylalkohol* (II) bei Tempp. oberhalb 100°, vorzugsweise bei 150—200° zur Einw. aufeinandergebracht werden. — 177 Teile II u. 128 I werden 8 Stdn. auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Bicarbonatlsg. behandelt, von neutralem Ester abfiltriert, die Lsg. angesäuert u. aus Leichtbenzin umkrystallisiert, F. der Estersäure 70°. Das Prod. ist pharmazeut. verwendbar. (Vgl. D. R. P. 583852; C. **1934**. II. 283.) (**D. R. P. 576 002** Kl. 12o vom 3/12. 1930, ausg. 16/10. 1934.) DONAT.

Cal-Aspirin Co., Delaware, übert. von: **Mark H. Wodlinger**, Chicago, Ill., V. St. A., *Heilmittel* aus 1 Teil *Ca-Gluconat* u. 2 Teilen *Acetylsalicylsäure* (I). Das Prod. beständig u. zeigt geringere Giftigkeit als die I allein. (**A. P. 1 969 998** vom 9/12. 1932, ausg. 14/8. 1934.) ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden, *Herstellung von Barbitursäureabkömmlingen*. Hierzu vgl. E. P. 414 293; C. **1934**. II. 3987. Nachzutragen ist, daß aus *1,3,5-Trimethyl-5-brombarbitursäure* u. *Äthylanilin* bei 80—100° die *1,3,5-Trimethyl-5-phenyläthylaminobarbitursäure* entsteht, F. 108°. (**D. R. P. 602 217** Kl. 12p vom 7/1. 1933, ausg. 15/10. 1934.) ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden, *Herstellung von Salzen von Barbitursäuren*. Man vereinigt in üblicher Weise (Lösen oder Verschmelzen) z. B. *Diäthylbarbitursäure* (I) u. *4-Oxy-5-nitropyridin* zu einer Verb. vom F. 245°, oder I u. *2-Äthoxy-5-acetylaminopyridin* zu einer Verb. vom F. 112—115°, oder *Phenyläthylbarbitursäure* u. *N-Methyl-2-pyridon* (II) zu einer Verb. vom F. 122°, oder I u. II zu einer Verb. vom F. 120°, oder I u. *2-Aminopyridin* zu einer Verb. vom F. 82—85°. (**E. P. 416 273** vom 7/3. 1934, ausg. 4/10. 1934. D. Prior. 31/3. 1933.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Urethanen der Pyridincarbonsäurereihe*, dad. gek., daß man Pyridincarbonsäure oder die sich daraus ableitenden Betaine über die Zwischenstufe ihrer Chloride oder Ester mit Estern bzw. Estersalzen der Carbaminsäure zur Rk. bringt. — Man erwärmt z. B. *Pyridin-2-carbonsäurechlorid* mit *Äthylurethan* (I), wobei das *Pyridin-2-carbonsäureäthylurethan* entsteht, F. 70°, F. des Hydrochlorids 172—173°. — *Prod.* aus *Pyridin-3-carbonsäurechlorid* (II) u. I hat F. 166—167°, als freie Base F. 87°. — *Prod.* aus II u. *Allylurethan* hat als freie Base F. 65—70°. — Aus *Trigonellinhydrochlorid* u. I entsteht das *Chlormethylat des Pyridincarbonsäureäthylurethans*, F. 173—174°, das durch katalyt. Hydrierung in das *N-Methylhexahydropyridin-3-carbonsäureäthylurethan* übergeht, F. 130°. — Das durch 2-tägiges Stehenlassen einer äth. Suspension von *Äthylurethannatrium* mit *Pyridin-3-carbonsäurephenylester* (F. 77°, Hydrochlorid F. 188°) erhaltene Prod. hat F. 87°. — Die Verbb. haben stark erregende Wrkg auf die Atmung. (**D. R. P. 603 733** Kl. 12p vom 9/7. 1931, ausg. 6/10. 1934.) ALTPETER.

I. Egger, Budapest, *Herstellung von salzsauren Ammonverbindungen der Purinderivate*. Purinderivv., NH_3 oder NH_4Cl u. HCl werden im wss. oder anderem Medium, gegebenenfalls auch suspendiert, bei n. oder 3—5 at Druck vereinigt u. das erhaltene Prod. durch Eindampfen im Vakuum oder durch Ausfällen gewonnen. — Theobromin, NH_4Cl u. 10%ig. HCl 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, im Vakuum bis zu 5,6% Feuchtigkeitsgeh. eingedampft, ergeben Theobrominammonchlorid, das sich leicht pressen läßt. Arzneimittel. (**Ung. P. 108 605** vom 12/1. 1933, ausg. 1/3. 1934.) KÖNIG.

* **Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin, *Darstellung eines Oxyketons der Formel* $C_{18}H_{28}O_2$, dad. gek., daß man das Follikelhormonhydrierungsprod. der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ mit Oxydationsmitteln zum Diketon oxydiert u. dieses durch Red. mit der berechneten Menge H_2 in das Oxyketon überführt. (**D. R. P. 604 703** Kl. 12p vom 28/10. 1932, ausg. 26/10. 1934.) ALTPETER.

R. Octave, Brüssel, *Mundwasser*, bestehend aus einem Mazerat von Anis, Zimt u. Gewürznelken, dem Anis-, Pfefferminz-, Rosmarin- u. Rosenöl zugesetzt ist. (**Belg. P. 387 495** vom 30/3. 1932, Auszug veröff. 31/10. 1932.) SCHINDLER.

L. Pór, Budapest, *Schäumendes Mundwasser*, bestehend aus einer alkoh. Lsg. von Geschmackstoffen sowie Desinfektionsmitteln u. weißer geschmackloser Kali- oder Natronseife oder deren Gemische oder Saponinen. Die schäumenden Stoffe werden bis zur Sättigung der Lsg. zugegeben. (**Ung. P. 108 651** vom 12/8. 1932, ausg. 1/3. 1934.) KÖNIG.

Heinrich Herzog, Neu-Allschwil, Schweiz, *Herstellung von Zahnersatzgebilden*, dad. gek., daß als plast. kolloidale Stoffe Cellulosederivv. verwendet werden. Als solche dienen: Celluloseester u. -äther, hochpolymere natürliche u. künstliche KW-stoffe, unvulkanisierter Kautschuk, natürliche oder künstliche Harze oder Mischungen dieser Stoffe untereinander. Die Stoffe werden zunächst mit Weichmachungsmitteln, Lösungsmitteln u. anorgan. Salzen oder Oxyden (z. B. $CaCO_3$, SiO_2 u. a. m.) verknetet, getrocknet u. dann zerkleinert. Die Verformung geschieht unter Anwendung von Druck u. Hitze. (**Schwz. P. 168 872** vom 20/4. 1933, ausg. 16/7. 1934.) Schindler.

Heko-Werk Chemische Fabrik A.-G., Berlin, *Herstellung von Behelfskronen für zum Aufbau einer Porzellankrone vorbereitete Zahnstümpfe*, dad. gek., daß Modelle aus Wachs, Paraffin o. dgl. der zu überkronenden Zähne durch Tauchen in eine zäh-fl. Lsg. von Celluloseäthern mit einer Schicht umgeben werden, die nach Erstarren in h. W. als Hülse vom Modell getrennt, mit Zement gefüllt u. über den vorbereiteten Zahnstumpf gezogen wird. Die Celluloseätherlsg. hat die Zus.: 30% Äthylcellulose, 3% Sipalin, 60% Aceton u. 7% Butylacetat. Der Zahnstumpf wird vor dem Aufsetzen der Behelfskrone mit einem Lack aus z. B. 10% Äthylcellulose, 2% Sipalin, 1% Eugenol, 80% Aceton u. 7% Butylacetat überzogen. (**D. R. P. 603 400** Kl. 30b vom 15/10. 1933, ausg. 28/9. 1934.) Schindler.

G. Analyse. Laboratorium.

Hannes Alfvén und **Per Ohlin**, *Ein neuer Impulszähler.* Es wird ein neuer Impulszähler mit Schwingröhren beschrieben, der eine stufenweise Entladung eines Kondensators benutzt u. erst jeden zehnten Impuls zu einem mechan. Relais durchläßt. Die Anzahl der eingetroffenen Impulse ist unmittelbar abzulesen. (Z. Physik **90**. 416—20. 21/8. 1934. Upsala.) G. Schmidt.

L. M. Mott-Smith, *Eine Hochdruck-Wilson-Expansionskammer.* Vf. entwickelt eine Expansionskammer, bei der der Gasdruck während des Arbeitsprozesses bis auf 15 at erhöht werden kann. Dieser höhere Gasdruck ermöglicht seltene Erscheinungen, die im Kammergas auftreten können, wie z. B. Zertrümmerungen, Erzeugung von Rückstoßprotonen, zu beobachten. Die Apparatur ist ferner geeignet, Energien der Neutronen durch Beobachtung der Reichweite der Rückstoßprotonen in H_2 u. CH_4 bei etwa 13 at zu bestimmen. Außerdem wird auf die Beobachtungsmöglichkeit von Höhenstrahlungsshowers hingewiesen, die im Kammergas ihren Ursprung haben. Die allgemeine Anordnung der Expansionskammer u. der angeschlossenen Apparatur werden im einzelnen beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **5**. 346—50. Okt. 1934. The Rice Inst.) G. Schmidt.

G. Steinhoff, *Ein neues Hilfsmittel zum Mikroskopieren.* Hinweis auf das *Mikropolychromar* von Zeiß zur opt. Anfärbung von Präparaten u. Mk. Es liefert markantere Präparate als die chem. Anfärbung mit Farbstoffen. (Z. Spiritusind. **57**. 291. 15/11. 1934. Berlin, Forschungsanst. f. Stärkefabrikation.) Groszfeld.

Karl Becher, *Ein neues Verfahren zur schnellen und billigen Anfertigung von Mikrophotographien.* (Pharmaz. Ztg. **79**. 900—01. 1117—18. 1934.) Degner.

J. Lehner, *Die Herstellung eines einfachen lichtelektrischen Mikrophotometers.* Anleitung zur Selbstanfertigung eines einfachen lichtelektr. Photometers mit Sperrschichtzelle unter Verwendung eines Mikroskopstativs u. käuflicher Einzelteile. (Fortschr. Röntgenstrahlen **50**. 170—74. Aug. 1934. Wien, Allgem. Krankenh.) Röll.

P. Selényi, *Über betriebsmäßige objektive Photometrie von Glühlampen.* Einige in neuerer Zeit durchgeführte Verbesserungen der Photozelle u. Meßeinrichtung zur Photometrierung von Glühlampen werden beschrieben. (Lichttechn. **11**. 19—22. 5/8. 1934. Beil. zu Elektrotechn. u. Maschinenbau. Budapest-Ujpest, Tungsram-Forschungslabor.) Zeise.

V. Cuvelier, *Gefärbter Niederschlag zu colorimetrischen Bestimmungen.* Vf. benutzt das Anion $Hg(CNS)_4''$ als Reagens zur colorimetr. Best. von Cu u. Co in Ggw. von Zn. Der lila-purpurn gefärbte Mischkrystall $(CuZn)Hg(CNS)_4$ ist noch deutlich bei einer Mischung von 10 γ Cu + 100 mg Zn in einem Vol. von 10 ccm oder bei einem Verhältnis von Cu : Zn = 1 : 10 000 = 0,0001% Cu sichtbar. Über den Einfluß der Reagensmenge ist zu sagen, daß man zur qualitativen Prüfung die Menge des $ZnHg(CNS)_4$ möglichst klein bemessen soll. Die Empfindlichkeit dieses Nachweises ist 10-mal höher als die mit NH_3. — Ganz analog u. mit der gleichen Empfindlichkeit gelingt der Co-Nachweis

als blauer (CoZn)Hg(CNS)$_4$-Mischkrystall. Weitere Einzelheiten im Original. (Z. analyt. Chem. **99**. 15—18. 1934. Gent, Univ.) Eckstein.

Louis P. Hammett, Andrew Dingwall und **Leo Flexser**, *Die Anwendung der Colorimetrie im Ultraviolett zur Stärkebestimmung von Säuren und Basen.* Zur Messung ihrer Ionisierung wurden von Benzoesäure, 2,4-Dinitrophenol u. Anilinion (die der einfachen Base Anilin entsprechende Säure) die ultravioletten Absorptionsspektren unter folgenden Bedingungen gemessen: 1. in einer sauren Lsg., in der die Ionisation der organ. Säure vernachlässigt werden kann, 2. in alkal. Lsg., in der die Säure völlig ionisiert ist, u. 3. in einer Pufferlsg., in der die Ionisation etwa zur Hälfte eingetreten ist. In jedem Falle war die Ionisation von einer merklichen Änderung des Absorptionsspektrums begleitet, aus der die Stärke der Ionisierung errechnet werden kann. Die für die 3 Säuren erhaltenen Werte stimmen gut mit den aus Leitfähigkeits- oder Hydrolysemessungen (Landolt-Börnstein) erhaltenen überein. — Die Ionisierung der Benzoesäure als Base: $C_6H_5COOH + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5COOH_2^+$ wurde durch Best. ihres Absorptionsspektrums in einer Reihe wachsend saurer H_2SO_4-W.-Gemische zu $-7{,}25 \pm 0{,}25$ ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2010. 8/9. 1934. New York, Columbia Univ.) Eckstein.

Joseph Razek, *Farbanalyse und -bewertung.* Nach Einführung in die physikal. Grundlagen beschreibt Vf. die Farbmessung mit Hilfe halb- oder ganzautomat. Spektrophotometer, die den Reflexionsfaktor in Abhängigkeit von der Wellenlänge liefern. Die Auswertung der Meßergebnisse wird an Beispielen gezeigt. (Paper Ind. **16**. 171—73. 407—09. Sept. 1934. Univ. of Pennsylvania.) R. K. Müller.

O. Tomíček und **J. Feldmann**, *Die Bestimmung des Säuregehaltes nichtwässeriger Lösungen.* Die Säuregehh. von Benzoe-, Ameisen- u. Salicylsäure, sowie Oxal- u. Palmitinsäure in Lsgg. von A., Methanol, Amyl- u. Isopropylalkohol, Aceton, Benzol u. Anilin wurden potentiometr. mit Chinhydron-, Sb- u. Te-Elektrode bestimmt. Als Vergleichselektrode diente eine gesätt. HgCl-Elektrode, die in A. gesätt. KCl u. als elektrolyt. Stromschlüssel in Amylalkohol gesätt. LiCl enthielt. Die Titration wird mit 0,1-n. alkoh. KOH-Lsg. ausgeführt. Im allgemeinen sind die Sb- u. Te-Elektroden zweckmäßiger, besonders die Te-Elektrode bewirkt eine schnellere Potentialeinstellung. In vielen Fällen ist der zu titrierenden Lsg. in Amylalkohol gesätt. LiCl zuzusetzen. Ausführliche Arbeitsvorschriften zur Best. der SZ. von Mineralölen, des Säuregeh. u. der VZ. fetter Öle u. bituminöser Substanzen. Die Te-Elektrode ist innerhalb der p_H-Werte von 5,3—11,5 verwendbar. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**. 408—22. Sept. 1934. Prag, Karls-Univ.) Eckstein.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Jílek und **J. Kota**, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs als TeO_2 mittels Pyridin.* Eine salzsaure Lsg. von $TeCl_4$ wird tropfenweise mit verd. NH_3 bis zum Auftreten einer weißen Trübung versetzt, der Nd. durch vorsichtigen Zusatz von HCl wieder gel., die Lsg. auf 100 ccm verd. u. aufgekocht. Dann läßt man aus einer Bürette wss. Pyridinlsg. (1 : 3) hinzufließen, bis die Trübung wieder erscheint (Methylorange!). Nach 12 Stdn. wird durch Filtertiegel filtriert, der Nd. mit k. W. Cl-frei ausgewaschen u. bei 105—130° getrocknet. Faktor für Te: $TeO_2 = 0{,}7995$. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**. 398—407. Sept. 1934. Brünn, Tschech. Techn. Hochschule.) Eckstein.

A. J. Mee, *Der Nachweis und die Bestimmung der Halogene.* Zusammenfassende Darst. der in den letzten 5 Jahren veröffentlichten wichtigeren Arbeiten zum Nachweis u. Best. der Halogene. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 520—23. 1933.) Eckstein.

I. M. Kolthoff und **W. D. Larson**, *Die Titration von Chlorid und Bromid mit Mercuronitrat und Bromphenolblau als Adsorptionsindicator.* Chloride u. Bromide in Konzz. von mindestens 0,04- bzw. 0,01-n. Lsgg. lassen sich genau mit $HgNO_3$-Lsg. u. 0,1%ig. wss. Lsg. von Bromphenolblau als Adsorptionsindicator titrieren (vgl. von Zombory, C. **1930**. I. 2129). Umgekehrt ist auch die Titration von Hg (1) mit Cl′ oder Br′ möglich. Die Titration kann in Ggw. geringer Mengen HNO_3 oder H_2SO_4 u. Sulfaten u. in Ggw. großer Mengen Ca, K, Na, Ba, Al u. Fe (3) (bei diesem nach Zusatz von KF) erfolgen. Größere Mengen Cu, Zn u. Cd stören. Genaue Vorschrift zur Herst. einer haltbaren $HgNO_3$-Lsg. Unterss. über den Rk.-Mechanismus zwischen HgCl u. Bromphenolblau zeigten, daß frisch bereitetes HgCl sehr schnell altert, wobei infolge Agglomerierung der einzelnen Teilchen die Gesamtoberfläche stark abnimmt. Es wird nachgewiesen, daß die Adsorption des Farbstoffs auf einen Austausch zwischen Cl′ u. Farbstoffion auf

der Oberfläche der HgCl-Teilchen zurückzuführen ist. Dieser Austausch findet um so langsamer statt, je älter der Nd. ist. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1881—84. 8/9. 1934. Minneapolis u. Saint Paul, Minn.) Eckstein.

Géza Jónás, *Jodidbestimmung in saurer Lösung.* Es wurde festgestellt, daß die Oxydation des J' mit Chlor in salzsaurer Lsg., welche stärker als n. ist, Jodmonochlorid ergibt ($J' + 2\,Cl \rightleftharpoons JCl + Cl'$). In dieser Weise wurde Jod auf folgende Art bestimmt. Mit einer mit Borax stabilisierten Chloraminlsg. von bestimmtem Faktor wird das Jodid in 3-n. salzsaurer Lsg. in Ggw. von gereinigtem CCl_4 in JCl überführt; das Ende der Rk. zeigt sehr scharf die Entfärbung des vom Jod violett gefärbten CCl_4 an. Dann wird die Salzsäurekonz. der Lsg. durch Verdünnung mit W. bis zu 0,2—0,3-n. herabgesetzt, das JCl mit überschüssigem KJ zerstört ($JCl + J' \rightleftharpoons J_2 + Cl'$) u. das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Titrierungen mit Chlor u. Thiosulfat ergeben zwei Resultate, deren Mittelwert eine genaue Angabe der Menge des Jods anzeigt. Bromide, besonders in größeren Mengen, stören nicht. Die Methode ist brauchbar auch in Ggw. von schweren Metallen ($Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$). Mit kleineren Veränderungen ist die Methode auch neben Ferrocisen verwendbar; selbstverständlich zeigt in diesem Fall die erste Titrierung mit Chlor die Menge der Ferro- + Jodionen, die zweite Titrierung mit Thiosulfat die Menge des J' an. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **10**. 526—39. 15/11. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

Hobart H. Willard und **J. J. Thompson**, *Qualitative Nachweise für Perjodat und Jodat nebeneinander.* 0,6 mg JO_4' in Ggw. von 5 g JO_3' lassen sich in 100 ccm Lsg. bequem nachweisen, wenn man zuerst den größten Teil des JO_3' mit $Ba(NO_3)_2$ entfernt, u. dann das JO_4' als swl. $Bi(JO_4)_3$ fällt. — 0,1—0,5 mg JO_3' können in Ggw. von 5 g JO_4' in 25 ccm Lsg. nachgewiesen werden, wenn man zunächst den größten Teil des JO_4' durch Kochen mit KNO_3 u. Abkühlen als KJO_4 abscheidet, u. im Filtrat das JO_3' als $AgJO_3$ ausfällt. Störend sind alle Ionen, die mit Ag Ndd. bilden, u. alle reduzierend wirkenden Stoffe. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1827—28. 8/9. 1934. Ann Arbor, Mich.) Eck.

P. A. Rowaan, *Quantitative Bestimmung von Arsen in Schwefel.* Vf. diskutiert die für die Best. von As in S bekannten Methoden u. empfiehlt folgendes Verf.: Man setzt zu 1 g S (gewogen) in einem 100 ccm-Kjeldahlkolben 6 ccm H_2SO_4 (D. 1,84), 1 ccm HNO_3 (D. 1,?) u. einige Siedesteinchen, erhitzt auf kleiner Flamme bis zum Entweichen nitroser Dämpfe, dann zum Sieden, bis aller S vertrieben ist u. noch 10 Min. darüber hinaus, im ganzen ca. 2 Stdn. Nach Abkühlen wird mit 15 ccm W. verd., etwas festes KBr u. 2 Tropfen Indigotin (0,1 g in 100 ccm H_2SO_4, D. 1,84) zugefügt, kräftig umgeschüttelt u. langsam mit $^1/_{100}$-n. $KBrO_3$-Lsg. titriert, bis die blaue Farbe der Lsg. über Hellgrün in Farblos umschlägt. Ist die Lsg. durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gelb gefärbt, dann wird vor der Titration festes $Na_4P_2O_7$ bis zur Entfärbung zugesetzt. Von dem $KBrO_3$-Verbrauch wird 0,1 ccm abgezogen, dann entspricht 1 ccm $^1/_{100}$-n. Lsg. 0,0375% As. Der As-Geh. in S kann so auf 0,01% genau bestimmt werden. (Chem. Weekbl. **31**. 546—47. 15/9. 1934. Amsterdam, Kolonialinst. Chem. Lab.) R. K. Mü.

Leo Lehrman, **Harold Weisberg** und **Elvin A. Kabat**, *Organische Reagentien in der qualitativen Analyse.* II. *Die Analyse der gewöhnlichen Metalle der Ammonsulfidgruppe.* (I. vgl. C. **1934**. I. 88.) In dieser Gruppe wird Fe (3) zuerst durch Fällen mit *Cupferron* entfernt, dann Ni, Co u. Zn aus essigsaurer Lsg. mit H_2S gefällt. Der Sulfidnd. wird mit h. 1,5-n. HCl extrahiert, im Filtrat hiervon Ni mit *Dimethylglyoxim* nachgewiesen, wobei ein braun gefärbtes Filtrat Co anzeigt. Zn wird mit *8-Oxychinolin* gefällt. Aus der Al, Cr u. Mn enthaltenden Lsg. werden Al u. Cr mit *Hexamethylentetramin* als Hydroxyde abgeschieden, diese in Eg. gel., Al mit *Oxin* u. Cr nach Oxydation mit $(NH_4)_2S_2O_8$ u. 0,4-n. $AgNO_3$-Lsg. zu CrO_3 mit H_2O_2 oder *Diphenylcarbazid* nachgewiesen. Das in Lsg. gebliebene Mn wird zuletzt nach Oxydation mit Na_2O_2 u. Lösen in HNO_3 nach der Wismutatmethode erkannt. Nach dem Verf. ist der Nachweis von 1 mg jeden Metalls in Ggw. von 500 mg jeden anderen Kations möglich. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1836—38. 8/9. 1934. New York City.) Eckstein.

August Rauch, *Bestimmung geringer Alkalimengen in Magnesium.* Das Verf. beruht darauf, daß Na u. K aus salzsauren Mg-Lsgg. direkt mit wss.-alkoh. Mg-Uranylacetatlsg., bzw. mit konz. wss. $Na_3[Co(NO_2)_6]$-Lsg. ausgefällt werden. Der Na-Nd. wird nach Trocknen bei 120° zur Wägung gebracht, K wird maßanalyt. durch Oxydation des $K_3[Co(NO_2)_6]$ mit $KMnO_4$ (nach Auslaugen des mit ausfallenden NaCl) in schwefelsaurer Lsg. ermittelt. Ausführliche Einzelheiten des Arbeitsganges im Original. (Z. analyt. Chem. **98**. 385—96. 1934. Clausthal, Chem. Inst. d. Bergakademie.) Eckstein.

G. Misson, *Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in Stählen.* Angabe einiger Ergänzungen zu der auf dem Kongreß 1931 gezeigten Apparatur, die eine schnellere u. bessere Absorption der CO_2 bewirken sollen. Zur Absorption des SO_2 wird 2%ig. H_2O_2-Lsg. verwendet. Daß diese Lsg. merkliche Mengen CO_2 absorbiert, konnte bei den zahlreichen Verss. nicht festgestellt werden. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 436—37. 1934.) WENTRUP.

B. Hubert, *Die Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl bei geringen Schwefelgehalten.* Vf. beschreibt folgende Verff. zur Best. von Schwefel; Verf. nach ARNOLD: Lösen in HNO_3 + HCl in Ggw. von Kaliumchlorat u. Brom, Fällung mit $BaCl_2$. Verf. nach CARNOT-GOUTAL: Lösen in Cu_2Cl_2 unter Luftabschluß, Abfiltrieren u. Oxydation des Rückstandes durch Br. Verf. nach MEINECKE: Lösen in HNO_3 u. HCl, Eindampfen unter Zufügung von Soda, Wiederaufnehmen in HCl, Red. des Fe durch Zn. Filtrieren. Im Filtrat Fällung des S durch $BaCl_2$. Vorgeschlagenes Verf.: Austreiben des S als H_2S durch HCl, Auffangen in Zn-Acetatlsg., Titration mit J_2. Das letzte Verf. lieferte ebenso genaue Werte, wie das MEINECKE-Verf. Das erste Verf. ist auch von ungeübter Hand leicht auszuführen, während das zweite viel Übung u. Sorgfalt verlangt. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 230—32. 1934.) WENTRUP.

Otto Schließmann, *Zur spektroskopischen Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Sonderstählen.* Beschreibung u. Abbildung eines recht einfachen Zwei-Prismen-Spektroskops zur fast augenblicklichen Feststellung der Zus. einer Stahlprobe. Der Lichtbogen wird zwischen einem Kohlestab u. der Stahlprobe erzeugt. Gleichzeitig u. zur raschen Ermittlung bestimmter Legierungsbestandteile wird im Gesichtsfeld ein Carbonyl-Fe-Bogen hergestellt, dessen Spektrum im oberen Teil des Spaltes erscheint. Dadurch kann auf eine ins Okular gespiegelte Wellenlängenskala oder auf die Einstellung einer Wellenlängentrommel verzichtet werden. Bei genügend hoher Dispersion ist der Vergleich beider Spektren u. die Erkennung der fremden Bestandteile leicht u. eindeutig. Es werden die charakteristischsten Linien von Al, Co, W, Nb, Cr, V, Mo, Ti, Ni, Mn, Cu u. Si erläutert u. im Bild gezeigt. Die quantitativen Erfassungsgrenzen durch okulare Abschätzung werden in Tabellenform wiedergegeben. (Arch. Eisenhüttenwes. **8**. 159—64. 2 Tafeln. Okt. 1934. Essen, Lab. d. FRIEDR. KRUPP-A.-G.) ECKSTEIN.

A. Travers, *Colorimetrische Molybdänbestimmung in Stählen in Gegenwart anderer Elemente.* Von Stählen unter 1% Mo löst man 1 g in 25—40 ccm HNO_3 (1 : 1) u. 10 ccm H_3PO_4, kocht auf u. versetzt tropfenweise mit 1 ccm HF, oxydiert mit 2 g $(NH_4)_2S_2O_8$, verd. auf 100 ccm, schüttelt mit Amylacetat aus u. vergleicht mit Lsgg. bekannten Mo-Geh. Diese werden aus Na_2MoO_4 durch Red. mit $SnCl_2$, Zusatz von KCNS u. Ausschütteln mit Amylacetat hergestellt. Die Färbungen der Vergleichslsgg. sind nicht lange haltbar. — Bei Stählen mit mehr als 1% Mo-Geh. wird das Mo als MoS_3 gefällt u. als MoO_3 gewichtsanalyt. bestimmt. (Bull. Ass. techn. Fonderie **8**. 345—46. Juli 1934. Nancy, Inst. Chimique.) ECKSTEIN.

A. Travers, *Bestimmung des Chroms in Eisen und Spezialstählen.* In Ggw. von V u. Mo wird das Cr mit eingestellter As_2O_3 reduziert u. der Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert. In Abwesenheit von V u. Mo kann Cr mit $TiCl_3$, $FeSO_4$ oder As_2O_3 nach Zusatz von H_2SO_4 u. H_3PO_4 direkt titriert werden (Diphenylamin als Indicator). (Bull. Ass. techn. Fonderie **8**. 346—48. Juli 1934. Nancy, Inst. Chimique.) ECKSTEIN.

P. Duez, *Über die Trennung des Titans von Vanadium und ihre Bestimmung in Ti-V-haltigen Eisensorten.* Ti u. V werden zunächst durch die ZnO-Fällung, zusammen mit etwas ZnO u. SiO_2, von den übrigen Bestandteilen getrennt. Nach Entfernen der SiO_2 wird Ti in TiO_2 u. V durch Schmelzen mit $NaKCO_3$ in Vanadat überführt. Die Best. des Ti erfolgt gewichtsanalyt. als TiO_2, die des V durch Titration mit $KMnO_4$. Die Analysendauer ist recht beträchtlich. Einzelheiten im Original. (Bull. Ass. techn. Fonderie **8**. 277—78. Juli 1934. Dénain, Anciens Établiss. Cail.) ECKSTEIN.

Iw. Tananaeff, *Über eine neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Blei.* Die Pb-haltige Lsg. wird im 100-ccm-Meßkolben im Überschuß mit einer Lsg. versetzt, die NaCl u. NaF in äquivalenten Mengen enthält. Die geeignetste Konz. der Reagenslsg. ist 0,2-mol. für jedes Anion. Nach Auffüllung zur Marke filtriert man das PbFCl durch trockenes Filter ab u. bestimmt im Filtrat das überschüssige Cl potentiometr. mit $AgNO_3$ oder nach FAJANS. Die fluorometr. Best. des F erfolgt nach KURTENACKER u. JURENKA (C. **1931**. I. 319) mit $AlCl_3$, sie ist aber weniger genau als die Cl-Best. Von fremden Kationen stören nur Ag u. Hg(1). Das Verf. ist auch zur Pb-Best. in Lager-

metall geeignet. Arbeitsvorschrift hierfür im Original. (Z. analyt. Chem. **99**. 18—21. 1934. Tiflis, Akademie d. Wissensch. der U. S. S. R.) Eckstein.

Heinrich Biltz und **Karl Hoehne**, *Über die Bestimmung von As, Sb, Sn, Bi in Bleiglanzen und ähnlichen Mineralien.* Ausführlicher Bericht über die Einzelheiten des Arbeitsganges der „Breslauer Arbeitsvorschrift" (vgl. Biltz, C. **1930**. II. 1889). Zur verlustlosen Trennung des Bi von den großen Pb-Mengen wurde die Methode von Blumenthal (C. **1929**. II. 2584) angewandt. Beide Verff. liefern eine bequeme u. genaue Best. von As, Sb, Sn u. Bi in Bleiglanzen u. ähnlichen Mineralien. Wiedergabe der Analysenwerte schles., sächs. u. mitteldeutscher Bleiglanze. Empfehlenswert ist vor der chem. Analyse eines solchen Minerals eine erzmkr. Unters., da durch sie die chem. Analyse vereinfacht u. sogar überflüssig gemacht werden kann. Zur Best. des oxyd. gebundenen Sn ist ein besonderer Aufschluß durch Schmelzen mit NaOH nach Brunck u. Höltje (C. **1932**. II. 252) erforderlich. (Z. analyt. Chem. **99**. 1—12. 1934. Breslau, Univ.) Eckstein.

G. Spacu und **M. Kuraš**, *Über eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Cadmiums.* (Vgl. C. **1934**. II. 1810.) Das Verf. beruht auf der Fällung des Cd als $CdPy_2(CNS)_2$ u. der direkten Titration des NH_4CNS-Überschusses mit $AgNO_3$ u. *Diphenylcarbazon* als Indicator (Dubsky u. Trtilek, C. **1933**. I. 3600). Die im 100-ccm-Meßkolben eingewogene Substanz wird mit einer bekannten Menge 0,1-n. NH_4CNS-Lsg. im Überschuß u. etwas Pyridin versetzt. Nach Absitzen des Nd. füllt man zur Marke auf, schüttelt gut u. filtriert durch trockenes Filter direkt in eine Bürette. Ein bestimmter Teil des Büretteninhaltes wird zur Neutralisierung des Pyridins mit verd. HNO_3 bis zur schwachen Gelbfärbung gegen α-Dinitrosophenol als Indicator versetzt. Nach Zusatz von 20 Tropfen 1%ig. alkoh. Diphenylcarbazonlsg. wird mit 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. titriert. Der erste überschüssige Tropfen der Titrierlsg. ruft Violettfärbung der Fl. hervor, die von dem AgCNS-Nd. adsorbiert wird. Alkali- u. Erdalkalisalze sowie Mg stören nicht, dagegen alle Metalle, die auch mit CNS′ u. Pyridin ausfallen. (Z. analyt. Chem. **99**. 26—28. 1934. Klausenburg, Univ.) Eckstein.

C. Mayr, *α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium.* Zur Fällung des Co aus essigsauren Lsgg. wird das Co aus der Lsg. mit H_2O_2 u. NaOH als $Co(OH)_3$ ausgefällt, der Nd. durch Zusatz von Eg. in Lsg. gebracht u. auf etwa 200 ccm verd. Das Reagens ist eine 1%ig. Lsg. von α-Nitro-β-naphthol in 50%ig. Eg. Ist Ni, Zn, Mn, Al oder Cr neben Co anwesend, so ist die Eg.-Konz. der Co-Lsg. auf etwa 30% zu erhöhen. Weitere Vorsichtsmaßregeln für den Arbeitsgang in Ggw. von viel Mn, Al oder Fe. Verf. zur Best. des Co in Spezialstählen. — Die Pd-Fällung wird ebenfalls aus essigsaurer Lsg. vorgenommen, deren Konz. aber höchstens 5% betragen darf. Die Wägung des Co- bzw. Pd-Nd. erfolgt nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 130—135°. (Z. analyt. Chem. **98**. 402—08. 1934. Wien, 2. chem. Univ.-Lab.) Eckstein.

b) Organische Verbindungen.

John Barritt, *Einige Beobachtungen bei der Bestimmung des Gesamtschwefels in Keratinen.* 1. Die von Mackay (C. **1931**. I. 3730) empfohlene Methode zur Best. des S in Gummi ergab bei Keratinen gegenüber dem Carius-Verf. durchweg zu niedrige Werte. 2. Bei der Hydrolyse mit 20%ig. HCl werden ebenfalls etwas zu niedrige S-Werte gefunden. 3. Durch Kochen der Probe (meist schott. Wolle) mit konz. HNO_3 am Rückflußkühler wird der gesamte S oxydiert. 4. Von den Verss. zur Oxydation auf trockenem Wege hat sich die Verbrennung mit Na_2O_2 in der Bombe am besten bewährt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 291—94. 14/9. 1934. Leeds, Wool Industries Res. Association.) Eckstein.

N. Melnikow, *Eine Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen.* Vf. erwärmt 0,2—0,5 g der Probe mit 10—15 ccm H_3PO_4 (D. 1,7) auf 70—140°, je nach der Widerstandsfähigkeit der Substanz, u. gibt zu der h. Lsg. unter Rühren allmählich 1,5—4 g feingepulvertes $KMnO_4$ hinzu. Nach Beendigung der heftigen Rk. wird der $KMnO_4$-Überschuß mit H_2O_2 zerstört, die Lsg. auf 300 ccm verd. u. in schwach salzsaurer Lsg. mit $BaCl_2$ gefällt. Die Methode eignet sich nur für schwer flüchtige Substanzen; Rhodanide u. einige Disulfide werden nur teilweise oxydiert. (Z. analyt. Chem. **98**. 412—14. 1934. Moskau, W. I. W. D.) Eckstein.

S. S. Nametkin und **N. Melnikow**, *Über die Bestimmung von Thallium in organischen Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. erwärmen 0,1—0,5 g der Probe mit 10 bis 15 g konz. H_2SO_4 auf 70—80°, setzen zu der h. Mischung unter Rühren 1—3 g feingepulvertes $KMnO_4$ hinzu u. verd. nach Beendigung der heftigen Rk. mit 120 ccm W.

Der $KMnO_4$-Überschuß wird mit Oxalsäure zerstört, man versetzt mit Br-W. in schwachem Überschuß, nimmt den Überschuß mit etwas 5%ig. Phenollsg. zurück, setzt 0,5—1 g KJ hinzu u. titriert mit 0,01-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück (vgl. Proszt, C. **1928**. II. 274). Durchschnittliche Analysenfehler 0,2—0,3%. (Z. analyt. Chem. **98**. 414—16. 1934. Moskau, Inst. f. chem. Technologie.) Eckstein.

A. P. Terentjew und **L. A. Schtschetinina**, *Bestimmung von Anilin in Gegenwart von Nitroanilinen.* Das Verf. beruht auf dem Umstand, daß die diazotierten Nitroaniline durch Alkali leichter in nicht kuppelnde Antidiazotate übergeführt werden als Anilin, welches daher im alkal. Gemisch seiner Nitroderivv. mit β-Naphthol titriert werden kann. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyschlennost] **4**. 359—62. Juli 1934.) Maurach.

C. Krauz und **J. Štěpánek**, *Über eine vereinfachte Trennung von Pikrin- und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure.* (Vgl. C. **1925**. II. 375.) Vff. schlagen folgendes Verf. vor: 10 ccm einer 2—3% Trinitrobenzoesäure u. höchstens 3% Pikrinsäure enthaltenden alkoh. Lsg. werden mit 25 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. in 80%ig. A. 24 Stdn. stehen gelassen, der Nd. abfiltriert u. zuerst mit 60 ccm 96%ig. A., dann mit 20 ccm Ä., ausgewaschen, bei 70—80° (Dauer bis 2 Stdn.) getrocknet u. als Ag-Trinitrobenzoat gewogen; das erhaltene Gewicht ergibt mit 0,70 633 multipliziert die Menge der Trinitrobenzoesäure. Das gelbe Filtrat wird quantitativ in einen 200—250 ccm-Meßkolben gespült, mit einigen Tropfen 50%ig. H_2SO_4 versetzt, mit 96%ig. A. aufgefüllt u. ca. $^1/_2$ Stde. stehen gelassen. Von der völlig klaren Fl. pipettiert man 25 oder 50 ccm in ein kleineres Becherglas ab, versetzt mit Nitronacetatlsg. (0,4 g Nitron gel. in 4 ccm 5%ig. Essigsäure, verd. mit 20 ccm 96%ig. A.) u. kühlt 1—2 Stdn. in Eiswasser. Der Nd. wird filtriert, mit 20 ccm 96%ig. A. gewaschen, bei 110° bis zur Gew.-Konstanz (ca. 1 Stde.) getrocknet u. als Nitronpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{20}H_{16}N_4$, gewogen; die Multiplikation mit 0,423 21 ergibt die Menge der Pikrinsäure. Vff. geben 10 Beleganalysen. (Chem. Obzor **9**. 137—38. 31/8. 1934. Prag, Tschech. Techn. Hochschule. Inst. f. Technol. d. Explosivstoffe u. Sprengtechnik.) R. K. Müller.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

Fernand Moreau und **A. Dusseau**, *Prüfung der Fluorescenz verschiedener Organe und verschiedener Pflanzenprodukte.* Vff. untersuchten die Fluorescenz von Chloroplastenfarbstoffen, Anthocyanen, von Substanzen aus den Früchten von *Sophora japonica*, *Ceratonia siliqua* u. *Gleditschia triacanthos*. Ferner wurden eine große Zahl von Pilzen (*Peronosporeen*, *Uredineen*, *Ustilagineen*, *Basidiomyceten* u. *Ascomyceten*) im Woodschen Licht betrachtet. (Bull. Soc. bot. France **81**. 247—54. 1934.) Linser.

Pierre Gavaudan, *Über Vitalfärbung einiger Flagellaten und die chemischen Affinitäten ihres Cytoplasmas und ihrer anderen Konstituenten.* Sowohl das Protoplasma wie auch der Zellkern von Polytoma uvella lassen sich mit Kresylblau vital anfärben. Die Leukoplasten ließen sich, im Gegensatz zur kontraktilen Vakuole, nicht anfärben. Die Karyosomen färbten sich intensiv an. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 848—50. 1934.) Linser.

Emile Steimetz, *Praktisches Reagens zur Analyse pflanzlicher Schnitte.* Zur Beobachtung pflanzlicher Schnitte auf Zellinhaltsstoffe u. Zellmembranen eignet sich folgende Lsg. gut: 45 g Chloralhydrat, 4 g Ferriammonsulfat, 1 g Anilinsulfat, 0,4 g Jod, 0,1 g Sudan III. 40 ccm 96%ig. A., 25 ccm dest. W., 30 ccm Glycerin. Kutikula, Kork u. Wachs erscheinen rot, verholzte Gewebe erscheinen gelb, die Cellulose bleibt ungefärbt, Gummi- u. Schleimstoffe quellen langsam auf, Öle, Latex usw. färben sich rot, Stärke färbt sich blauviolett, Dextrin wird weinrot oder bleibt farblos, Aleuron wird gelb, Inulin bleibt farblos, Tannin wird blau oder schwarz u. Alkaloide geben braune Fällungen. Ca wird als Sulfat sichtbar. (Bull. Soc. bot. France **81**. 296—97. 1934.) Linser.

Joseph S. Chen, *Die Bestimmung des Gesamtlipoids in pflanzlichen und tierischen Geweben.* Die Soxhletsche Extraktion mit Ä. oder PAe. gibt zu niedrige Werte, die Ä.-A.-Extraktion (1 : 3) gibt zu hohe Werte, da Kohlehydrate u. Salze mitextrahiert werden. Am besten extrahiert man erst mit A.-Ä. (3 : 1) u. dann den eingedampften Extrakt neuerlich mit PAe. Die Ä.-A.-Extraktion geschieht während einer halben Stunde bei 60° u. löst sämtliche Lipoide aus dem Gewebe heraus. Das nur durch Ä.-A., nicht aber mit Ä. oder PAe. allein extrahierbare Lipoid ist hauptsächlich Phosphatid. (Chin. J. Physiol. **8**. 195—201. 1934. Peiping, Peiping Union Medical College.) Linser.

Kinji Kawabe, *Biochemische Untersuchungen an Kohlenhydraten. III. Mikrobestimmung des Glucosamins im Blut, Gewebe und Urin.* (I. u. II. vgl. Masamune, C. **1934**. II. 2258.) 2 ccm Oxalatblut mit 2 ccm W. hämolysiert, mit 16 ccm 4%ig. Trichloressigsäure enteiweißt; 10 Min. Stehen; Filtrat im Kumakara-Extraktionsapp. mit Ä. 1 Stde. ausgezogen. Ä. durch Lüftung entfernt; 10 ccm in Porzellanschale abgedampft. Zum Trockenrückstand 1 ccm 5%ig. Na-Methylat in Methylalkohol gel.; unter Kühlen langsam mit 0,3 ccm Eg. versetzt; nach 1 Min. Rk.-Prod. mit 1 ccm W. behandelt; in größeres Gefäß (20 × 3cm) mit 2-maligem Nachwaschen von 0,75 ccm W. übergeführt; Zusatz von 1 ccm A. abs. u. 0,5 ccm 30%ig. KOH; über der freien Flamme 8 Sek. kochen; Kühlung im Eiswasser; Mischung mit 3 ccm Ehrlichs Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) nach 5 Min. colorimetr. Vergleich mit Standardlsg. (0,1 g Phenolrot in 28,2 ccm 0,01-n. NaOH gel. u. auf 500 ccm aufgefüllt. Von dieser Lsg. 0,8 ccm zu 100 ccm Boratpufferlsg. vom $p_H = 8{,}6$: 50 ccm $^1/_5$-mol. H_3BO_3, $^1/_5$-mol. KCl mit 12,0 ccm $^1/_5$-mol. NaOH in 200 ccm W.; Farbe entspricht 1 mg Glucosamin-HCl). mg Glucosamin in 100 ccm Blut = (15/abgelesener Wert)·100·0,83. — Gewebe (0,2—0,6 g) wird nach Verreiben u. Aufnahme in 4—5 ccm W. analog, nur statt mit 5% mit 7% Trichloressigsäure behandelt. Formel: (15·0,83/abgelesener Wert)·(100/0,5·g Gewebe). Urin wird mit 15% Trichloressigsäure sauer gemacht. 1 ccm auf 7 ccm verd.; mit 0,3 g Ureascpräparat u. 3 ccm $^1/_5$-mol. saurem K-Phthalat 1 Stde. bei 40° im W.-Bad gehalten. Nach Zusatz von 1 ccm n-HCl u. 9 ccm 10%ig. Pb-Acetat filtriert; H_2S im Überschuß; Filtrat durchlüftet, Phthalat durch Ä. entfernt. Beseitigung des Ä. u. Trocknung wie oben. Wenn die eingeengte Lsg. anfängt gelb zu werden, weitere Trocknung über P_2O_5. Fortsetzung wie beim Blut. Formel: (15·0,83/Ablesung)·(100/0,25). (J. Biochemistry **19**. 319—27. 1934. Fukuoka, Univ., Medizin.-chem. Inst.) Oppenheimer.

Emile Cherbuliez und **Anna Herzenstein**, *Über eine neue Bestimmungsmethode von Aminosäuren und Polypeptiden.* Vff. finden, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen die Ninhydrinrk. spezif. ist für die Gruppierung —CO—CH(NH_2)—. Sie ist so anwendbar bei allen α-Aminosäuren mit primärer NH_2-Gruppe u. davon sich ableitenden Polypeptiden. Bei allen untersuchten Aminosäuren u. Polypeptiden ist in molaren Konzz. die Farbintensität die gleiche. Die Rk. tritt auch auf bei α-Aminoaldehyden u. α-Aminoketonen. Da letztere z. B. im Blutserum kaum vorkommen, lassen sich darin Aminosäuren u. Polypeptide einfach bestimmen. Das Wesentliche der Methodik besteht darin, daß die Rk. in gesätt. Ammonsulfatlsg. vorgenommen wird. (Helv. chim. Acta **17**. 1440—43. 1/12. 1934.) Bredereck.

Herbert S. Wells, **John B. Youmans** und **David G. Miller jr.**, *Eine Formel und ein Nomogramm zur Bestimmung des osmotischen Druckes der Kolloide aus den Albumin- und den Gesamteiweißkonzentrationen des Serums.* Wenn C = Totaleiweißgeh. u. A = Albumingeh. des Serums in g/100 ccm ist, so ist der osmot. Druck P in mm W.-Säule $P = C\,(21{,}4 + 5{,}9\,A)$. Der spezif. osmot. Druck des Serums scheint also eine lineare Funktion der Albuminkonz. zu sein. Änderungen des Globulingeh. bewirken, so lange A konstant bleibt, keine Änderungen von P. (J. clin. Invest. **12**. 1103—17. Nashville, Vanderbilts Univ. Med. School, Dep. of Physiol. a. Med.) Reuter.

L. D. Scott, *Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung der Gallensäuren in Körperflüssigkeiten: mit einer Notiz über ihre angebliche Anwesenheit in normalem Blut.* Zu 25 ccm Urin wird 0,05 ccm Serum gegeben, 2 ccm konz. HCl zugesetzt, dann mit 25 g $(NH_4)_2SO_4$ gesätt., nach kurzer Zeit filtriert (Eiweißzusatz verhindert Farbstoffverluste) u. mit gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gewaschen, wobei die Hauptmenge der Harnpigmente herausgewaschen wird. Das getrocknete Filter wird mit absol. Alkohol extrahiert u. zum Extrakt 2 ccm konz. Ba$(OH)_2$-Lsg. gegeben; hierdurch werden weitere Harnpigmente u. Bilirubin unl. in absol. A. In dem Trockenrückstand des Filtrats wird mit Lävulose u. HCl dann der Farbstoff erzeugt, der gegen einen analog aus Taurocholsäure bereiteten Standard colorimetriert wird. Analog für Blut u. Gallenfl. (J. Lab. clin. Med. **19**. 523—39. 1934. London.) Reuter.

E. A. Peterman und **Thomas B. Cooley**, *Studien über die quantitative Bestimmung der Gallenfarbstoffe.* Wird *Bilirubin* (I) oxydiert, so geht die Farbe von Gelb über Grün u. Blau nach Farblosigkeit. Vff. untersuchen diesen Farbwechsel im Hinblick auf den durch jeden Farbton dargestellten Oxydationsgrad. Durch Vergleich mit Farbstandards, hergestellt aus reinem I, Dimethylamidoazobenzol u. Nilblausulfat, ergibt sich, daß der für colorimetr. Beztst. benutzte blaugrüne Farbton (Hooper u. Whipple, Amer. J. Physiol. **40** [1916]. 332) ein Stadium unvollständiger Oxydation darstellt. Quantitative

Beststt. der Gallenfarbstoffe sind daher nur möglich, wenn quantitativ blaue u. gelbe Komponente mit Hilfe von Lichtfiltern u. passenden dichromat. Standards bestimmt werden, dann aber auch in jedem Stadium der Oxydation. Die Verss. weisen darauf hin, daß der allgemein *Biliverdin* genannte Gallenfarbstoff nur eine Mischung von I u. seinem blauen Oxydationsprod. *Bilicyanin* ist. — Für die Zeit, die zum vollständigen Farbwechsel von I von Gelb nach Blau erforderlich ist, ergibt sich eine Abhängigkeit von dem Geh. der HNO_3 an freiem O_2. Alle Faktoren, die den Geh. an freiem O_2 in HNO_3 erhöhen, wie Hitze, Licht u. UV-Bestrahlung, erhöhen auch die Geschwindigkeit des Farbwechsels. (J. Lab. clin. Med. **19**. 723—35. 1934. Detroit, Research Lab. of the Children's Fund and Children's Hosp. of Michigan.) Reuter.

E. A. Peterman und **Thomas B. Cooley**, *Die Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd bei der quantitativen Bestimmung von Bilirubin in Galle.* (Vgl. vorst. Ref.) In dem wechselnden Geh. der HNO_3 an freiem O_2, der maßgebend die Oxydation von *Bilirubin* (I) beeinflußt, liegt eine Fehlerquelle für alle HNO_3 als Oxydationsmittel verwendenden Methoden zur Best. von I, der den Werten verschiedener Labb. die Vergleichsfähigkeit nimmt. Vff. ersetzen daher HNO_3 durch H_2O_2 u. bringen damit auch die Zeit der Best. von 18—24 Stdn. auf 30 Min. Es wird die maximale blaue Farbe mit Nilblausulfat [Diäthyldiaminonaphthophenoxazinsulfat, $(C_{20}H_{20}N_3O)_2SO_4$] verglichen. Als Filter dient das Wratten Monochromatic Light Filter No. 72 der Eastman Kodak Co., Rochester. Oxydationslsg.: 2 ccm konz. HCl u. 0,4 ccm 30%ig. H_2O_2 (Merck) werden mit 95%ig. A. auf 100 ccm gebracht. 1 ccm Galle wird mit dieser Lsg. auf 50 ccm gebracht, nach 30 Min. zentrifugiert oder filtriert u. colorimetriert gegen Nilblaulsg. Diese Lsg. ist vorher gegen eine I-Lsg. eingestellt worden, die analog oxydiert worden ist. Der Fehler ist $<2\%$, u. hauptsächlich dem Pipettenauslaufen zuzuschreiben, auf dessen Gleichförmigkeit zu achten ist. Wegen der leichten Oxydabilität der Gallenfl. soll nur möglichst frisches Material verwendet werden. (J. Lab. clin. Med. **19**. 743—48. 1934. Detroit, Research Lab. of the Chilfren's Fund and Children's Hosp. of Michigan.) Reuter.

E. Smolczyk, *Nachweis von Atemgiften, insbesondere Kampfgasen, durch einfache Mittel.* Angabe einiger Nachweismöglichkeiten, die jedoch meist nicht spezif. oder nicht empfindlich genug sind, u. die subjektive Feststellung nicht ersetzen können; zum Teil fehlen objektive Nachweisverff. noch gänzlich. (Prakt. Desinfektor **25**. 246—47. Berlin.) Mielenz.

Hans Arbeit, Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Untersuchung mittels Setzprozesses gewonnener Sedimentierungen*, gek. durch die opt. Auswertung, insbesondere Auszählung oder Feinmessung einzelner Schichtdicken in dem Setzgefäß selbst mittels einer opt. vergrößernden Meßvorr., z. B. eines Mikroskopes. Der Anspruch 2 betrifft die Vorr., die durch eine Zeichnung erläutert worden ist. Das Verf. wird bei der Erforschung von Böden, Erzen usw. angewendet. (**D. R. P. 604 006** Kl. 42l vom 24/1. 1930, ausg. 12/10. 1934.) M. F. Müller.

Rudolf Kraft, Potsdam, *Messung des Leitwertes von Stoffen, insbesondere von organischen*, mittels Wechselstromes solcher niedriger Frequenz, daß einerseits Polarisationserscheinungen nicht auftreten können, andererseits der kapazitive Widerstand unterhalb der Fehlergrenze bleibt, gek. durch eine Art Wheatstonescher Brückenschaltung, ferner dad. gek., daß die Meßspannung den Schwellenwert, oberhalb dessen der jeweils zu ermittelnde Leitwert in einem die zulässige Fehlergrenze des angewendeten Meßverf. übersteigenden Maße spannungsabhängig ist, nicht überschreitet. Bei organ. Stoffen, die zum Körper lebender Wesen gehören, wird die Meßspannung um eine Zehnerpotenz kleiner gewählt, als sie mit Rücksicht auf die Schmerzempfindlichkeit an u. für sich gewählt werden müßte. Beschreibung der erforderlichen Meßvorr., deren Elektroden aus einer Fl., aus feuchten Stoffen oder aus Metallen, deren Oxyde bzw. Salze ll. u. in den Lsgg. gut leitend sind, bestehen. (**D. R. P. 602 632** Kl. 21e vom 2/7. 1932, ausg. 12/9. 1934.) Schindler.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Heinz Dünwald**, M.-Gladbach, und **Heinz Grüß**, Berlin), *Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung des Partialdruckes oder der Konzentration eines Gases durch Messung des elektrischen Widerstandes einer erhitzten, gasumspülten Metallverbindung dieses Gases*, dad. gek., daß eine solche vorzugsweise rein elektron. leitende Verb. des betreffenden Gases verwendet wird, deren Widerstand mit abnehmendem Partialdruck steigt, z. B. bei Sauerstoffmessung Cu_2O, u. zwar unter solchen Druck- u. Temp.-Bedingungen, daß das Existenzgebiet

der als Prüfkörper verwendeten Verb. gewahrt bleibt. Für die Best. des Partialdruckes von Schwefeldampf in Gasgemischen dient z. B. Bleiglanz als Prüf- u. Vergleichswiderstandskörper oder Jod bei Verwendung von CuJ als Baustoff für die auf ihren Widerstand zu prüfenden Körper. Die Einrichtung ist besonders zur Messung geringer Mengen O_2 geeignet. Zur Füllung der Vergleichskammer verwendet man ein Gas mit einem bestimmten O_2-Partialdruck, der durch ein Metalloxyd, wie ZnO oder CdO bei der Betriebstemp. hervorgerufen wird. 2 Unteransprüche betreffen die Einrichtung. — Zeichnung. (**D. R. P. 604 378** Kl. 42l vom 23/2. 1932, ausg. 19/10. 1934.) M. F. MÜ.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

P. C. Carman, *Untersuchung über den Mechanismus der Filtration.* III. (II. vgl. C. **1934**. II. 1808.) Der spezif. Widerstand des Filterkuchens r_1 ist im Gegensatz zu der Annahme von Underwood (C. **1929**. I. 566) bei kompressiblen Schlämmen von dem Druck auf der Filtratseite (P_b) unabhängig. Bei der Filtration von Glimmerton- oder Kieselgurschlämmen werden Wrkgg. eines Zuckerzusatzes beobachtet, die aus der Viscositätsänderung allein nicht zu erklären sind; offenbar handelt es sich um eine Dispersitätsänderung. Verss. mit Glimmerton-, $Mg(OH)_2$- u. $Fe(OH)_3$-Schlämmen ergeben Übereinstimmung mit der Gleichung $dV/d\,\Theta = PA^2/\eta\, r_1\, c\,(V + V_0)$ (vgl. II. Mitt.); auch die Richtigkeit der eingesetzten η-Werte (1,1—1,2 Centipoisen) wird an Kreide- u. Glimmertonschlämmen bestätigt. Zwischen der Abhängigkeit der r_1-Werte von P bei Vakuum- u. Druckfiltration besteht kein Unterschied; es ist r_1 angenähert gleich $r_1{}'P^s$, nur bei niedrigen P strebt r_1 einem Grenzwert zu. Die Filtrationsgleichung gilt nur für gleichmäßige Filterkuchen, nicht aber z. B. für den Endzustand von Filterkuchen in einer Filterpresse. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 301—09. 21/9. 1934. London, Univ.-College, Ramsay-Lab.) R. K. Müller.

Gas Light and Coke Co., **Donald George Murdoch** und **William Vivian Shannan**, London, England, *Emulgieren.* Die Emulgierkomponenten werden im fl. Zustand vorgemischt u. zu wiederholten Malen durch Düsen gegen Prallflächen gepreßt, die gemeinsam in geringem Abstand vom Boden eines Behälters angeordnet sind. Es kann kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet werden. Als Emulgiermittel werden je nach der Art der herzustellenden Emulsion verwendet: ölsaures oder harzsaures Na, Ölsäure u. ein Alkali, z. B. KOH oder NH_4OH, alkal. Lsgg. von Casein, Na-Salze der Sulfosäuren u. Naphthensäuren, kolloidale Erden o. dgl. (**E. P. 407 153** vom 9/12. 1932, ausg. 5/4. 1934.) E. Wolff.

Carbonic Development Corp., übert. von: **Rudolph Leonard Hasche**, Tacoma, Wash., V. St. A., *Festes Kohlendioxyd.* CO_2-haltige Gase werden auf etwa 40—50 at verdichtet unter Kühlung auf etwa —55,5°, das verflüssigte CO_2 wird dann von den Gasen getrennt, die sowohl vor wie nach ihrer Entspannung als Kühlmittel bei der Kompressionsarbeit verwendet werden, u. unter Aufrechterhaltung der Kühltemp. bis auf n. Druck entspannt, wodurch festes CO_2 entsteht. Die gesamte Vorr. ist näher beschrieben. (**A. P. 1 971 106** vom 31/1. 1930, ausg. 21/8. 1934.) Holzamer.

Alexander Berg, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zum Herbeiführen von atmosphärischen Niederschlägen*, dad. gek., daß in der w. Jahreszeit W. von etwa 0 bis etwa 5° unterhalb der Wolkenbänke, im Winter sd. W. innerhalb der Wolkenbänke von Luftfahrzeugen ausgebreitet wird. (**D. R. P. 578 604** Kl. 45f vom 10/6. 1928, ausg. 21/9. 1934.) Gräger.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Frederic Walker, *Sicherheit in chemischen Laboratorien. Ein industrieller Gesichtspunkt.* Verschiedene Vorkehrungen zur Verhütung von Unfällen werden kurz beschrieben. (J. chem. Educat. **11**. 506—09. Sept. 1934. Niagara Falls, New York, E. I. du Pont de Nemours & Co.) Skaliks.

W. Roth, *Gefahren in der chemischen Industrie Deutschlands.* Zu dem Bericht der „Berufsgenossenschaft der chem. Industrie Deutschlands" über das Jahr 1933. (Umschau Wiss. Techn. **38**. 659—60. 12/8. 1934.) Pangritz.

L. Piatti, *Die Vermeidung der Explosionsgefahr in Kondensationsanlagen.* Es wird darauf hingewiesen, daß Explosionen, z. B. bei der Rückgewinnung organ. Lösungsmm.

aus Dampf-Luftgemischen, am einfachsten durch Überschreiten der oberen Explosionsgrenze, d. h. durch rasche Anreicherung der Luft mit Dämpfen über diese Grenze hinaus, vermieden werden können. In anderen Fällen kann es zweckmäßig sein, Lösunsmm., die explosionsfähige Gemische bilden, eine Fl. zuzusetzen, die diese Gefahr aufhebt, z. B. ist bei Alkoholdämpfen ein Zusatz von Aceton geeignet. (Nitrocellulose **5**. 162 bis 164. Sept. 1934. Berlin.) R. K. MÜLLER.

Noack, *Brand- und Explosionsgefahren bei Lagerung und Transport von flüssigem Treibstoff.* Betrachtung der Frage vom Standpunkt der Polizeiverordnungen. (Öl u. Kohle **2**. 413—16. 29/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

Karl Fricke, *Flammenschutzarmaturen an unterirdische Mineralöltanks.* Verss. mit trockener u. nasser Sicherung werden besprochen. (Öl u. Kohle **2**. 416—20. 29/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

Fritz Soltkahn, *Schwimmende Decken, sogenannte „Wiggins Floating Roofs" für oberirdische Großtanks zur Lagerung leichter Kohlenwasserstoffe.* (Öl u. Kohle **2**. 420—23. 29/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

vom Feld, *Luftschutz für Tankanlagen.* (Öl u. Kohle **2**. 429—31. 29/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

—, *Feuerlöschende Verbindungen.* Allgemeine Angaben. (Synthet. appl. Finishes **5**. 162. 1934.) SCHEIFELE.

Haerens tekniske Korps, Kopenhagen, *Filter für giftige Rauchgase.* Faserstoffe werden mit bei n. Temp. festen organ. Säuren, deren Salzen, Estern, mit in W. unl. Seifen oder mit künstlichen oder natürlichen Harzen oder harzähnlichen Stoffen getränkt. Diese Stoffe werden keiner elektr. Vorbehandlung unterworfen. Die wirksamen Filterstoffe kann man auch in Pulverform auf die Träger aufbringen. (**Ung. P. 108 524** vom 4/11. 1932, ausg. 15/2. 1934. D. Prior. 4/11. 1931.) KÖNIG.

Bernhard Dräger, Brasov, Rumänien, übert. von: **Gerhard Karl Emil Heinrich Stampe**, Lübeck, Deutschland, *Gasmaskeneinsatz* zum Reinigen der Atemluft von Gasen, Rauch u. Dämpfen, bestehend aus drei Filterschichten. Die vordere Schicht besteht aus Cellulose, Watte, Asbest, Filz oder Wolle, die als Rauchfiltermaterial dienen. Die mittlere Schicht besteht aus akt. Kohle oder ähnlichem Material u. die hintere Schicht am Einsatzgewinde besteht aus einem Material, das das Gas absorbiert u. zurückhält. Die einzelnen Schichten sind durch perforierte Zwischenwände getrennt. — Zeichnung. (**A. P. 1 963 874** vom 14/11. 1931, ausg. 19/6. 1934. D. Prior. 26/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

Otto Heinrich Dräger, Lübeck, *Herstellung von Atemfiltern mit einer aus losen Fasern bestehenden Nebelfilterschicht*, dad. gek., daß man wenigstens einen Teil der Innenfläche der Filterdose mit einer Schicht eines in der Wärme streichbaren, in der Kälte fest, aber nicht spröde werdenden Leimes überzieht, nach dem Erkalten der Klebstoffschicht die Filtermasse unter Pressen in die Filterdose einbringt, die Filterdose durch einen gelochten Deckel verschließt u. sie bis auf die Erweichungstemp. des Klebstoffes erwärmt u. dann abkühlen läßt. (**Schwz. P. 167 659** vom 1/2. 1933, ausg. 16/5. 1934. D. Prior. 1/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

Mac Andrews und Forbes Co., Camden, N. J., übert. von: **John B. Treichel**, Audubon, N. J., V. St. A., *Luft-Schaum-Feuerlöschmittel*, bestehend aus *Süßholzextrakt* u. einem Erdalkalioxyd als Schaumstabilisierungsmittel. Z. B. wird in eine Suspension, die 5 Teile eines Gemisches aus 40 Teilen CaO u. 60 Teilen Süßholzextrakt u. 95 Teile W. enthält, Luft geleitet u. das Gemisch von Luft u. Fl. wird durch eine Pumpe als Schaummasse auf den Brandherd gespritzt. (**A. P. 1 971 997** vom 22/7. 1932, ausg. 28/8. 1934.) M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

L. G. H. Sarsfield, *Sicherheitsmaßnahmen beim Arbeiten mit Röntgenanlagen, einschließlich biegsame Hochspannungskabel.* Die verschiedenen elektr. Gefahrenquellen bei Röntgenanlagen u. die Mittel zu ihrer Beseitigung werden eingehend diskutiert. (J. Instn. electr. Engr. **75**. 253—70. Sept. 1934.) SKALIKS.

A. Mutscheller, *Zusammengesetzte Röntgenstrahlenfilter.* Theoret. u. experimentelle Gründe werden für die klin. Anwendung von aus mehreren Schichten verschiedener Metalle bestehenden Filtern angeführt, die deutliche Vorzüge vor einfachen Kupferfiltern besitzen. Dabei müssen die Metalle in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahlen angeordnet werden, wobei das Metall mit der höchsten Ordnungszahl der Röntgen-

röhre am nächsten liegen muß. Es werden Filter aus Cu, Al u. Sn angegeben, die für Spannungen bis zu 200 kV empfohlen werden, während bei höheren Spannungen noch eine Schicht eines Metalls mit höherer Ordnungszahl als Sn (Ta oder W) hinzugenommen werden sollte. (Radiology **22**. 569—76. Mai 1934. New York.) H. Wolff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Elektrolytische Zelle* zur Durchführung von Prozessen, bei denen aus fein verteiltem Ausgangsstoff kathod. ein Prod. in zusammenhängender Form gewonnen wird. Die Kathoden befinden sich in einzelnen, in den gemeinsamen Anodenraum eingehängten Trögen, deren Wände als Diaphragmen ausgebildet sind. (**E. P. 416 495** vom 15/3. 1933, ausg. 11/10. 1934. D. Prior. 16/3. 1932.) Bräuninger.

Carbo-Keramik A.-G., Deutschland, *Elektrischer Heizwiderstand* für hohe Tempp. Gerade oder wendelförmige Heizstäbe aus C, eventuell mit Zusätzen von Al- oder Th-Oxyd werden in eine gebrannte, hermet. geschlossene Hülle eingesetzt. Diese besteht aus Oxyden von Be, Th, Al, Mg, Zr unter Zusatz eines Gels, z. B. eines Hydroxyds des Grundstoffs u. eines Klebemittels, wie Glucose. Die durch Verschlußstücke aus Pb, Gummi o. dgl. abgedichtete Hülle wird evakuiert, von einem inerten Gas, wie N oder He durchströmt oder mit diesem gefüllt. Die Füllung erfolgt z. B. dadurch, daß in die Hülle eine poröse Kapsel mit Al- oder Zr-Nitrit oder geglühte Kohle eingebracht wird, welche das Gas absorbiert hat. Bei Erhitzung wird das inerte Gas frei. Der Zwischenraum zwischen Heizstab u. Hülle kann mit hitzebeständigen Metalloxyden, z. B. von Be, Th, Al, Mg, Zr ausgefüllt werden. Die Oberfläche der Hülle wird zwecks besserer Wärmeabgabe aufgerauht, mit Rillen versehen oder mittels Oxyden von Cr, Co, Ti, U o. dgl. geschwärzt. (**F. P. 759 476** vom 18/7. 1933, ausg. 3/2. 1934. D. Priorr. 18/7. 1932, 21/1. u. 19/4. 1933.) H. Westphal.

Siemens & Halske A.-G., Berlin, *Herstellung elektrischer Heizkörper*. Heizleiter aus hochschm. Metallen, wie W, Mo oder deren Legierungen werden nach keram. Methoden mit einer Schutzhülle aus hochschm. Oxyden von Al, Be, Cr, Mn, Mg, Zr, Hf unter Vermeidung von Ton u. SiO_2 versehen. Sie werden z. B. nach Auftrag einer beim Sintern verschwindenden Schicht aus Wachs, Paraffin, Lack, Cellulose, Seide, Baumwolle o. dgl. in saugfähigen Formen durch Pressen oder Umgießen mit durch verd. Säure aktiviertem Schlicker umgeben u. im Brennofen bei über 1600° in inertem Gas gesintert. Die Heizkörper sind gasdicht, gut wärmeleitend u. elektr. isolierend u. sehr fest. (**F. P. 758 182** vom 10/7. 1933, ausg. 11/1. 1934. D. Prior. 15/7. 1932.) H. Westphal.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt, *Herstellung elektrischer Heizkörper*. Heizwiderstände werden in eine feuchte bas. Isoliermasse, z. B. aus MgO oder gesintertem $MgCO_3$, eingebettet, der 0,2—4% von V_2O_5, BaO, P_2O_5, SrO oder einer O-Verb. bzw. eines Metallsalzes von B zugesetzt sind. Außerdem können 0,2 bis 4% Kaolin zugefügt werden. Das Ganze wird einem Druck von ca. 10 at ausgesetzt u. bei ca. 300—500° getrocknet. Die Hülle isoliert gut, leitet die Wärme gut u. ist wenig hygroskop. (**E. P. 415 902** vom 20/10. 1933, ausg. 27/9. 1934. D. Priorr. 20/10. 1932 u. 2/6. 1933.) H. Westphal.

International General Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Elektrisches Isoliermaterial*. Asbest wird gereinigt, erhitzt u. entgast, dann im Vakuum mit einem nichthygroskop. Stoff, z. B. einem Lack (Nitrolack), einem KW-stoffgemisch oder einem synthet. Harz, imprägniert. Als synthet. Harze kommen in Betracht Glyptal-, Phenol- u. Anilinharze. — Die Durchschlagsfestigkeit des Isoliermaterials beträgt etwa 100 kV pro cm. (**E. P. 413 263** vom 7/10. 1932, ausg. 9/8. 1934.) Roeder.

Kurt Griebel, München, *Elektrischer Akkumulator*. Der Behälter ist durch Diaphragmen in drei Abteilungen getrennt: eine für die Anode mit n. Elektrolyten, zwei für je eine Kathode aus Erdalkali- oder Alkalimetall in verd. Elektrolyten. Beispiel: Anode aus $Mn(OH)_3$, Elektrolyt — NaOH + H_2O; Kathoden aus Na-Amalgam, Elektrolyt — NaOH + H_2O + Glycerin. Auf diese Weise ist es möglich, die gegen W. sehr empfindlichen Erdalkali- u. Alkalimetalle als Elektroden zu benutzen. Im Ruhezustand wirken die Diaphragmen als Abschluß gegen den Anodenraum,da sich geringe Mengen des Kathodenmetalls lösen u. als Salze in den Poren der Diaphragmen festsetzen. Beim Betrieb werden die Salze durch den Lsgs.-Druck gel. u. die Poren wieder frei. (**E. P. 414 824** vom 31/3. 1933, ausg. 6/9. 1934.) Roeder.

Drumm Battery Co. Ltd., England, *Alkalischer Akkumulator.* Diese Akkumulatoren verlieren nach etwa 8000 Entladungen an Wirksamkeit durch den Angriff des Elektrolyten auf die vernickelten Fe-Teile. Es werden daher die Träger u. Röhrchen der positiven Platten aus reinem Ni oder aus rostfreiem Stahl hergestellt, der auf beiden Seiten etwa 0,06 mm stark vernickelt ist. Zweckmäßig wird die Ni-Schicht in einer H_2-Atmosphäre bei erhöhter Temp. behandelt. Das vernickelte Fe kann auch verchromt u. dann nochmals vernickelt werden. (**F. P. 43 450** vom 8/5. 1933, ausg. 6/6. 1934. E. Prior. 18/5. 1932. **Zus. zu F. P. 702 190; C. 1934. I. 905.**) ROEDER.

Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner, übert. von: **Axel Uno Trägardh**, bzw. **Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner**, Stockholm, *Alkalischer Akkumulator vom Ni-Fe-Typ.* Die positive Elektrode enthält als akt. Material eine Mischung von Oxyden u./oder Hydroxyden von Ni u./oder Co mit Oxyden u./oder Hydroxyden von einem oder mehreren Metallen, die verschiedene Oxydationsstufen besitzen, wobei das höchste Oxyd ausgesprochen sauren Charakter besitzt, wie Au, Metalle der Pt-Gruppe, V, Nb, Ta, U, Cr, Mo, W, Sn, Ti, Pb, Tl, Mn. Auch Zusätze von leitendem Material, z. B. Graphit u./oder Metallteilchen, sowie ein porösmachender Stoff, z. B. ein KW-stoff können vorhanden sein. — Es wird eine kurze Rk.-Zeit beim Laden u. Entladen u. damit eine bessere Ausnutzung des akt. Materials erreicht, sowie eine größere Kapazität je Einheitsgewicht des akt. Materials. (**E. P. 414 286** vom 19/12. 1933, ausg. 23/8. 1934. **F. P. 765 818** vom 19/12. 1933, ausg. 16/6. 1934. Für beide: Schwed. Prior. 19/12. 1932.) ROEDER.

Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Aktives Material für alkalische Akkumulatoren.* Um die elektr. Leitfähigkeit des akt. Materials, welches Metalloxyde u./oder -hydroxyde (vgl. E. P. 414 286; vorst. Ref.) enthält, zu steigern, wird ihm ein leitender Stoff zugesetzt, der als Nd. aus kolloidalen Lsgg. von Graphit u./oder Metallen gewonnen ist. (**F. P. 765 819** vom 19/12. 1933, ausg. 16/6. 1934. Schwed. Prior. 20/12. 1932.) ROEDER.

Co. Generale d'Electricité, Paris, *Scheider für Akkumulatoren.* Der Scheider besteht aus zwei aufeinanderliegenden Teilen, von denen der eine aus porösem Stoff, wie Glaswolle, gesponnenem Quarz, SiO_2 u. ähnlichem, besteht u. als Diaphragma wirkt, während der andere, als Scheider wirkende, aus porösem Gummi, mit oder ohne Rippen, hergestellt ist. Die Herst. ist einfach. Es wird z. B. gesponnene Glaswolle durch Latex agglomeriert u. die Mischung in üblicher Weise vulkanisiert u. so der Latex in porösen Gummi verwandelt. (**E. P. 412 625** vom 2/1. 1933, ausg. 26/7. 1934. D. Prior. 2/1. 1932.) ROEDER.

E. Habann, Berlin, *Negativer Widerstand.* Er besteht aus zwei mit einander in losem Kontakt befindlichen Elektroden, von denen die eine aus PbS u. der 0,5—0,025-, vorzugsweise 0,125-fachen Menge (in Mol gerechnet) eines Sulfids, wie Cu-, Ag-, Bi-, Cd-, Zn-, Hg-Sulfid, As_2S_3 bzw. eines Sulfürs, wie Cu-Sulfür, besteht. An die Stelle des Pb-Sulfids bzw. der anderen genannten Sulfide können leitende Metalloxyde treten. (**Schwed. P. 79 435** vom 14/8. 1930, ausg. 30/1. 1934. D. Prior. 15/8., 23/11. 1929, 3/4. u. 10/7. 1930.) DREWS.

Dubilier Condenser Co., Ltd., London, übert. von: **Harry William Houck**, Rahway, N. J., und **Clifford Herbert Marcus**, New York, N. Y., V. St. A., *Elektrolytischer Kondensator.* Um zu vermeiden, daß der Elektrolyt durch Elektrolyse u. Verdunstung an Viscosität zunimmt, wird ihm ein oxydierendes Agens beigemischt. Wird nämlich der Kondensator an eine Gleichspannung gelegt, so wandert der an der Kathode freiwerdende H_2 aus dem Elektrolyten heraus. Wird dem Elektrolyten nun, mit dem z. B. eine zwischen den Elektroden liegende Faserstoffschicht getränkt ist, MnO_2 in fein verteiltem Zustande zugegeben, so wird mit dem freien H_2 die Rk. $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$ gebildet. Es wird also der Elektrolyt wieder mit der Menge W. angereichert, die er durch Elektrolyse verloren hatte. (**E. P. 405 151** vom 3/5. 1933, ausg. 22/2. 1934. A. Prior. 5/5. 1932.) ROEDER.

Heinz Theodor Meyer, Berlin-Spandau, *Verfahren zur unmittelbaren und objektiven Bestimmung der durch den Begriff der Halbwertschicht definierten Härte von Röntgenstrahlen auf optischem Wege.* Ein ausgeblendetes Röntgenstrahlenbündel fällt auf einen gegen den einfallenden Strahl geneigten Fluorescenzschirm u. erzeugt dort ein fluorescierendes Bild der Blende. Deckt man die eine Hälfte des Röntgenstrahlenbündels durch ein Meßfilter ab, so wird die Fluorescenzhelligkeit des Leuchtfeldes auf der gefilterten Seite, je nach der Härte der verwendeten Strahlung, verschieden stark geschwächt. — Man verwendet für harte Strahlen Cu-Filter, für weichere Strahlen Al-Filter, für Grenz-

strahlen solche aus Cellophan oder Graphit. — Hierzu vgl. C. **1931**. II. 3520 (Strauss u. Meyer). (D. R. P. **600 990** Kl. 21g vom 10/5. 1931, ausg. 4/8. 1934. Oe. Prior. 11/4. 1931.) Altpeter.

IV. Wasser. Abwasser.

A. Režek und **T. Pinter**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Mineralwässer von Rogaska Slatina (Rohitsch-Sauerbrunn, Jugoslawien). II. Katalytische Wirkung.* (I. vgl. C. **1932**. II. 2700.) Die Mineralwässer gaben die Benzidinrk. Die katalyt. Wrkg. der Wässer wird der Aktivität des Ferro- u. Manganoions zugeschrieben. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie **1**. Nr. 4. 37—51. [Orig.: jugoslow., Ausz.: dtsch.]) Schönfeld.

F. Rappaport, *Eine Apparatur zur Herstellung von doppelt destilliertem Wasser.* Beschreibung eines einfachen aus zwei ineinanderpassenden Dest.-Gefäßen bestehenden App. für eine tägliche Erzeugung von 6—8 l W. von $\varkappa = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$. (Mikrochemie **15**. (N. F. 9.) 302—04. 1934. Wien, Univ.) Manz.

M. J. Martin, *Eine moderne Wasserreinigungsanlage. Vollständige Beschreibung der Anlage in Maryborough, Queensland.* Flußwasser wird in einer einschließlich der Filterspülung völlig automatisierten Anlage belüftet, gechlort, geflockt, geklärt, gefiltert, entsäuert u. nochmals gechlort. (Commonwealth Engr. **22**. 37—42. 1934.) Manz.

—, *Neue Wege zur Wasserreinigung.* Hinweis auf die Verwendung von Aktivkohle in Groß- u. Kleinfiltern. (Brennerei-Ztg. **51**. 171—72. 1934.) Manz.

Carl Leipold, *Mechanische Bewegung und Bildung der Alaunflockung.* Nach Verss. mit Becherrührwerk wird die Flockung des Michiganseewassers mit 17,1 g Aluminiumsulfat je cbm bei 30 Minuten Mischdauer durch zu hohe Rührgeschwindigkeit über 0,55 m je Sekunde, nicht aber durch niederige W.-Temp. von 2,2° gehemmt. Die Mischdauer, die unter sonst gleichen Verhältnissen durch die Oberfläche der Rührarme im Vergleich zum Inhalt des Mischgefäßes u. die Drehzahl bestimmt wird, soll mindestens 25 Min. bei 0,15 m je Sekunde u. Rührarmen von halber Länge betragen; die Eintauchtiefe ist ohne Einfluß. Die Ergebnisse des Kleinvers. entsprechen bei verhältnisgleicher Ausführung der App. den Betriebsergebnissen. (J. Amer. Water Works Ass. **26**. 1070—84. 1934. Winnetka, Ill.) Manz.

H. W. Streeter, *Entwicklung der Normen für die Reinheit von Flüssen und Seen.* Überblick über die hygien. Forderungen hinsichtlich Reinhaltung von Gewässern mit Rücksicht auf Trinkwasserversorgung, Seetierzucht u. Badezwecke. (Sewage Works J. **6**. 721—33. 1934. Cincinnati, Ohio, U. S. Public Health Service.) Manz.

J. H. Brendlen, *Die heutige Bedeutung der Chemikalien bei der Abwasserreinigung.* Überblick über die Vorteile der chem. Abwasserreinigung gegenüber den biol. Methoden. (Sewage Works J. **6**. 920—27. 1934. Bound Brook, N. J. The Calco Chemical Company.) Manz.

—, *Das Henry-Verfahren der Klärung von Schmutzwasser.* Inhaltsgleich mit der C. **1934**. II. 301 ref. Arbeit von Henry. (Engineering **138**. 213—15. 293—95. 1934.) Manz.

Willem Rudolfs und **I. O. Lacy**, *Absetzen und Binden des aktivierten Schlammes.* Die Absetzgeschwindigkeit steigt mit der Belüftungstemp. u. der Größe der Oberfläche des Beckens, fällt mit der Klärtemp., der Konz. des Abwassers an festen Stoffen, der Tiefe des Beckens u. dem Alter des Schlammes; nach längerem Belüften nimmt das Schlammvol. ab; Mischungen von Klärschlamm u. aktiviertem Schlamm setzen rascher ab. (Sewage Works J. **6**. 647—75. 1934. New Brunswick, N. J. Div. Water and Sewage Research.) Manz.

F. E. De Martini, *Schleimwachstum in Abwasserkanälen.* Nach den im einzelnen erörterten Erfahrungen in Californien tritt störende Entw. von Sphaerotilus häufiger in Vorflutern als in Kläranlagen, bei weichem, k. annähernd neutralem, O- u. organ. Stoffe enthaltendem W. ein. (Sewage Works J. **6**. 950—55. 1934. Berkeley, California State Department of Public Health.) Manz.

Emery J. Theriault und **Paul D. Mc Namee**, *Experimentelle Studien über die natürliche Reinigung von verschmutzten Wässern. Nitrifizierung in Abwassermischungen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1934**. II. 2724 ref. Arbeit. (Publ. Health Rep. **49**. 1169—75. 1934. Cincinnati, Ohio, U. S. Public Health Service.) Manz.

H. Heukelekian, *Wirkung der Belüftung auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Belebtschlammischungen.* Nach Kleinvers. tritt bei Belüftung von Belebtschlamm mit Abwasser eine nur geringe Abnahme, bzw. infolge der Aufnahme kolloider Stoffe aus dem Abwasser anfänglich sogar eine Zunahme der Schwebestoffe ein unter gleich-

zeitiger Abnahme des Aschengeh. zufolge des Klärschlamms, die allmählich wieder ausgeglichen wird. Die Abnahme der O-Zehrung nach kurzer Belüftung ist in einem bestimmten Bereich von der Menge des aktivierten Schlammes abhängig; nach 48 Stdn. ist die Abnahme bei Abwasser allein größer als mit Zumischung von Belebtschlamm. (Sewage Works J. **6**. 897—907. 1934. New Brunswick, N. J. Dept. Water and Sewage Research.) Manz.

H. K. Benson und **A. M. Partansky**, *Geschwindigkeit und Umfang der anaerobischen Zersetzung von Sulfitablauge durch die Bakterien des Seewasserschlammes.* Gegenstand der Unters. waren die Veränderungen, die *Sulfitablauge* beim Ablassen in *Seewasser* erfährt, u. das Studium der unter dem Einfluß von Mikroorganismen entstehenden Zers.-Prodd. Benutzt wurde eine techn., unverd. Abblaslauge mit 11 g Festsubstanz im l, 4,78 g Ca/l, 7,31 g freier u. 15,3 g gebundener SO_2/l. Der $KMnO_4$-Verbrauch ergab 113,4 mg O/ccm Lauge. Der Schlamm wurde bei Ebbe dem Meer entnommen; er hatte 38,5% W. u., in der Trockensubstanz, 21% Carbonate, 35% Sand u. 0,3% organ. Substanz. Die Lauge wurde so verd., daß die Fl. 1,36, 5,30, 16,4 u. 26,4% Stammlauge enthielt. Als Tempp. für die Gärungsverss. wurden gewählt: 9° = der durchschnittlichen W.-Temp., 21° = der Temp. des W. am Strand im Sommer, u. 36° als höchste vom Schlamm am Ufer erreichte Hochsommertemp. Die Verss. ergaben, daß die Gärung in 310 Tagen bei 36° vollkommen, bei 21° prakt. vollkommen, bei 9° noch unvollendet ist. Zeit u. Temp. beeinflußten das Tempo, nicht aber den Endeffekt der Zers. Die *Zucker* wurden zu wenigstens 85% abgebaut, die dabei entstehende CO_2 überstieg mit 25% etwas die für Zucker berechnete Menge. An Red.-Prodd. wurden H_2S u. CH_4 festgestellt. Der O-Verbrauch sank nach 310 Tagen bei 21 u. 36° auf 50%, bei 9° auf 70% des ursprünglichen. Die Restlauge hatte nur schwachen Geruch u., nach Belüftung, keinen O-Verbrauch mehr. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **20**. 542—51. Okt. 1934.) Friedemann.

Earle L. Waterman, Elements of water supply engineering. New York: Wiley 1934. (302 S.) 8°. 3.50.

V. Anorganische Industrie.

A. Sander, *Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff.* III. Fortsetzung zu C. **1934**. I. 585. (Z. kompr. flüss. Gase **30**. 93—95. 1933/1934.) Schönfeld.

Bruno Waeser, *Grädigkeitsbezeichnungen oder Prozentangaben für Schwefelsäure.* Auf Grund einer Darst. des gegenwärtigen Standes der Nomenklatur u. der Ergebnisse einer Umfrage bei H_2SO_4-Herstellern, Konstruktionsfirmen u. Handel entwickelt Vf. Vorschläge für die Bezeichnung der H_2SO_4-Konzz.: bis 60° Bé sollen Grädigkeiten, bei höheren Konzz. Prozentzahlen H_2SO_4 maßgebend sein; konz. H_2SO_4 enthält mindestens 95,6% H_2SO_4, Monohydrat = 100% H_2SO_4, rauchende Schwefelsäure (Oleum) wird nach Geh. an freiem SO_3 bezeichnet. (Chemiker-Ztg. **58**. 751—53. 15/9. 1934.) R. K. Müller.

C. T. Weiler, *Ausbesserung der Futter in Schwefelsäuretanks.* Überzug aus säurefestem Zement „Penchlor"; Ausbesserung mit Weichgummi u. mit Asbest-Natriumsilicat. (Chem. metallurg. Engng. **41**. 489. 1934.) Scheifele.

W. P. Iljinski, **A. I. Tschertok** und **S. L. Rachmilewitsch**, *Gewinnung von Bromiden durch Einwirkung von Brom auf Alkalien in Gegenwart von Formiaten.* Nach einer ausführlichen Besprechung der verschiedenen Methoden der Bromidgewinnung wird eine Formiatmethode beschrieben. Sie besteht in der Einw. von Br_2 auf eine äquivalente Mengen von Alkali u. Formiat enthaltende Lsg. Die Rk. verläuft in zwei Phasen:

$$1.\ 6\,NaOH + 3\,Br_2 = 5\,NaBr + NaBrO_3 + 3\,H_2O \text{ u.}$$

$$2.\ 6\,HCOONa + NaBrO_3 + 3\,Br_2 = 7\,NaBr + 3\,H_2O + 6\,CO_2\,.$$

Die Rk. verläuft bei Tempp. von etwa 90° u. benötigt keine zusätzliche Erhitzung. Bei geringem Formiatüberschuß bilden sich nicht die geringsten Spuren von Bromaten. Das Formiat wird techn. am besten durch Einleiten von Generatorgas in Alkalilauge gewonnen. (Kali [russ.: Kalii] **3**. Nr. 4. 29—36. 1934.) Klever.

—, *S. A. Ammoniaque Synthétique et Dérivés. Beschreibung der Willebroeck-Werke.* Bericht über die Arbeitsweise der nach dem Fauser-Verf. arbeitenden belg. Fabrik. (Iron Coal Trades Rev. **129**. 382—83. 14/9. 1934.) R. K. Müller.

V. Ipatieff, V. Schischkin und **S. Jurieff**, *Die Elektrolyse des Wassers unter hohem Druck.* 1. Mitt. Vff. führen Unterss. über die Elektrolyse des W. unter hohem Druck aus, um eindeutigen Aufschluß über die Wirtschaftlichkeit u. Zweckmäßigkeit der Druckelektrolyse des W. zu gewinnen. Apparatur u. Meßmethode sind genau beschrieben. Es wird bis zu Drucken von 200 at untersucht. Die Polarisation der Elektroden wird dabei nicht im Sinne der von der thermodynam. Formel für die EK. der Gaskette geforderten Richtung geändert. Die Polarisation sinkt an Ni- oder Fe-Elektroden um mehrere Hundertstel Volt. Diese Änderung wird größtenteils auf Änderungen des Übergangswiderstandes zurückgeführt. Die prakt. wichtige Abnahme der Klemmspannung bei Druckerhöhung wird durch die Abnahme des Ohmschen Widerstandes des Elektrolyten verursacht, sie ist um so größer, je mehr die Lsg. mit Gasblasen erfüllt ist u. je niedriger die Konz. des Elektrolyten ist. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 713—24. Okt. 1934. Leningrad, Staatl. Forschungsinst. f. Hochdruck.) Gaede.

V. Schischkin und **I. Dubkof**, *Über die theoretische Begründung der experimentellen Abhängigkeit der Badspannung vom Druck bei der Wasserelektrolyse.* 2. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Abhängigkeit des Spannungsabfalls vom Druck in einem Asbest-Zementdiaphragma verläuft derart, daß bei niederen Drucken die Klemmspannung bei Drucksteigerung sehr stark sinkt, bei Drucken oberhalb 40—50 at dagegen nur noch wenig. Es wird rechner. gezeigt, daß diese Abhängigkeit auf den Einfluß des Druckes auf das Vol. der Gasblasen in der Fl. u. in den Poren des Diaphragmas zurückgeführt werden kann. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 724—28. Okt. 1934. Leningrad, Staatl. Forschungsinst. f. Hochdruck.) Gaede.

I. J. Baschilow, *Über die Bearbeitung von uranhaltigen Lösungen mit metallischem Eisen.* Die Laboratoriumsunters. des „scrap-Verf." zur Abscheidung von Cu u. U (als Uranoxydhydrat) aus den Cu-, U- u. V-haltigen Lsgg. bei der Bearbeitung von Ra-haltigen Tjujamujunerzen durch Einw. von Fe-Spänen zeigte, daß bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln eine fast vollständige Trennung der 3 Elemente auch techn. möglich sein muß. Dazu wird empfohlen, die Cu-Abscheidung bei Tempp. von nicht über 40 bis 50° bei einem Säuregrad der Lsg. von etwa 0,5-n. oder bei einem Geh. von 15—18 g freie HCl (Gas) durchzuführen. Danach kann die U-Abscheidung bei 90—100° u. bei einer Acidität von 2—4 g freie HCl erfolgen. Die Fe-Späne müssen sehr rein sein, u. es dürfen nicht die gleichen Späne für beide Abscheidungen verwendet werden. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] **3**. Nr. 2. 25—33. März/April 1934.) Klever.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Schwefel.* H_2S wird zu $^1/_3$ mit Luft zu SO_2 verbrannt, das SO_2-Gas bis auf etwa 200—300° abgekühlt u. mit dem Rest des H_2S ($^2/_3$ des Ausgangsgases) vermischt in eine mit Bauxit, Al_2O_3, Al_2O_3-Zement oder Al_2O_3, auf dem Schwermetalle niedergeschlagen sind, gefüllte Kontaktkammer geleitet. Der gebildete S wird in einer Kondensationskammer abgeschieden, das Restgas gegebenenfalls nochmals durch eine Kontaktkammer geleitet, dann durch eine Entstaubungskammer oder durch akt. Kohle, um die letzten S-Reste zu gewinnen, geführt. Diese stufenweise Umsetzung geht nach den Gleichungen vor sich: $2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O$ u. $SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$. (**E. P. 416 852** vom 18/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) Holzamer.

Guggenheim Brothers, New York, N. Y., übert. von: **George H. Gleason**, Montclair, N. J., und **Alfred C. Loonam**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Schwefelgewinnung.* SO_2-haltige Gase (bis etwa 10% SO_2) werden mit Lsgg. von $(NH_4)_2SO_3$ (etwa 100 bis 200 g/l) u. NH_4HSO_3 (etwa 700—800 g/l bei 25°) gewaschen. Aus der Waschfl., die einen Kp. von etwa 113—114° hat, wird das SO_2 ausgetrieben u. getrocknet. Das SO_2-Gas wird dann mit Luft im Verhältnis 3 : 2 gemischt u. nach Hindurchleiten durch Wärmeaustauscher (Vorwärmung durch die h. Abgase) in einen mit Kohle beschickten auf etwa 850° erhitzten Ofen geleitet. Die S in Dampfform enthaltenden Abgase werden dann durch einen mit Füllkörpern ausgesetzten, mit fl. S beschickten Turm geschickt, um Verunreinigungen, wie Teerbestandteile, Staub usw., abzuscheiden (der als Waschfl. verwendete fl. S kann auch zerstäubt werden). Die in den Wascher einströmenden, etwa 350—450° h. Gase sollen mit etwa 250—350° den App. verlassen, damit sich keine Anteile des in den zu reinigenden Gasen enthaltenen S niederschlagen. Um nun diesen reinen S zu kondensieren, werden diese durch mittels sd. C_6H_5Cl oder unter Druck sd. W. auf etwa 114—150° gekühlte Kondensationsapp. geleitet. Die Gase durchströmen hierbei mehrmals die bei diesen Tempp. dünnfl. gebildete S-Schicht, so daß über 94%

des S-Geh. der Gase niedergeschlagen werden. Das verdampfende Kühlmittel wird als Wärmequelle für die Austreibung des absorbierten SO_2 verwendet. (**A. PP. 1 972 883, 1 972 884** u. **1 972 885** vom 31/3. 1932, ausg. 11/9. 1934.) Holzamer.

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **William L. Spalding**, Westfield, N. I., V. St. A., *Schwefeltrioxyd.* Um bei der Oxydation von SO_2 mit Luft eine gute Kühlung u. Durchmischung der Gase zu erreichen, wird die Luft in die einzelnen Kontakträume, deren Durchmesser ein Mehrfaches der Höhe beträgt, tangential eingeblasen (**A. P. 1 970 923** vom 7/7. 1931, ausg. 21/8. 1934.) Bräuninger.

Colin W. Whittacker und **Frank O. Lundstrom**, Washington, V. St. A., *Alkalinitrate.* Bei der Rk. zwischen festem Alkalichlorid u. NO_2 zwecks Herst. von Alkalinitrat muß W. zugegen sein. Trockenes KCl setzt sich bei Einw. trockenen NO_2 in 24 Stdn. nur zu 1,7% in KNO_3 um. KCl, das 2,4% W. enthält, dagegen geht unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb 3 Stdn. zu 93% in KNO_3 über. (**A. P. 1 965 400** vom 27/2. 1932, ausg. 3/7. 1934.) Bräuninger.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Paul Seelhorst** und **Ludwig Pellens**, Berlin-Baumschulenweg), *Gewinnung von Boraxlösungen.* Durch Auslaugung von Rohkernit u. Abtrennung der Verunreinigungen nach vorangegangener Erhitzung auf erhöhte Tempp., dad. gek., 1. daß der Rohkernit auf Tempp. von annähernd 400° erhitzt wird, — 2. daß schwach vorcalcinierter Rohkernit verwendet wird. Beispiel: 5 kg kaliforn. Rohkernit mit 28% W.-l. B_2O_3 wird auf 400° erhitzt, wobei eine starke Vol.-Vergrößerung eintritt. Der Geh. des calcinierten Kernits an W.-l. B_2O_3 beträgt 43%. Nach Lsg. in W. von 80—100° zu einer Lauge von D. 1,135 kann ohne Schwierigkeiten filtriert u. der krystallisierte Borax in Griesform durch Ausrühren erhalten werden. Die Schwierigkeiten beim Filtrieren des tonhaltigen Rückstandes werden durch das Glühen von annähernd 400° herabgemindert u. die färbenden Verbb. gleichfalls zerstört. (**D. R. P. 603 233** Kl. 12 i vom 28/8. 1930, ausg. 25/9. 1934.) Nitze.

Kohler & Chase, übert. von: **Alfred M. Thomsen**, San Francisco, Cal., V. St. A., *Hydroxyde durch Fällung von Metallsalzlösungen mittels Calciumhydroxyds.* Die Fällung erfolgt stufenweise im Gegenstrom unter Eindicken u. Naßvermahlen der die gefällten Hydroxyde enthaltenden Suspension. (**A. P. 1 965 268** vom 25/11. 1929, ausg. 3/7. 1934.) Bräuninger.

Philip Carey Manufacturing Co., übert. von: **Harold W. Greider**, Plymouth Meeting, Pa., V. St. A., *Magnesiumhydroxyd.* Verd. Lsgg. von bas. $MgCO_3$ werden mit Alkalihydroxyden, z. B. NaOH, behandelt, wodurch $Mg(OH)_2$ ausfällt, das besonders gut als hitzebeständiges Isoliermaterial verwendet werden kann. Vgl. auch A. P. 1 864 063; C. **1932**. II. 1342. (**A. P. 1 971 909** vom 7/4. 1930, ausg. 28/8. 1934.) Holz.

Bozel-Malétra Soc. Industrielle de Produits Chimiques, Paris, übert. von: **Jules Emile Demant**, Cuise-Lamotte, Frankreich, *Chromoxyd.* Fe-Cr mit 50 bis 60% Cr u. 8—10% C wird in einem zweiteiligen Muffel- oder Pyritofen unter Rühren u. Durchleiten eines starken vorerhitzten Luftstromes auf etwa 1000—1200° erhitzt. Die Oxydation ist nach 12—15 Stdn. beendet. Die Rk.-M. wird dann in reduzierender Atmosphäre zur Red. des Fe_2O_3 erhitzt u. das Fe mit Säuren herausgel., oder das Fe_2O_3 unmittelbar von dem säureunl. Cr_2O_3 durch Auflösen getrennt. (**A. P. 1 968 599** vom 13/6. 1930, ausg. 31/7. 1934. E. Prior. 22/5. 1930.) Holzamer.

Willy Glaser, Tschechoslowakei, *Herstellung von Eisenoxyden,.* Aus $Fe_2(SO_4)_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ oder den entsprechenden Na- oder K-Salzen werden Doppelverbb. hergestellt u. diese zers. 1000 kg Eisensulfat werden getrocknet u. mit Hilfe von Luft oder Hypochloriten oder Chloraten oxydiert. Das Prod. wird mit 2000 l einer 5%ig. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ bis zum Kochen erhitzt. Es bildet sich die Doppelverb. $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3$. Durch Erhitzen auf 200° wird die Verb. zers. u. es entsteht ein rotes Eisenoxyd, das gewaschen u. getrocknet wird. (**F. P. 761 694** vom 5/10. 1933, ausg. 24/3. 1934. Tschechoslow. Prior. 12/12. 1932.) Horn.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

P. Rosin und **E. Rammler**, *Gesetze des Mahlgutes.* (Vgl. C. **1934**. II. 581.) Für die Gewichtscharakteristik des Mahlgutes wird ein Gesetz der Kornzus. aufgestellt: $R = 100\,e^{-b\,x^n}$, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen, x die Korngröße in μ, R den Rückstand in %, d. h. den Anteil des Mahlgutes, dessen Korngröße größer als x ist, u. b u. n Konstanten bedeuten. Das Gesetz erwies sich für einen weiten Bereich von Stoffen u. für Kornfeinheiten unter 1 mm als brauchbar. Nur bei Eisenglanz war es

nur bei feinster Vermahlung gültig u. bei Ziegelsteinmehl überhaupt nicht befriedigend brauchbar. Angabe von Tabellen u. Kennlinien. (Ber. dtsch. keram. Ges. **15**. 399—416. Aug. 1934. Berlin u. Dresden.) Schusterius.

—, *Das Emaillieren gußeiserner Apparate und Behälter für die chemische Industrie.* Die Emaillierung von gußeisernen Geräten mit gewöhnlichem u. säurefestem Email wird ausführlich beschrieben. Es werden Sätze für die Emaillen u. die richtige Zus. des Eisens mitgeteilt. (Glashütte **64**. 759—62. 12/11. 1934.) Löffler.

H. J. Karmaus, *Emails für gußeiserne Geschirre und Kessel.* Mitteilung einer größeren Auswahl von Emailversätzen für Potterie u. Diskussion der Anforderungen, die an sie gestellt werden müssen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **67**. 688—91. 8/11. 1934.) Löffler.

A. Dietzel und **K. Meures**, *Die Ausdehnungsverhältnisse bei Eisenblechemails.* Das Ausdehnungsverh. des Grundemails wird durch die Auflsg. von Eisenoxyden grundlegend verändert (erhöht) u. zwar um so stärker, je mehr das Fe zweiwertig ist. Da sich das Fe in den an das Metall grenzenden Schichten anreichert, können in der Grundschicht so hohe Spannungen auftreten, daß diese zerreißt (Ausspritzen des Grundes). Im richtig aufgebauten Email muß die Ausdehnung von Fe zum Deckemail stetig abnehmen, was eben durch das In-Lösung-Gehen der Eisenoxyde bewirkt wird. Es wird vorgeschlagen, in der Praxis statt mit den Ausdehnungskoeff. mit Ausdehnungszahlen zu rechnen. (Glashütte **64**. 37—38. 50—51. 1934.) Löffler.

A. Dietzel, *Das Haften von Eisenblechemails.* Zusammenfassender Bericht über die in der letzten Zeit von Dietzel, Meures u. Zschimmer veröffentlichten Arbeiten (vgl. C. **1934**. I. 437. 1096. II. 1355 u. vorst. Ref.). (Glashütte **64**. 546—48. 13/8. 1934.) Löffler.

Albert Granger, *Über die Selen- und Cadmiumfarben beim keramischen Dekor.* (Vgl. C. **1934**. II. 3160.) Übersicht über die Entw. u. heutige Anwendung der genannten Farben. Diskussion. (Céramique **37**. 233—35. Okt. 1934. Paris, Conservatoire des Arts et Métiers.) Schusterius.

Woldemar Weyl, *Zur Chemie gefärbter Glasuren.* (Vgl. C. **1933**. I. 3613.) Die Farbe einer Glasur hängt ab von der Art u. Menge des Farbkörpers, der Ofenatmosphäre, der Einbrenntemp. u. der chem. Zus. des Grundglases. Rein physikal. ist der Unterschied der Brechungsindices zwischen eingebettetem Farbkörper u. dem Grundglas maßgebend für die Leuchtkraft einer Farbe. Bei großem Unterschied erhöht sich der Weißgeh. auf Kosten des Buntgeh. u. die Farbe wird weniger leuchtkräftig. Ferner werden die einzelnen Faktoren behandelt, die das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen ein u. desselben Farbstoffes beeinflussen können, also die Ofenatmosphäre, Temp. u. die Alkalität des Grundglases. (Ber. dtsch. keram. Ges. **15**. 369—74. Juli 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforsch.) Schius.

I. I. Kitaigorodski, *Theorie und Praxis der Herstellung von Selenrubinglas.* Während eine Rotfärbung von Glasschmelzen durch Zusatz eines Gemisches von Se + CdS zum Gemenge nur unsichere Resultate ergibt, hat Vf. gefunden, daß mit einer bei 600° u. höher hergestellten Fritte von Se + CdS eine Färbung leichter u. zuverlässiger zu erzielen ist. Mit dem Se-CdS-*Gemisch* erhaltene rote Gläser variieren in ihrer Färbung stark in Abhängigkeit von Schmelztemp. u. Ofenatmosphäre. Die erzielte Rotfärbung ist auch weiter abhängig von der Temp. der Nachbearbeitung u. kann bei stärkerer therm. Beanspruchung in Orange u. Gelb umschlagen. Dagegen sind Gläser, die mit der CdS-Se-*Fritte* hergestellt sind, stabil in ihrer Färbung u. unempfindlich gegen weitere therm. Behandlung. Vf. nimmt an, daß die unstabilen Gläser durch koll. elementares Sr, die stabilen dagegen durch CdS, CdSe u. Se gefärbt sind. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. Nr. 5. 5—9.) Röll.

I. P. Romankewitsch und **R. B. Angenitzkaja**, *Herstellung von Kapselmassen nach der Schlickermethode.* Gegenüber der in den russ. Fabriken üblichen Methode der Herst. von Kapselmassen auf trockenem Wege oder durch Einweichen der Komponenten mit wenig W. empfehlen Vff. die Mischung der Komponenten in dem mit verflüssigenden Zusätzen behandelten Ton u. Koagulation des Gemisches vor der weiteren Verarbeitung. Als Verflüssigungsmittel haben sich Na_2SiO_3, Na_2CO_3 u. NaOH nicht bewährt, da sie große W.-Zusätze erfordern. Dagegen war ein Extrakt von *Huminsäuren* (aus Braunkohle mittels NaOH) gut brauchbar. Statt dieses Extraktes kann auch die gemahlene *Braunkohle* direkt mit der entsprechenden Menge NaOH dem Ton zugesetzt werden. Die Koagulation nach dem Mischen erfolgt nicht durch Säuren, die die Hände der Arbeiter angreifen, sondern durch Adsorbentien, z. B. Gips, Schamottemehl oder

Tripel. Die so hergestellten Kapselmassen sind wesentlich homogener als nach anderen Methoden, die Kapseln haben bedeutend größere Lebensdauer. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. Nr. 5. 10—13. Mai.) Röll.

F. A. Senkowitsch, *Der Einfluß verschiedener technologischer Behandlung auf die physikalischen Eigenschaften von Kapselmassen.* Aus dem gleichen Rohstoffansatz (Latuaja-Ton 22,5%, Tschassow-Jar-Ton 22,5%, Schamotte 55%) wurden Kapselmassen teils nach dem trockenen Verf. (Mischen der trockenen Komponenten u. Anfeuchten im Tonschneider) teils nach der Schlickermethode mit u. ohne Zusatz von Verflüssigungsmitteln hergestellt. Die MM. nach dem trockenen Verf. wurden z. T. noch im Kollergang bearbeitet. Von den fertigen MM. wurden Probekörper hergestellt u. auf mechan. Widerstandsfähigkeit in trockenem u. gebranntem Zustand, Temp.-Wechselbeständigkeit, Brennschwindung, Porosität untersucht. Es zeigte sich, daß die nach der Schlickermethode hergestellten MM. bessere therm. Widerstandsfähigkeit besaßen, dagegen an mechan. Festigkeit den auf trockenem Wege hergestellten MM. beträchtlich nachstanden. Die im Kollergang bearbeiteten MM. haben die höchste mechan. aber niedrigste therm. Widerstandsfähigkeit. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. Nr. 5. 13—16. Mai.) Röll.

Bernard Long, *Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Glasphase in verglasten keramischen Massen.* Für das Studium der Wärmeausdehnung wurden Probekörper aus Zirkon (Madagaskar)-Glas- u. Sillimanit (gebranntem Cyanit)-Glasmischungen hergestellt. Eine Vorprobe des verwendeten Glases allein auf Entglasungserscheinungen fiel negativ aus. Das Glas hatte die Zus.: 69,5 SiO_2, 3,80 B_2O_3, 7,00 Al_2O_3 + Fe_2O_3, 5,00 CaO, 14,25 Na_2O u. 0,20 K_2O. Die Körnung der Gemenge lag zwischen dem 40. u. 80. Sieb u. bei der zweiten Reihe zwischen 100. u. 200. Sieb. Je nach dem Glasgeh. wurde der Probekörper bei Tempp. von 650—800° 1 Stde. vorgebrannt u. gut gekühlt. Die zahlreichen Ausdehnungskurven zeigen eine Verlagerung des Transformationspunktes von 570° des reinen Glases auf etwa 15° höher, wenn der Sillimanitgeh. auf 70% angestiegen war. Die feiner gekörnten Gemenge hatten einen höheren Koeff., desgleichen auch die Probekörper mit hohem Glasgeh. Diese Eigg. waren bei den Zirkon-Glasgemengen etwas mehr betont, da die Ausdehnungskoeff. der einzelnen Komponenten in diesem Falle stärker differieren. Bei den drei grobkörnigen Gemengen (Zirkon: 36, 57 u. 75%) wurde der Transformationspunkt ungeändert bei 570° gefunden. Nur das feinkörnige Gemenge (75% Zirkon) zeigte eine schwache Verschiebung. Zwei Kurven von abgeschreckten Massen werden angegeben. Viscositätsmessungen am Pellin-Dilatometer ergaben ein Ansteigen der Viscosität mit dem Geh. der krystallisierten Komponente u. der Kornfeinheit. (Céramique **37**. 227—32. Okt. 1934. Lab. des Glaceries de la Société de Saint-Gobain.) Schusterius.

Karl Rancke, *Zur Verwertung keramischer Abfallmassen.* Vf. regt an, die Abfälle bei der Herst. von Gußgeschirr zu Trommelfuttersteinen in entsprechend abgeänderten Versätzen zu verarbeiten. Weiterhin können sie auch als Zusatz zu Kapselmassen gebraucht werden. Ein größeres Verwertungsgebiet kann aber für diese Abfälle als Füllstoffe für Sorel-Zemente gefunden werden. Vorschläge für einige Versätze werden gemacht. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **42**. 437—38. 30/8. 1934.) Schusterius.

R. L. Clare, *Über den Einfluß der Entlüftung auf die Brenneigenschaften von Terrakottamassen.* Nach Erwähnung der bekannten Eig.-Verbesserung durch Entlüftung wird kurz berichtet, daß auch bei schamottierten Massen nach Entlüftung eine Steigerung der Trocken- u. Scherbenfestigkeit um 4—5%, geringere Deformation u. Absorption u. keine Änderung der Gesamtschwindung gefunden wurde. (Bull. Amer. ceram. Soc. **13**. 223—24. Sept. 1934. Woodbridge, N. J., Federal Seaboard Terra Cotta Corp.) Schusterius.

Olaf Andersen, *Magnesiasteine in basischen offenen Herdstahlöfen.* An Hand von Mikrophotographien u. chem. Analysen von Proben aus Ofensohle u. den Wänden wird die fortschreitende Eisenverschlackung der MgO-Steine u. die Bldg. weiterer CaO-FeO-SiO_2-Mineralien während verschiedener Abschnitte einer Ofenkampagne erörtert. Geringe Porosität u. oxydierende Atmosphäre erhöhen die Lebensdauer der Ofenziegel. (J. Amer. ceram. Soc. **17**. 221—35. Aug. 1934. Kearny, N. J., Res. Lab. of the United States Steel Corp.) Schusterius.

V. Bodin, *Die flußbildende und zerstörende Einwirkung von Kalk auf Tone und feuerfeste Steine.* Eine Pastille aus $CaCO_3$ wurde auf Probekörper aus reiner SiO_2, 20, 30, 42 u. 65% Al_2O_3 enthaltenden Steinen u. auf Magnesit gelegt u. bei 1500°

erhitzt. SiO_2- u. Bauxitsteine wurden am stärksten angegriffen, Magnesit dagegen gar nicht. Weiterhin wurden fünf französ. Tone u. Kaoline, die eingehend chem. u. strukturell charakterisiert sind, mit 1, 2 u. 4% CaO u. desgleichen auch mit Fe_2O_3 gemischt u. ihr F. bestimmt. Die Tone zeigten je nach ihrem Flußmittelgeh. 60—320° F.-Erniedrigung bei CaO-Zusatz. Der Einfluß des Fe_2O_3 war wesentlich geringer. (Céramique **37**. 131—38. Juni 1934.) Schusterius.

O. Bartsch, *Der Glasangriff auf feuerfeste Baustoffe und seine Prüfung.* Erwiderung von **H. Salmang**. (Vgl. C. **1934**. II. 2728.) Diskussion der Vers.-Anordnung u. einiger bestimmter Meßwerte. (Ber. dtsch. keram. Ges. **15**. 433—34. Aug. 1934.) Schusterius.

O. Bartsch, *Stellungnahme zur Erwiderung von Prof. Dr. Ing. H. Salmang.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ber. dtsch. keram. Ges. **15**. 434—35. Aug. 1934.) Schusterius.

Katsuzo Koyanagi, *Neuere Forschung über die Hydratation vom Portlandzement.* XV—XVI. (Vgl. C. **1934**. I. 3250.) Die Ursache des Treibens wird darin erblickt, daß beim Ablöschen des Kalkes in Schwachbrand viel amorphes $Ca(OH)_2$ gebildet wird, während bei größerem Gipszusatz durch die Krystallisation des $Ca(OH)_2$ die Treibneigung verringert wird. Die Erhöhung der Plastizität des Betons durch größeren Gipszusatz kommt davon, weil mehr $Ca(OH)_2$ in Ggw. von Gips gel. wird, u. durch Vermehrung des Elektrolyts die Viscosität des Zementbreies gesteigert wird. Zum Schluß gibt Vf. einen Überblick über die wesentlichen Erkenntnisse seiner 16 Arbeiten über die Erhärtung von Portlandzement, die seit 1930 erschienen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 243 B—249 B. Mai 1934. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) E. v. Gronow.

Leopold Jesser, *Die Zementhärtung — ein elektrostatisches Phänomen.* II. (I. vgl. C. **1934**. II. 2877.) Eine große Anzahl von Einzelbeobachtungen über die Bldg. von Potentialdifferenzen in galvan. Elementen, in denen erhärtende oder erhärtete Zementmörtel beteiligt sind, wird mitgeteilt. (Zement **23**. 665—69. 8/11. 1934.) E. v. Gronow.

Otto Graf, *Über einige Bedingungen für die Herstellung von gutem Straßenbeton.* Die Bldg. von Netzrissen an der Oberfläche von Mörtelkörpern wird an Hand von Bildern diskutiert. Neben kleinem Schwindmaß sollen die Straßenbauzemente hohe Biegefestigkeit besitzen, da mit fortschreitendem Alter gerade die Biegebeanspruchungen des Betons stark zunehmen. Der Einfluß verschiedener Zementgehh. auf die Festigkeit bei verschiedenen Körnungen der Zuschlagstoffe wird zahlenmäßig belegt. Bei fetten Mörteln ist die Zunahme der Schwindung bei Anwachsen des Wasserzementfaktors besonders groß. Zemente, die bei Zimmertemp. gleiche Festigkeiten liefern, können bei tiefer Temp. stark unterschiedliche Festigkeiten zeigen. Gutes Abdecken des Betons bei Kälte erhöht die Temp. im Beton u. seine Festigkeit. Gut erhärteter Beton ist unempfindlich gegen Frost. Schließlich wird ein Diagramm für die Abhängigkeit der Temp. im erhärtenden Beton von der Temp. der Luft u. im Boden angegeben. (Zement **23**. 610—13. 626—28. 11/10. 1934.) Elsner v. Gronow.

G. Frenkel, *Mitteilungen über Gasbeton.* Verschiedene Verff. zur Herst. von Gasbeton werden miteinander verglichen. Infolge ihrer geringen Zugfestigkeiten leiden diese porösen Steine leicht durch Schwindrisse. Durch einen kolloidchem. Eingriff in die Dispersität der in den Steinen vorhandenen Gele soll es gelungen sein, Schwindung u. Quellen stark herabzusetzen. (Tonind.-Ztg. **58**. 867—69. 3/9. 1934.) E. v. Gronow.

C. J. Morreau, *Betonzuschlagstoffe.* Die Zus. der Zuschlagstoffe, besonders ihre Korngrößenverteilung, wird diskutiert. (Sands, Clays Minerals **2**. Nr. 2. 97—101. Aug. 1934.) Elsner v. Gronow.

Henry Lossier, *Die Zukunft des armierten Betons und des Metalls für Brücken mit großer Tragweite.* (Ciment **39**. 141—47. 237—40. 258—62. Okt. 1934.) E. v. Gron.

Walter Obst, *Dichter Zementverputz als Rostschutz.* Als korrosionsverhütende Anstrichmasse wird eine Mischung aus 55 Teilen Zement mit 40 Teilen eingedickter Kautschukmilch Revertex genannt. Auch Mischungen von Zement mit Lacken, Firnissen u. Farben sollen sich bewähren. (Zement **23**. 643—44. 25/10. 1934.) v. Gron,

Vielhaber, *Instrumente zur Prüfung von Emaillierungen.* (Emailwaren-Ind. **11**. 369—70. 8/11. 1934.) Löffler.

K. Endell und **H. Fendius**, *Ein neues Widerstandsviscosimeter für keramische Gießmassen und Zementrohschlamm.* Die zu untersuchende Gießmasse wird mit einem durch einen Elektromotor über ein Zahnradgetriebe angetriebenen Rührer gerührt. Je nach der Viscosität des Schlickers braucht der Motor mehr oder weniger Strom, wobei letzterer ein relatives Maß für die Viscosität ist. Es werden einige Ausführungsbeispiele für die Verflüssigung von Tonschlickern angegeben. Für die Viscositätsmessung von

Zementrohschlamm ist der App. ebenfalls geeignet. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **42**. 459—61; Tonind.-Ztg. **58**. 870—72. Sept. 1934. Berlin, Lab. f. bauwiss. Technol. d. Techn. Hochsch.) SCHUSTERIUS.

G. Malquori, *Kontrollmethode für Puzzolanzemente.* Nach einer krit. Übersicht über bisher vorgeschlagene Verff. empfiehlt Vf. für die Unters. von Puzzolanzementen folgende Methode: 1 g wird bis zum Durchgang durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm gemahlen, im Porzellantiegel mit 20 ccm HCl (1 : 1) versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft u. die gleiche Behandlung wiederholt. Der Rückstand wird mit 100 ccm HCl (1 : 3) aufgenommen, nach kurzem Erhitzen filtriert u. sorgfältig gewaschen, dann gibt man in kleinen Portionen 100 ccm sd. 5%ig. NaOH-Lsg. zu, wäscht bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinrk., glüht u. wägt. Als oberen Grenzwert für den hierbei verbleibenden Rückstand kann man bei Puzzolanerden 14% annehmen, wenn man das Verhältnis $(SiO_2 + Al_2O_3)/CaO = 1$ für den Zement zugrunde legt. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. **2** (5). 140—53. 30/9. 1934. Catania, Univ. Inst. f. pharm. Chemie.) R. K. MÜLLER.

William Lerch, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Hydratationswärme von Zement.* Die von PIERCE u. LARMOUR angegebene Apparatur (C. **1934**. I. 2813) zur Best. der Lösungswärmen von Zementen u. erhärteten Zementproben ist als billige Laboratoriumsapparatur weiter entwickelt worden. Die Lsg. erfolgt in einem DEWAR-Gefäß in 400—450 g eines Gemisches von 2,0-n. HNO_3 mit einem kleinen Zusatz von HF. In dieser Lsg. sind die Lösungswärmen prakt. unabhängig von der Konz. der Säuren. Die Wärmekapazität (Wasserwert) der Apparatur wird durch Lösen von ZnO mit 257 cal/g Lösungswärme ermittelt. Die Messung der Temp.-Erhöhung erfolgt mittels BECKMANN-Thermometers. Die Glasteile sind gegen HF durch einen „Viaylite"-Lack geschützt. Es werden jedes Mal ca. 3 g Substanz, bezogen auf W.-freies Material gelöst. Lösungszeiten: 10—25 Min. An 9 Zementen wird die Hydratationswärme mit dem neuen Calorimeter gemessen u. mit den Werten verglichen, die mit dem Isothermcalorimeter des Bur. of Stand. erhalten worden sind. Es ergibt sich ein wahrscheinlicher Fehler für die Hydratationswärme von $\pm 0{,}9\%$, wenn mit dem neuen vereinfachten Calorimeter gemessen wird. Die Übereinstimmung ist also sehr gut. (Engng. News-Rec. **113**. 523—24. 25/10. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

Carborundum Co., übert. von: **Charles E. Wooddell**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schmirgelpapier und -leinen*, das mit Metall überzogen ist. Auf Papier oder Leinen wird zunächst SiC oder Schmirgel in granulierter Form in üblicher Weise aufgebracht. Die granulierte Oberfläche wird mit einem Bindemittel überzogen, teilweise getrocknet u. mit einer Metallfolie, z. B. aus Messing, Cu, Al oder Zn, überzogen, u. zwar unter Hindurchleiten zwischen zwei Walzen, von denen die eine eine harte Oberfläche u. die andere eine weiche Oberfläche, z. B. aus Filz oder Kautschuk, besitzt. — Zeichnung. (**A. P. 1966473** vom 30/12. 1932, ausg. 17/7. 1934.) M. F. MÜLLER.

Hartford-Empire Co., übert. von: **Harold A. Wadman**, West Hartford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Glas* unter Verwendung von gewöhnlichem Salz (NaCl). In einem Schmelzofen wird in einer Vorkammer das NaCl in der Glasschmelze elektrolysiert; dabei entwickelt sich Cl_2-Gas, das aus der Vorkammer abgesaugt wird. Das Na-Metall wandert durch die fl. Glasmasse in die Hauptkammer des Schmelzofens, wo es zu Na_2O oxydiert wird. Letzteres wird in der geschmolzenen Glasmasse chem. gebunden. — Zeichnung. (**A. P. 1970112** vom 10/8. 1932, ausg. 14/8. 1934.) M. F. MÜLLER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Kitsuzo Fuwa**, Tokyo, Japan, *Herstellung von Glas*, das für Ultraviolettstrahlen durchlässig ist, unter Zusatz von Halogensalzen, insbesondere von F-Salzen, u. von geringen Mengen Alkalitartrat. Durch die Zusätze wird ein Teil der in der Glasmasse enthaltenen Fe-Salze in flüchtige Fe-Halogenide, u. die Ferrisalze werden in Ferrosalze übergeführt. Z. B. wird ein Glassatz folgender Zus. hergestellt: 68 Teile SiO_2, 16 B_2O_3, 15 Na_2O, 1 NaF u. 0,5 K-Tartrat. (**A. P. 1971309** vom 18/9. 1931, ausg. 21/8. 1934. Jap. Prior. 18/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Frankreich, *Herstellung von Glasscheiben und -platten* mit Glimmer als Grundsubstanz zur Verwendung als elektr. u. Wärmeisoliermaterial. Glasstaub u. Mg-Glimmer, wie Phlogopit u. Biotit, werden auf eine Temp., bei der der

Glasstaub anfängt zu sintern, erhitzt u. in einer erhitzten Form gepreßt. (F. P. 767 372 vom 11/4. 1933, ausg. 17/7. 1934.) M. F. Müller.

Owens-Illinois Glass Co., Ohio, übert. von: **Games Slayter**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von porösem Glas von gleichmäßiger Struktur.* In geschmolzenes Glas wird SiC-Pulver eingerührt, dann wird die M. unter Vakuum gesetzt. Die in der Glasmasse gel. Luft wird von den SiC-Teilchen in Bläschenform festgehalten u. lockert die M. gleichmäßig auf. — Zeichnung. (A. P. 1 967 375 vom 15/6. 1932, ausg. 24/7. 1934.) M. F. Müller.

Adolf Kämpfer, Frankreich, und **Adolf Conrad Plötze**, Deutschland, *Herstellung eines Bindemittels für Verbundglas.* Eine Lsg. von Natur- oder Kunstharz, *Kautschuk* u. Phthalsäureester in CH_2Cl_2 wird auf die Glasscheiben aufgetragen u. die M. nach Verdampfen des Lösungsm. vor oder nach Vereinigung der Platten vulkanisiert. (F. P. 751 396 vom 26/5. 1932, ausg. 2/9. 1933.) Salzmann.

Duplate Corp., Delaware, übert. von: **Elmer H. Haux**, Tarentum, Pa., V. St. A., *Herstellung von mit Nuten versehenem Verbundglas*, das unter Verwendung von Cellulosenitrat oder -acetat hergestellt worden ist. Die Verbundglasplatten werden unter Zwischenlegen von Stahlplatten in einem Eisenkorb übereinandergeschichtet u. in konz. H_2SO_4 getaucht. Dann wird ein elektr. Strom an das Bad gelegt. Die Celluloseesterschicht zwischen den Glasschichten wird an den Rändern verkohlt u. der abgeschiedene Kohlenstoff wird durch den bei der Elektrolyse freiwerdenden O_2 in CO_2 übergeführt u. somit entfernt. — Zeichnung. (A. P. 1 966 817 vom 8/4. 1933, ausg. 17/7. 1934.) M. F. Müller.

Lucien Paul Basset, Frankreich, *Herstellung von Eisen und Portlandzement.* Bei den Verff. nach F. P. 697952; C. **1933**. I. 4526 u. F. P. 753622; C. **1934**. I. 2337 wird Kohle unter Zuführung einer entsprechenden Luftmenge im Überschuß verwendet, da die Luftzufuhr sich leichter regeln läßt, als eine Zuführung der Kohle in der zur Durchführung des Verf. eben ausreichenden Menge. Durch gleichzeitige Einführung von W. oder Dampf wird eine Entschwefelung des Zements erreicht. (F. P. 766 970 vom 3/4. 1933, ausg. 7/7. 1934.) Bräuninger.

Otto A. Labus, Wisconsin Rapids, Wis., V. St. A., *Behandeln von Vermikulit.* Das Rohmineral wird zuerst auf niedrige Tempp. (212—300° F) erhitzt, um es zu trocknen, worauf es zwecks Austreibung des Konst.-W. auf höhere Tempp. erhitzt wird. Es entsteht eine hochporöse M. (A. P. 1 963 275 vom 25/10. 1933, ausg. 19/6. 1934.) Hoffm.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Karl Daimler**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Paul Kurzenberger**, Frankfurt a. M.-Griesheim, Deutschland, *Säurefestes Mauerwerk*, bestehend aus nichtsäurefesten Steinen, die mit einer groben, mit Hilfe von Huminsäure hergestellten Bitumenemulsion überzogen sind, u. deren Zwischenräume mit einem Mörtel aus einem Mineralpulver u. einer solchen groben Bitumenemulsion ausgefüllt sind. (A. P. 1 962 483 vom 11/5. 1931, ausg. 12/6. 1934. D. Prior. 16/7. 1930.) Hoffmann.

„Magna" (Soc. an.); **Soc. Française des Produits Magnésiens**, Frankreich, *Baustoffmischung*, bestehend aus MgO, $MgCl_2$-Lsg. u. gebräuchlichen Füllstoffen, wie Kork, Sägemehl, Kautschukabfällen, Sand u. dgl.; in dieser M. sind Rohre eingebettet, welche parallel zueinander oder gekreuzt liegen können. Diese Baustoffmischung kann für Fußbodenbelagszwecke verwendet werden. (F. P. 766 844 vom 11/1. 1934, ausg. 4/7. 1934.) Hoffmann.

Travatex Products Corp., New York, übert. von: **Foster Dee Snell**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Kunststeinen.* Ein Gemisch von Magnesiazement u. gebräuchlichen Füllstoffen wird während des Erhärtens der M. in geschlossenen Formen aufbewahrt, um ein Verdampfen des W. zu verhindern. Nach dem Erhärten wird die W. entformt u. bei Tempp. von 120—150° F getrocknet. (A. P. 1 964 088 vom 15/11. 1929, ausg. 26/6. 1934.) Hoffmann.

Ottokar Urbasch und **Alexander Brünner**, Österreich, *Kunstplatten für Bauzwecke.* In eine flache, oben offene Form wird ein Metallblech oder eine Celluloid- bzw. Acetylcelluloseplatte gelegt u. die Form dann mit einer M., z. B. aus Zement u. Sand oder Sorelzement, Kunstholz u. a., gefüllt. Anschließend wird gepreßt. Die Blechplatte o. dgl. kann Erhöhungen zwecks besserer Verankerung tragen. Auch kann, falls das außenliegende Blech o. dgl. von der M. chem. angegriffen wird, eine Zwischenschicht aus Pb oder Goudron eingeschaltet werden. (F. P. 767 995 vom 27/5. 1933, ausg. 27/7. 1934. Oe. Priorr. 28/5. 1932, 20/1. u. 12/4. 1933.) Brauns.

Ernest H. Nichols, Hagerstown, Md., V. St. A., *Herstellung von Körnern zum Bekleiden von Asphalt- o. dgl. Dächern.* Gekörnte, quarzhaltige Stoffe werden mit einem Überzug versehen, der aus gemahlener Kernmasse, einem Flußmittel, färbenden Oxyden u. W. besteht. Nach dem Trocknen werden die so vorbehandelten Körner bis zum Schmelzen der Überzugsmasse erhitzt. (**A. P. 1954778** vom 1/11. 1932, ausg. 10/4. 1934.) Hoffmann.

International Latex Processes Ltd., Guernesey, *Straßenbaumasse*, bestehend aus einem Gemisch aus 95 (Teilen) zerkleinertem Granit u. 7 aus wss. Dispersion ausgeflocktem Kautschuk. (**F. P. 764323** vom 23/11. 1933, ausg. 18/5. 1934. E. Prior. 23/11. 1932.) Hoffmann.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. W. Blair, A. L. Prince und **S. H. Winterberg**, *Vergleich von Superphosphat und rohem Phosphatgestein bei verschiedenen Bodentypen.* (Soil Sci. **37**. 483—91. 1934. New Jersey Agricultural Experiment Station.) Linser.

T. R. Moyer, *Calciumcyanamid als Stickstoffdünger.* In geeigneter Weise zugegebenes Cyanamid verursacht gleiche Ertragssteigerungen wie die gleichen Mengen anderer N-Dünger. Die N-Wiedergewinnung durch die Pflanze ist etwa gleich groß für Cyanamid, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ u. Harnstoff. In sehr saurem Boden ist das $NaNO_3$ dem Cyanamid überlegen, während $(NH_4)_2SO_4$ ihm unterlegen ist. Der N des Cyanamids wird nicht so leicht aus dem Boden ausgewaschen wie der von anorgan. N-Gaben. Der hohe Ca-Geh. des Cyanamids hat günstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Bodens. Es hat ferner einen dauernd physiol. alkal. Effekt. Pulverisiertes Cyanamid zerstört in Grasland das Unkraut; man soll es im Vorfrühling streuen u. zwar morgens, wenn noch der Tau auf den Pflanzen ist. Das Gras oder Getreide selbst verfärbt sich vorübergehend bräunlich, dann aber setzt gesteigertes Wachstum ein, einerseits infolge der N-Wrkg., anderseits infolge der Entfernung des Unkrauts. (Soil Sci. **37**. 305—31. 1934. New Jersey Argicultural Experiment Station.) Linser.

F. B. Smith und **P. E. Brown**, *Die Zersetzung von Stroh bei der Bereitung künstlicher Dünger.* Lignin wird zu 60—90% abgebaut; ebenso nimmt die Cellulose u. die Furfuraldehydmenge bedeutend ab. Der organ. Kohlenstoff nimmt ebenso ab, wie sich die Aschenbestandteile anreichern. Das in 6% H_2O_2 Lösliche nimmt im Lauf der Zers. zu, das Wasser- u. Ätherlösliche nimmt ab. (Iowa State Coll. J. Sci. **8**. 409—13. 1934.) Linser.

E. W. Bobko, *Zur Frage der Technik der Einführung von Düngemitteln.* (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 4/5. 21—29. April/Mai.) Schönfeld.

A. S. Korshujew, *Zur Frage der Düngemitteleinführung in gelöstem Zustand.* Vorl. Mitt. Günstige Ergebnisse bei Verwertung der künstlichen Bewässerungsvorr. zur Einführung von Düngemitteln unter *Tabak.* (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 4/5. 49—54. April/Mai.) Schönf.

W. W. Kolkunow und **T. I. Osseledetz**, *Über die Gipsaufnahme von Klee.* Nach oberflächlicher Gipsstreuung nahmen Chlorophyll- u. N-Geh. der Kleeblätter zu; der Gips scheint unmittelbar in die Blätter zu diffundieren. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 4/5. 47—48. April/Mai.) Schönfeld.

W. N. Prokoschew, *Einfluß der Zeit und der Art der Einführung des Sylvinits auf die Ernte und den Stärkegehalt der Kartoffel.* Die Wirksamkeit des Sylvinits als Dünger ist von der Periode u. Art der Düngung abhängig. Fraktionierte Düngung mit Sylvinit im Frühjahr erniedrigt die Kaliwrkg. u. den Stärkegeh. der Kartoffel, während im Herbst eingeführtes Sylvinit günstige Wrkg. hatte. Auch im Frühjahr kann Sylvinitdüngung günstig sein, wenn das Prod. in größere Tiefen auf leichtem Boden zur Anwendung kommt. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 4/5. 54—57. April/Mai.) Schönfeld.

L. G. Willis und **J. R. Piland**, *Der Einfluß von Kupfersulfat auf die Eisenaufnahme von Maispflanzen.* Eine ungünstige Folgeerscheinung der Kalkzugabe zu sauren Torfböden ist die übermäßige Eisenaufnahme durch die Pflanze. Das aufgenommene Fe wird in den Knoten deponiert. Große Mengen von Kalium oder Zugabe von Kupfersulfat verhindern diese Erscheinung, so daß die Eisenspeicherung in den

Knoten nicht allein als Zeichen von Kaliummangel gedeutet werden darf. (Soil Sci. **37**. 79—83. 1934. North Carolina Agricultural Experiment Station.) Linser.

C. P. Sideris und **B. H. Krauss**, *Der Einfluß von Schwefel und Phosphor auf die Verwendbarkeit des Eisens für Ananas und Maispflanzen.* Ananasböden sind bei hoher jährlicher Regenmenge relativ sehr sauer, da sie wenig wasserlösliche Basen wie K, Ca u. Mg enthalten. Ananas spricht in solchen Böden sehr stark auf Phosphatdüngung an, da die Phosphate unter den gegebenen Verhältnissen wl. sind, da sie mit Fe u. Al relativ wl. Verbb. eingehen, die nur wenig wasserlösliches Fe u. P abgeben, jedoch genügend für die n. Entw. der Pflanzen. Bei geringer jährlicher Regenmenge haben Ananasböden relativ hohes p_H (6—7) u. relativ hohen Geh. an K, Ca u. Mg. Hier sind Phosphatgaben relativ unwirksam. Erst bei künstlicher Versäuerung des Bodens wird, auch ohne Phosphatdüngung, das Wachstum der Pflanzen beschleunigt. Bei der Verwendung von Phosphatdüngern soll die Löslichkeit des Eisens u. seine Verwertbarkeit für die Pflanze sorgfältig beachtet werden. Die biolog. Feststellung von Eisenmangel mittels bestimmter Pflanzen ist empfindlicher als die verschiedenen chem. Methoden. (Soil Sci. **37**. 85—97. 1934 University of Hawaii.) Linser.

E. W. Bobko und **M. A. Beloussow**, *Die physiologische Rolle und die Düngebedeutung einiger Mikroelemente. I. Über die Rolle des Bors bei der Entwicklung der Zuckerrübe.* Ohne B kommt die Zuckerrübe nicht aus. Optimale Entw. der Rübe beobachtet man bei einem Geh. von 5 mg H_3BO_3 pro Liter Lsg., aber bereits 0,5 mg/l ergeben einen Ertrag, der dem maximalen nahekommt. Auch die schädliche Wrkg. von überschüssigem Kalk wird durch B paralysiert. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 3. 22—25. März.) Schönf.

E. W. Bobko, **O. E. Kedrowa-Sichman** und **M. W. Dankowa**, *Die physiologische Rolle und die Düngebedeutung einiger Mikroelemente. III. Bor, Kupfer und Mangan unter den Bedingungen des Gewächshauses.* (Vgl. C. **1933**. II. 2068.) Salat reagiert positiv auf Mn-Düngung, sowie auf verschiedene Kombinationen von B, Cu u. Mn. Der Zuckergeh. des Salats stieg unter dem Einfluß von B u. Mn u. nahm ab unter dem Einfluß von Cu. Bei Tomaten wurde nur geringe Ertragzunahme durch B, Cu u. Mn erreicht; die Kombination hatte negative Wrkg. Bei Verss. unter offener Luft ergaben Tomaten eine Ertragszunahme bei Mn-Düngung. Geringe Gaben von B, Cu u. Mn ergaben ferner eine Ertragssteigerung bei Gurken. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 2. 22—26. Febr.) Schönfeld.

A. W. Nosskowa, *Der Einfluß von verschiedenen Düngungsformen und von Mangan auf die anatomische Struktur und die Eigenschaften der Fasern.* Die Fasermenge, Ausbeute u. Zahl der elementaren Fasern, bleibt im Flachs eine konstante Größe; aber eine wesentliche Veränderung der Düngung hat größere Verschiebungen nach der einen oder anderen Richtung zur Folge. Für die Entw. der Pflanze u. der Speicherung der Trockensubstanz günstige Düngungsverhältnisse sind nicht immer von gleicher Wrkg. auf die Bldg. u. Entw. der Flachsfaser. Bei Vegetationsverss. mit Sandkulturen zeigten N- u. K-Dünger einen Einfluß auf die Entw. des Flachses u. die Menge u. Qualität der Flachsfaser. $(NH_4)_2SO_4$ u. NH_4Cl wirkten besser als $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$ u. NH_4NO_3. NH_4NO_3 ergab hohen Ertrag, aber nur eine mittelgute Faserqualität. Harnstoff bei $p_H = 6{,}5$ liefert hohen Ertrag u. gute Faserqualität. Bei der Ausbldg. der Fasern spielt K eine größeren Rolle. Beste Wrkg. hatte $KH_2PO_4 + NH_4NO_3$. K_2SO_4 ist KCl überlegen. Auch $MgSO_4$ wirkt qualitätsverbessernd auf die Faser. $MnSO_4$ wirkt am günstigsten bei schwachsaurer Bodenrk. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. 16—25. Juni.) Schönfeld.

S. Duwin, *Die Rolle des Ca in der Hanfkultur.* Ca wirkte im allgemeinen günstig auf den Samenertrag u. ungünstig auf die Strohernte u. die Faserqualität. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. 38—44. Juni.) Schönfeld.

L. G. Dobrunow, *Verhalten von Hanf gegen Ammoniak- und Nitratformen des Stickstoffs.* Verss. über die Absorptionsenergie von NH_4 u. NO_3 aus NH_4NO_3 durch Hanf u. Hafer bei verschiedenem p_H zeigen die starke Überlegenheit der Nitratform für Hanf im Vergleich zu Hafer, namentlich im sauren p_H-Bereich. NH_4 zeigt keine spezif. Schädlichkeit für Hanf. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. 32—38. Juni.) Schönfeld.

A. F. Chandurin, *Der Einfluß verschiedener Bedingungen auf den Prozeß der Aufspeicherung von atmosphärischem Stickstoff durch Bohnenpflanzen.* Bohnenpflanzen

(Luzerne, Erbsen etc.) reagieren ziemlich lebhaft auf Änderung des Bodens u. der Keimungsbedingungen durch verschiedene Anhäufung von atmosphär. N_2. Stimulierend wirken: Gemeinsame Aussaat mit Getreide oder dichte Saat der Bohnenpflanzen selbst; ferner Superphosphatdüngung, die die N-Fixierung sehr erhöht usw. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 7. 42—48. Juli.) Schönfeld.

S. S. Manko, *Der Einfluß der Bodenreaktion auf die Entwicklung der Zuckerrübe (in Verbindung mit der Pufferwirkung der Böden)*. Der Einfluß des p_H auf die Rübenernte wurde auf 3 Böden verschiedener Puffereigg. untersucht. Die Regelung der Bodenrk. erfolgte durch CaO u. H_2SO_4. Eine der wichtigsten Eigg., welche die Entw. der Pflanzen innerhalb bestimmter p_H-Grenzen beeinflussen, ist der Absorptionskomplex u. die damit eng verbundene Pufferungsfähigkeit des Bodens. Für jeden Boden besteht, in Abhängigkeit von seinen Puffereigg. ein bestimmtes p_H, bei dem der Höchstertrag erreicht wird. Dieses p_H ist in Böden mit geringer Pufferwrkg. näher dem Neutralpunkt, als in solchen mit größerer Pufferwrkg. Auf Böden mit geringer Pufferwrkg. sinkt der Zuckergeh. der Wurzeln, während der Gesamt-N eine Zunahme erfährt. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 3. 26—30. März.) Schönfeld.

I. G. Roshdestwenski und **A. L. Lewitzkaja**, *Die Rolle von Magnesiumsulfat, Kochsalz und Calciumcarbonat bei der Erhöhung der Ernte und den Eigenschaften der Zuckerrübe*. Die Wrkg. von $(NH_4)_2SO_4$ auf Ertrag u. Qualität der Zuckerrüben wurde bei Vegetationsverss. bei gleichzeitiger Gabe verschiedener Salze gesteigert. Die Wrkg. von $MgSO_4$, NaCl u. $CaCO_3$ änderte sich mit der Bodenart. Eine große Rolle spielt dabei der Kolloidzustand der Bodenteilchen u. die Menge des Ca, Mg, K u. Na im Absorptionskomplex. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] **1934**. Nr. 3. 49—59. März.) Schönfeld.

J. A. Prescott und **H. G. Poole**, *Die Beziehungen zwischen Zähigkeitsindex, Feuchtigkeitsäquivalent und mechanischer Analyse bei verschiedenen australischen Böden*. (J. agric. Sci. **24**. 1—14. 1934. Waite Agricultural Res. Inst., University of Adelaide.) Linser.

A. W. Blair und **A. L. Prince**, *Der Einfluß von Kalk auf die Reaktion tieferer Bodenschichten*. Es wurde untersucht, wieweit auf die Ackeroberfläche gebrachtes $CaCO_3$ in den Boden eindringt u. dort die Rk. verändert (Versuchsdauer 25 Jahre). Die Bodenschichte bis zu 16 cm Tiefe wurde mit der von 16—33 cm Tiefe verglichen. In den Kontrollverss. war das p_H der tieferen Schicht ein wenig höher als in der oberflächlichen Bodenschichte. In den Kalkverss. zeigte sich kein Unterschied im p_H beider Schichten, doch lag es überhaupt etwa 1,5—2,0 p_H-Einheiten höher als bei den Kontrollen. Wo also auf saure Böden Kalk gegeben wird, wird im Lauf der Zeit auch die Acidität der tieferen Bodenschichten vermindert. (J. agric. Res. **48**. 469—73. 1934. New Jersey Agricultural Experiment Station.) Linser.

N. J. Volk, *Die Bindung von Pottasche in schwerlöslicher Form in Böden*. Mineralog., chem. u. Röntgenunterss. an schlammigem Lehmboden, der während 50 Jahren 5000 Pfund KCl je Morgen erhalten hatte, zeigten, daß das zugegebene Kalium mit kolloiden Silicaten unter Bldg. von Muskovit reagiert hatte. Synthet. Gemische von Aluminiumgel, Silicagel, Calciumhydroxyd u. Sand zeigten keine Kaliumbindung. (Soil Sci. **37**. 267—87. 1934. University of Wisconsin.) Linser.

G. D. Scarseth und **J. W. Tidmore**, *Die Bindung von Phosphaten durch die Bodenkolloide*. Die Menge an verfügbarem Phosphat in den Bodenkoll. verändern sich direkt mit deren Geh. an Siliciumsesquioxyd. Das Nitrat ist am leichtesten l. in Koll., die mit Calcium übersätt. sind. Die Fähigkeit der Bodenkoll., Phosphate zu binden, nimmt mit steigendem Si-Sesquioxydgeh. des Koll. ab. Phosphat, Orthophosphorsäure, Dicalciumphosphat, Trinatriumphosphat wurden unabhängig vom Geh. an Sesquioxyd gleichmäßig gebunden, bei 100%ig. Calciumsättigung. Monocalciumphosphat wird in allen Koll. etwas fester gebunden als das Dicalciumphosphat. Je weniger Sesquioxyd die Koll. enthalten, desto geringer war der Einfluß der Calciumsättigung auf die Bindung von Phosphaten. Je höher die Ca-Sättigung, desto mehr Phosphat geht in Lsg. (J. Amer. Soc. Agron. **26**. 138—51. 1934.) Linser.

G. D. Scarseth und **J. W. Tidmore**, *Die Phosphatbindung im Lehmboden*. Die Wrkg. der verschiedenen Phosphatdünger auf den Pflanzenertrag vermindert sich um so mehr, je geringer die Zeit seines Verweilens im Boden ist. In sauren Böden war das Dicalciumphosphat wirksamer als das Monocalciumphosphat. Die Effekte von Mono-

calcium-, Tricalcium-, Monoammonium-, Eisenphosphaten u. Superphosphat verhielten sich etwa wie 100:57:110:25:117. $CaCO_3$ verminderte die Verwertbarkeit leicht l. Phosphate, wenn es kurz vor der Bebauung zu saurem Lehmboden gegeben wurde. Je leichter die Phosphate l. sind, desto stärker werden sie gebunden. Schwer l. Phosphate werden langsamer gebunden, stellen aber der Pflanze nur wenig Phosphor zur Verfügung. (J. Amer. Soc. Agron. **26**. 152—62. 1934.) Linser.

Marcelle Barraud, *Die Verwendung von Fichtenprodukten in der Landwirtschaft und besonders im Weinbau.* Sammelbericht. (Bull. Inst. Pin **1934**. 113—19. Juni/Juli.) Grimme.

Loyd W. Brannon, *Schädigung von Phaseolus vulgaris L., dessen Wachstum durch ungünstige Bodenbedingungen gehemmt ist, durch Calciumarsenat mit gelöschtem Kalk.* Unter ungünstigen Bodenverhältnissen gewachsene Pflanzen erwiesen sich als bedeutend empfindlicher gegenüber Arsenatbehandlung als Pflanzen, die bei günstigen Bodenverhältnissen gewachsen waren. (J. agric. Res. **48**. 447—51. 1934. Bureau of Entomology, United States Department of Agriculture.) Linser.

A. Sreenivasan, *Stickstoffbestimmung in Böden.* III. *Weitere Beobachtungen über die schützende Wirkung von Kieselerde und ihren Einfluß auf die Stickstoffbestimmung in Substanzen, welche mit Boden vermischt oder in anderer Weise an Kieselerde reich sind.* (II. vgl. C. **1934**. I. 2028.) Unvolständige Hydrolyse bei der offiziellen N-Best.-Methode wird durch Silicate verursacht. Vorbehandlung mit W. hebt den schützenden Einfluß von Kieselerde auf. Bei Hydrolyse von Pflanzenmaterial spielt der Si-Geh. keine Rolle, bei bodenhaltigem oder silicathaltigem organ. Material ist jedoch die „nasse" Methode der „trockenen" vorzuziehen. (Indian J. agric. Sci. **4**. 320—26. 1934. Bangalore, Biochem. Inst.) Tauböck.

A. Sreenivasan, *Stickstoffbestimmung in Böden.* IV. *Vorbehandlung mit oxydierenden Agentien und ihr Einfluß auf den Ablauf der Säurehydrolyse.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vorbehandlung mit verd. Schwefelsäure u. Bariumperoxyd erhöht die Hydrolysengeschwindigkeit bedeutend. Das entstehende $BaSO_4$ erhöht den Siedepunkt der Säure, so daß andere Zusätze überflüssig werden. Natriumperoxyd ist trotz einiger Vorteile prakt. weniger gut verwendbar. Sehr prakt. ist H_2O_2. Salzsäure ergab etwas bessere Resultate als Schwefelsäure. (Indian J. agric. Sci. **4**. 546—53. 1934. Bangalore, Biochem. Inst.) Tauböck.

Gusztáv Karay, *Über die 'Sigmondsche Methode mit besonderer Rücksicht auf die 'Sigmond-Beckersche Kalibestimmung.* Zwischen den Kaliwerten nach Neubauer u. nach 'Sigmond-Becker ergab sich bei den untersuchten 99 ungar. Böden ein Durchschnittsverhältnis von 100:110. Das Verhältnis schwankt jedoch stark u. scheint mit dem p_H-Wert u. der 'Sigmondschen Basizität kaum im Zusammenhang zu stehen. Im allgemeinen sind die Verhältnisse 100:100 > eher für die sauren, die 100:100< eher für alkal. Böden charakterist. Bei den Kali- bzw. P-Werten stimmen die Werte der zwei Methoden zu 97 bzw. 96% überein. Nach einer im Original angegebenen Tabelle kann die Endacidität der Lsg. mit entsprechender Genauigkeit leicht eingestellt werden. (Mezögazdasági-Kutatások **7**. 113—20. 1934. Miskolc, Ungarn, Kgl. ungar. Landwirtsch. Versuchsstat. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

L. A. Dean, *Elektrodialytische Untersuchungen über die Natur der Bodenphosphate.* Es wurde untersucht: die Elektrodialyse ll. Phosphatkomponenten, die schwerlöslicher Phosphatkomponenten, die Gesamtmenge an Phosphat, die durch Elektrodialyse erhalten werden kann im Vergleich zur Truogschen Säureextraktion, u. die Beschaffenheit der schwerlöslichen Bodenphosphate. Sowohl Säureextraktion, als auch Elektrodialyse entfernen nur ll. Phosphatkomponenten aus dem Boden. Die schwerlöslichen Phosphatkomponenten aller Böden verhielten sich in bezug auf Säureextrahierbarkeit u. Elektrodialyse sehr ähnlich. Sie verhalten sich fast ebenso wie die schwerlöslichen Phosphate, die entstehen, wenn l. Phosphate zu Eisenoxydhydraten zugegeben werden. Zur Best. des ll. Phosphats ist die Methode der Säureextraktion als die einfachere u. weniger umständliche mehr zu empfehlen als die Elektrodialyse. (Soil Sci. **37**. 253—66. 1934. Wisconsin, Agricultural Exp. Station.) Linser.

A. Floyd Heck, *Eine Methode zur Bestimmung der Fähigkeit eines Bodens, Phosphor in schwer verwertbarer Form zu binden.* 0,5 g des Bodens werden mit 0,2 g Monocalciumphosphat in 50 ccm W. versetzt u. zur Trockne verkocht. Der ll. P wird dann mit 0,002-n. H_2SO_4 ($p_H = 3$) bestimmt. Dieser Wert, von der Summe des Vorhandenen u. Zugegebenen subtrahiert, gibt die gebundene Menge an u. damit das Vermögen des Bodens, P in schwerlöslicher Form zu binden. Die mit dieser Methode ge-

wonnenen Ergebnisse stimmen mit Feldverss. gut überein. (Soil Sci. **37**. 477—82. 1934. Wisconsin, Agricultural Experiment Station.) LINSER.

Eisen- und Stahl-A.-G., Wien, *Düngemittel*. Zu Oc. P. 132994; C. **1933**. I. 433 ist nachzutragen: Der Mangandioxydgeh. kann 5—15% betragen. (**Ung. P. 108 887** vom 29/3. 1933, ausg. 16/3. 1934.) KÖNIG.

K. A. G. Dillner, Djursholm, und **J. B. Stålhane**, Stockholm, Schweden, *Gewinnung eines Kali-Phosphatdüngemittels*. Zur Bldg. von citrat- bzw. citronensäurelöslichem K-Dicalciumphosphat glüht man ein im wesentlichen aus Kalifeldspat, $Ca_3(PO_4)_2$, z. B. Phosphorit oder Apatit, Kalk oder Kalkstein bestehendes Gemisch. Letzteres erhält noch einen Zusatz von Sulfat oder Carbonat des K oder Na, so daß auf 1 Mol Feldspat ($KAlSi_3O_8$) 0,5—1 Mol Na_2O oder K_2O kommen. — Das Glühen des Rk.-Gemisches erfolgt in einem Drehofen u. gegebenenfalls in Ggw. von W.-Dampf. In diesem Falle verwendet man feuchten Brennstoff, so daß die Verbrennungsgase einen Geh. an W.-Dampf aufweisen. Das Rk.-Gemisch wird gegebenenfalls in Schlammform in den Ofen eingebracht. (**Schwed. P. 81 646** vom 3/2. 1933, ausf. 9/10. 1934.) DREWS.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Max Hartmann**, Riehen b. Basel, und **Hans Kägi**, Basel, *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Baktericid u. Fungicid bestehend aus Salzen von Polyaminen, wie gegebenenfalls unsymmetr. alkylierte, aliphat. Diamine, die mit hochmolekularen Säuren, wie Fettsäuren mit 15—17 C-Atomen acyliert sind, z. B. das Prod. aus Dimethylsulfat u. Oleyldiäthylaminoäthylamid. Die wirksamen Verbb. können mit den bekannten Schädlingsbekämpfungsmitteln sowohl in wss. Emulsion als auch in Pulverform angewandt werden. (**A. P. 1 968 341** vom 10/6. 1931, ausg. 31/7. 1934. Schwz. Prior. 21/6. 1930.) GRÄGER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Schädlingsvertilgungsmittel*, das eine Laurylverb. von der allgemeinen Formel $CH_3(CH_2)_{11}X$ enthält, in der X = OH, SH, SeH, TeH; OR, SR, SeR, TeR, —OOCR (R = ein organ. Rest), ein anorgan. Säurerest oder NR_1R_2 (R_1 u. R_2 = H oder organ. Rest) sein kann. Beispiele: Laurylxanthat, -chlorid, -fluorid, -cyanid, -sulfat, -phosphat, -sulfonat, -formiat, -benzoat, -phthalat, -amin, -guanidin, oder Dilauryldithiocarbamat. Das Mittel kann in einem Petroleum-KW-stoff gel., in wss. Emulsion mit einem Emulgiermittel oder zusammen mit einem inerten Füllmittel, wie Kieselgur, angewandt werden. (**Ind. P. 20 701** vom 19/3. 1934, ausg. 22/9. 1934.) GRÄGER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Organische Cyanverbindungen und ihre Anwendung als Schädlingsvertilgungsmittel*. Die Cyanverbb. von der allgemeinen Formel R·X·CN (oder R·C·N·X), worin R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit wenigstens 6 C-Atomen u. X ein Atom S, Se oder Te darstellen, werden hergestellt, indem man einen anorgan. Ester eines Alkoholes R·OH mit einem Alkalisalz einer Säure H·X·CN (oder H·CN·X) oder ein Metallsalz, z. B. ein Pb-Salz, eines Mercaptans oder der entsprechenden Se- oder Te-Verb., R·X·H, mit einem Cyanhalogenid reagieren läßt; z. B. Laurylchlorid mit NaCNS in alkoh. Lsg. bei erhöhter Temp. u. Druck u. in Ggw. eines Katalysators, wie feinverteiltes Cu. In gleicher Weise werden z. B. Octyl- u. Stearylthiocyanat hergestellt. Diese z. B. gegenüber Fliegen wirksamen Mittel werden zusammen mit Verdünnungsmitteln, wie Bzn., Mineralöl, Füllstoffen, wie Kieselgur, Emulgier- oder Netzmitteln u./oder anderen Insekticiden oder Fungiciden zur Schädlingsbekämpfung angewandt. (**Ind. P. 20 700** vom 19/3. 1934, ausg. 8/9. 1934.) GRÄGER.

Karl Bidlingmeyer, Gerlingen, Württbg., *Räuchermittel zum Vertilgen von Insektenschädlingen aller Art*, dad. gek., daß es aus einer Mischung von Naphthalin (40 Gewichtsteile), Tieröl (20), Ceresin (10) u. Rohkresol (30) besteht. Diese Mischung wird in geeigneten Heizvorr. verdampft. (**D. R. P. 597 769** Kl. 45l vom 14/3. 1933, ausg. 25/9. 1934.) GRÄGER.

Horst Fey, Kleines Wörterbuch der Ungeziefer-, Schädlings- und Pflanzenkrankheitsbekämpfung. Eberswalde-Berlin: Müller 1934. (212 S.) 8°. M. 2.80.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Bo Kalling, *Die Bedeutung der Gleichgewichtslehre für die metallurgischen Verfahren*. Vf. erörtert die allgemeinen theoret. Grundlagen der Gleichgewichtslehre im

Hinblick auf ihre Verwendung bei den metallurg. Verff. u. geht im einzelnen auf die O_2-Löslichkeit im fl. Eisen, auf die Reduktionsgleichgewichte, auf die Rkk. beim sauren SIEMENS-MARTIN-Verf. nach den laboratoriumsmäßigen u. den prakt. Feststellungen u. auf die Umsetzungen bei der Desoxydation mit verschiedenen Desoxydationsmitteln ein. (Jernkontorets Ann. **118**. Nr. $8^1/_2$. 69—135. 26/5. 1934.) WENTRUP.

F. Pobořil, *Thermodynamische Untersuchung über die Form des im flüssigen Eisen gelösten Siliciums.* Vf. führt den Einfluß, den Si auf die Konstante $K_{Mn} = (FeO)[Mn]/(MnO)$ ausübt, darauf zurück, daß das Si im fl. Eisen nicht in völlig ungebundener Form vorliegt u. versucht aus dem Zustandsschaubild Fe-Si durch theoret. Überlegungen eine Klärung dieser Frage herbeizuführen. Zu diesem Zweck vergleicht er die experimentell festgelegten Liquidus- u. Soliduskurven im System Fe-Si mit den theoret., die unter verschiedenen Annahmen errechnet wurden (Si als freies Si im festen u. fl. Zustand, Si als Fe_3Si im fl., als freies Si im festen Zustand, Si als polymerisiertes Fe_3Si im fl. Zustand, Si als Fe_3Si in beiden Phasen, Si als FeSi im fl. u. als Si im festen Zustand). Ein Vergleich ergibt, daß das Si im fl. Zustand wahrscheinlich als FeSi, im festen Zustand als atomares Si gelöst ist. Die Unters. der Temperaturabhängigkeit [$1/T$ in Abhängigkeit von log Fe (liqu.)/Fe (solid.)] zeigt eine lineare Beziehung. Weiterhin prüft Vf. den von ihm für die Schmelzwärme des Eisens verwendeten Wert von 64,2 cal auf Grund von Berechnungen an Hand des Systems Fe-V nach; das System zeigt keinerlei Verbb., die bis zum Schmelzfluß beständig sind. Der Wert von 64,2 cal wird danach bestätigt. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4bis. 480—84. 1934.) WENTRUP.

J. L. Holmquist, *Der Einfluß von Spannungen auf die Umwandlungstemperatur des Eisens.* Vf. untersucht theoret. den Einfluß von Spannungen auf die A_3-Umwandlung des Eisens u. kommt zu dem Schluß, daß der Unterschied zwischen Ac_3 u. Ar_3 nicht durch das Auftreten innerer Spannungen erklärt werden kann, da die hierdurch hervorgerufenen Wrkgg. sehr viel kleiner sein würden. (Metals and Alloys **5**. 136—38. 1934.) WENTRUP.

Rogers A. Fiske, *Eisenverfeinerung durch das Griffin-Duplexverfahren.* Vf. beschreibt die Herst. von hochwertigem Gußeisen für Hartgußräder in der Gießerei der GRIFFIN WHEEL Co. Das Gußeisen, dessen Eigg. im einzelnen besprochen werden, wird im Kuppelofen, der mit vorgewärmtem Wind betrieben wird, niedergeschmolzen u. in einem ölgefeuerten Flammofen weiterbehandelt. Die Konstruktion des Kuppel- u. des Flammofens u. Betriebsergebnisse des Verf. werden im einzelnen besprochen. (Iron Age **134**. Nr. 13. 13—17. 27/9. 1934.) WENTRUP.

Krupp von Bohlen und Halbach, *Der Stahl als Werkstoff der Zukunft.* Techn. Bedeutung des Eisens, techn. u. wirtschaftliche Fortschritte auf dem Gebiete des Stahles. (Montan. Rdsch. **26**. Nr. 20. Suppl. 7—8. 16/10. 1934. Essen.) EDENS.

A. E. White, C. L. Clark und **R. L. Wilson**, *Eignung von Stählen für hohe Temperaturen bei der Petroleumverarbeitung.* Vff. untersuchen Stähle verschiedener Zus. auf ihre Zugfestigkeit, Zähigkeit, Kriechgrenze, Gefügebeständigkeit sowie Korrosions- u. Oxydationssicherheit. (Oil Gas J. **33**. Nr. 11. 16—19 u. 51. 2/8. 1934. Michigan, Univ., u. Timken Steel & Tube Co., V. St. A.). HABBEL.

A. E. White, C. L. Clark und **R. L. Wilson**, *Faktoren, die die Strukturveränderung von Stahllegierungen, wie sie in Raffinationsbetrieben bei hohen Temperaturen zur Anwendung gelangen, beeinflussen.* Prüfung der verschiedensten Stahllegierungen bei verschieden hohen Tempp. unter Zug u. Druck u. der dabei eintretenden Veränderungen der Kornstruktur u. Krystallformen. (Oil Gas J. **33**. Nr. 12. 16. 33—36. 9/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

J. F. Kesper, *Über das neuere Armco-Eisen und seine vorzügliche Eignung für den gesamten Apparatebau.* Angaben über Eigg., Verarbeitbarkeit u. Verwendungsmöglichkeiten von Armcoeisen. (Apparatebau **46**. 245—46. 9/11. 1934. Essen.) EDENS.

M. Gatti, *Herstellung und Verarbeitung von nichtrostendem Stahl.* Nach einer Zusammenstellung der verschiedenen Arten von nichtrostendem Stahl wird die Chargenführung bei der Herst., das Vergießen, die Behandlung der Blöcke, das Erwärmen vor dem Walzen u. das Walzen, die anschließende Wärmebehandlung u. ihr Einfluß auf die Lsg. des C (Verhinderung der interkrystallinen Korrosion), das Beizen, die Kaltverformung u. das Schweißen besprochen. (Metallurgia ital. **26**. 420—28. Juni 1934.) WENTRUP.

Georges Delbart, *Beitrag zur Kenntnis der Wärmebehandlung von Feinblechen.* Vf. vergleicht die Wrkg. der langdauernden Kastenglühung mit der der kurzzeitigen

Normalisierungsglühung. Nach Angaben über die Entkohlung in Abhängigkeit von der Blechstärke u. ihre Wrkg. auf die Festigkeitseigg. untersucht er die mechan. Eigg. nach dem Walzen u. der Kastenglühung bei 850° unter Berücksichtigung der dabei eintretenden Gefügeänderungen. In gleicher Weise behandelt er die Wrkg. der Normalisierungsglühung. Weiter geht er auf die Gefügeänderungen beim Kaltwalzen u. beim Warmwalzen ein u. bespricht dabei besonders die beobachtete unterschiedliche Kornausbildung („Basaltstruktur"). (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 454—63. April 1934.) WENTRUP.

H. Kayseler, *Über die Eigenschaften von verschieden behandeltem Bandstahl mit besonderer Berücksichtigung der Tiefzieheignung und deren Prüfung.* Ausführliche Mitt. über einen Teil der C. **1934**. II. 3671 referierten Unterss. — An einem S.-M.-Stahl mit 0,09% C u. einem Thomasstahl mit 0,05% C wird der Einfluß der Glühtemp. bei 650°, 700°, 750° u. 950° nach verschiedenen Vorwalzgraden bis 70%, ferner der Einfluß des Nachwalzgrades bis 12% bei den einzelnen Vorwalzgraden u. Glühstufen, schließlich der Einfluß des Anlassens auf 200°, 450° u. 550° auf die Zerreißeigg., Rockwellhärte, Biegeeigg. u. Tiefziehfähigkeit untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Temp. der Zwischenglühung im Rekrystallisationsgebiet von untergeordneter Bedeutung ist. Durch umkrystallisierendes Glühen werden die mechan. u. technolog. Eigg., insbesondere die Festigkeits- u. Tiefungswerte, verbessert. Der Vorwalzgrad ist für normalisierend zwischengeglühtes Material nur von geringer Bedeutung, dagegen ist bei rekrystallisierendem Zwischenglühen der Einfluß des Vorwalzgrades sehr stark. Bestwerte der Dehnung u. Tiefziehfähigkeit werden bei 35%ig. Vorreckung erzielt, höchste Biegezahlen durch rekrystallisierendes Glühen unter Anwendung starker Vorwalzgrade. Kurzfristiges Anlassen erhöht die Dehnung beträchtlich, ohne die Festigkeit zu vermindern, während Streckgrenze u. Streckgrenzenverhältnis bei leichten Nachwalzgraden von 1—3% erhöht, bei stärkeren Nachwalzungen erniedrigt werden. Im 2. Teil der Arbeit wird über die Entw. eines Verf. zur Prüfung der Tiefzieheignung berichtet, bei dem das Keilziehverf. u. die Tiefungsprobe nacheinander u. am gleichen Probestück durchgeführt werden. Ferner wird gezeigt, wie aus den Werten des n. Zerreißvers. die Grenze der Ziehfähigkeit ermittelt werden kann. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **4**. 39—82. April 1934.) EDENS.

Werner Frölich, *Zur Umarbeitung von Kupferabfällen.* Prakt. Anweisungen. (Chemiker-Ztg. **58**. 920—21. 14/11. 1934. Potsdam.) GOLDBACH.

Ivan Čerkesov, *Über den Einfluß kleiner Mengen von Nickel auf die Eigenschaften der Bronzen und Messinge.* (Vgl. C. **1934**. II. 661.) An der Literatur entnommenen Beispielen zeigt Vf., daß ein Zusatz von Ni zu Cu-Legierungen folgende Wrkgg. hat: Erhöhung der Duktilität, Zähigkeit, Festigkeit u. Härte, feineres Korn, kompaktere u. homogenere Struktur, höhere Verfestigung, Warmfestigkeit, Korrosionsfestigkeit u. Bearbeitbarkeit, Verbesserung der Pb-Aufnahmefähigkeit. Ni-haltige Bronzen u. Messinge können vorteilhaft statt teurerer Legierungen angewandt werden. In einer Tabelle werden mechan. Eigg. u. techn. Anwendungsmöglichkeiten der besprochenen Legierungen zusammengestellt. (Chem. Obzor **9**. 156—60. 30/9. 1934. Prag.) R. K. MÜ.

R. C. Stockton, *Einiges über Phosphorbronze.* Gießtechn. Erörterungen über Rohmaterial, Einschmelzen, Gießform, Einguß u. Steiger, Wärmeleitfähigkeit der Form, Gießtemp., Schwindlöcher u. Gießverff. für P-Bronzeguß. (Metal Ind., London **45**. 315—17. 6/10. 1934.) GOLDBACH.

Charles W. Stillwell und **Edward S. Turnipseed**, *Der Mechanismus der Entzinkung. Die Korrosion von ε-Messing.* Um den Vorgang der Entzinkung zu verfolgen, wurde der Korrosionsverlauf von ε-Messing durch Röntgenbeugungsverss. überwacht. Bei der Korrosion von ε-Messing sind 4 Fälle möglich: 1. völlige Auflsg., da eine intermetall. Verb. ein bestimmtes Potential aufweist, 2. Auflsg. von ε-Messing u. Wiederabscheidung von Cu durch Verdrängung, 3. nur Zn geht in Lsg.; die verbleibende Oberflächenschicht besteht aus dem Cu-reicheren γ-Messing, 4. nur Zn geht in Lsg.; die Oberflächenschicht besteht aus Rein-Cu in Kontakt mit ε-Messing. — Korrosionsverss. von verschiedener Dauer in verschieden starker HNO_3, H_2SO_4, HCl u. $CH_3 \cdot COOH$ ergaben, daß sich bei 4 Min. langem Ätzen mit H_2SO_4 als erste Schicht Cu bildet; nach 12 Min. entstehen β- u. γ-Messinge zwischen der äußeren Cu-Schicht u. dem noch nicht angegriffenen ε-Messing. 1-std. Ätzen mit CH_3COOH erzeugte als erste Schicht γ-Messing. Allgemein hängt der Korrosionsverlauf von der Acidität u. dem Oxydationsvermögen der angreifenden Lsg. ab. Starke Säuren lösen Cu u. Zn auf, wobei Cu mitunter wieder abgeschieden wird. Schwach saure Lsgg. lösen nur Zn.

Krystallines ZnO tritt meist in der Korrosionsschicht der Proben auf, die längere Zeit in der Lsg. lagerten. Das kann durch Wiederausscheidung von Zn-Ionen entstehen, die infolge beschränkter Diffusionsmöglichkeit in der von der Säure verlassenen Schicht eingeschlossen blieben. (Ind. Engng. Chem. **26**. 740—43. Juli 1934. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) Goldbach.

—, *Nickel und seine Legierungen. Verwendung in der chemischen Industrie.* (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **43**. 214—17. Aug. 1934.) Goldbach.

N. T. Baljakin, *Die Legierung ATV.* Untersucht wurde die Cr-Ni-Legierung folgender Zus.: 0,37% C, 1,94% Mn, 0,003% S, 13,27% Cr, 32,67% Ni u. 51,68% Fe. Für diese Legierung werden angegeben das spezif. Gewicht, der Temp.-Ausdehnungskoeff. sowie der spezif. elektr. Widerstand; Diagramm über die Veränderung der mechan. Eigg. des kaltgezogenen Drahtes obiger Legierung in Abhängigkeit von der Temp. der Warmbehandlung. Gattierung u. Behandlung des im Tiegelofen erschmolzenen Cr-Ni-Stahlgusses. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 7. 102—03. Juli 1934. Unters.-Lab. Ischstahlsawoda.) Hochstein.

E. Becker, *Das Fertigstellen und Prüfen von Aluminiumgußstücken.* Das Sandstrahlen, Bürsten, Beizen, Schleifen, Polieren u. Kugeltrommelpolieren von Al-Guß wird erörtert u. die Prüfung der Gußstücke auf Dichtigkeit nach dem Druck- u. nach dem Ölvers. beschrieben. (Z. ges. Gießereipraxis **55**. 455—56. 28/10. 1934.) Goldb.

F. M. Howell und **D. A. Paul**, *Die Eigenschaften von Aluminium und zwei seiner Legierungen bei erhöhten Temperaturen.* Zugverss. an walzharten, halbharten u. ausgeglühten Blechen aus Rein-Al, Rein-Al + 1,25% Mn (Legierung 3 S) u. Rein-Al + 1,25% Mn + 1,0% Mg (Legierung 4 S) bei 100, 150, 200, 250, 300 u. 350°. — Bis zu 150° büßten die Proben von ihrer Härte nichts ein. Längeres Glühen bei 150° ruft bei den halbharten 3 S-Proben keinen merkbaren, bei allen anderen Proben einen sehr geringen Härterückgang hervor. Die Zugfestigkeit der walzharten Rein-Al- u. 3 S-Bleche wird durch längeres Glühen bei 150° nicht geändert, die Fließgrenze steigt um etwa 20%. Diese Steigerung wird durch das Lösen innerer Spannungen erklärt. Bei höheren Tempp. verlieren die walzharten Bleche aller drei Werkstoffe ihre Festigkeit schneller als die halbharten. (Metals and Alloys **5**. 176—79. Aug. 1934. New Kensington, Pa., Aluminum Co. of America, Aluminum Res. Lab.) Goldbach.

W. Wiederholt, *Chemische und elektrochemische Oberflächenbehandlung von Aluminium.* Die verschiedenen Wege zur Erzeugung von Deckschichten auf Al werden gezeigt, die der Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, der Verfärbung der Oberfläche, der Erhöhung der Härte u. Verschleißfestigkeit oder der Verbesserung der Isolationsfähigkeit dienen sollen. (Chem. Fabrik **7**. 361—64. 17/10. 1934. Charlottenburg.) Goldbach.

G. O. Taylor, *Die Anwendung von anodisch oxydiertem Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Nach einem Hinweis auf die dekorativen Wrkgg., die chem. u. physikal. Eigg. des anod. erzeugten Oxydfilms auf Al u. seinen Legierungen werden die verschiedenen Verwendungsgebiete für derart behandelte Al-Teile (Luftfahrt, Haushaltgegenstände, elektr. Stromrichter, Isolation, chem. Apparate, Baubeschläge) aufgezählt. (Metallurgia **11**. Nr. 61. 15—16. Nov. 1934.) Goldbach.

E. Schmid und **G. Siebel**, *Studien zur Entmischung übersättigter Leichtmetallegierungen.* Übersätt. u. homogenisierte Zn-Mg-Legierungen (10 u. 4,7% Zn, Rest Mg), Al-Mg-Legierungen (13,4 u. 7,8% Al, Rest Mg) u. Mg-Al-Legierungen (18,0, 11,5 u. 9,8% Mg, Rest Al) werden bei 218° bzw. 156° angelassen. Die Abhängigkeit der eintretenden Entmischung von der Anlaßdauer wird für polykrystallines Metall sowie für Legierungseinkrystalle auf röntgenograph. Wege ermittelt. Die Entmischungsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender Übersättigung erheblich ab; bei Einkrystallen erfolgt die Entmischung beträchtlich langsamer als bei Vielkrystallen gleicher Konz. Bei Zn-Mg-Vielkrystallen strebt die Konz. stetig von der des übersätt. der des stabilen Zustands zu; die gleichzeitige Ggw. von Mischkrystallen verschiedener Konz. wird nicht beobachtet. Bei den Al-Mg-Vielkrystallen erfolgt die Entmischung deutlich zweiphasig. Die Menge des stabilen Mischkrystalls nimmt mit zunehmender Anlaßdauer stetig zu, die des übersätt. ab. Bei den Mg-Al-Legierungen treten neben den beiden bei Al-Mg beobachteten Konzz. auch noch alle dazwischenliegenden Konzz. auf. Der Einfluß der Entmischung auf die Festigkeitseigg. (Festigkeit, Streckgrenze, Dehnung, Schubverfestigung) wird an vielkrystallinen Proben untersucht, die nach dem Homogenisieren verschieden lang im Ölbad auf 215° angelassen u. hierauf abgeschreckt worden waren. Die durch die therm. Vergütung bewirkten Änderungen

der Festigkeitseigg. u. die Entmischung werden einander gegenübergestellt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **13**. 765—68. 2/11. 1934. Bitterfeld, Elektron-Versuchsanstalt der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) GLAUNER.

Albert Portevin, *Die Vorgänge beim Abschrecken und Anlassen von Legierungen.* Schluß von C. **1934**. II. 3310. (Technique mod. **26**. 682—90. 15/10. 1934.) GOLDBACH.

J. W. Donaldson, *Die Verwendung von Silicium in der Metallwirtschaft.* Der Einfluß von Si als Legierungskomponente auf die Eigg. von Si-Stahl (Verringerung der magnet. Hysteresis, Erhöhung des elektr. Widerstandes, Verbesserung der magnet. Permeabilität), von Fe-Si-Legierungen (Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit u. der Wärmeleitfähigkeit), von hoch-Si-haltigem Gußeisen (Unterdrückung von Volumenveränderungen) von Si-Al-Legierungen (Silumin), von Cu-Si-Legierungen (Siliciumbronzen: 4% Si; Härtesteigerung) u. von Si-Ni-Legierungen (hohe Korrosionsbeständigkeit u. Verschleißfestigkeit). (Metallurgia **11**. Nr. 61. 20—22. Nov. 1934.) GOLDBACH.

N. Sarubin und **L. Molkow**, *Untersuchung von nach keramischem Verfahren hergestellten Legierungen.* Gewinnung u. Zus. der metall. Carbidpulver WC, TaC, TiC u. Mo_2C sowie Gewinnungsmethode von Co u. Ni. Sinterung der Hartmetalle. Metallograph. Unters. der Systeme Mo_2C-Co, TaC-Co u. TiC-Co. Zusammenstellung der chem. Zus., der Wärmebehandlung u. der Mikrostruktur der untersuchten Legierungen obiger Systeme. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 7. 59—68. Juli 1934. Metallograph.-Lab. Elekrosawoda.) HOCHSTEIN.

—, *Einteilung, Eigenschaften und Weiterverarbeitung von Nichteisenmetallabfällen.* Ausführliche Besprechung, die sich mit Cu- u. Cu-Lagermetallen, Messing u. Bronzen (Späne u. Preßteile) sowie mit Sn-, Pb-, Al- u. Zn-Schrott befaßt. (Metallurgia **10**. Nr. 56/58. 47—48. 79—81. 117—18. Aug. 1934.) GOLDBACH.

R. Mailänder und **W. Ruttmann**, *Einfluß von Oberflächenbeschaffenheit, Randschichten und Korrosion auf die Dauerfestigkeit.* Nach kurzer Übersicht über die neue Festigkeitsberechnung, unter besonderer Berücksichtigung des Kerbfaktors oder Formziffer α_k, gehen Vff. auf den Einfluß des Oberflächenzustandes u. der Randschicht auf die Dauerfestigkeit von Stählen ein, wobei besonders deren Beeinflussung durch die Guß- u. Walzhaut, Einschlüsse u. Faserverlauf, wobei in diesem Zusammenhang kurz die Dauerfestigkeit von Schweißverbb. gestreift wird, sowie durch die Bearbeitung erläutert wird. Es werden weiter die Möglichkeiten der Oberflächenverbesserungen — Oberflächendrücken bzw. Prägepolieren, Preßfinish- u. Wolkenbruchverf., sowie Beizen der Oberfläche, Zementieren u. Nitrieren — kurz besprochen. (Maschinenbau. Der Betrieb **13**. 577—81. Nov. 1934.) FRANKE.

E. Siebel und **E. Kopf**, *Versuche über die Festigkeitseigenschaften von Metallrohren bei der Beanspruchung durch Innendruck.* Nach Eingehen auf den Zusammenhang zwischen der Fließgrenze eines Werkstoffs u. der Festigkeit beim Zugvers. u. Innendruckvers. werden Innendruckverss. mit Röhren aus Flußstahl (St 35,29) Lautal, Cu, Messing u. Pb beschrieben. Die Zugfestigkeit ist beim Innendruckvers. bei allen Werkstoffen gegenüber den beim Zugvers. ermittelten Werten stark herabgesetzt, was sich am stärksten bei den wärmebehandelten Lautalrohren u. den gezogenen Messingrohren ausprägte; in beiden Fällen betrug der Abfall der Zugfestigkeit nahezu 20%. Während bei weich geglühtem Cu ebenfalls ein Unterschied in dieser Größe auftrat, zeigte sich beim hartgezogenen Cu keine Änderung der Festigkeit. (Z. Metallkunde **26**. 169—72. Aug. 1934. Stuttgart, Material-Prüfungsanstalt an der Techn. Hochsch.) GOLDBACH.

I. A. Oding, *Der Mechanismus des Kriechens von Metallen.* Nach den Ausführungen des Vf. setzt sich das Fließen der Metalle aus zwei gleichzeitig auftretenden Erscheinungen zusammen, u. zwar 1. aus der Entfestigung des Metalles infolge der Erwärmung u. 2. aus der Verfestigung infolge der plast. Verformung. Zur Best. der Kriechgeschwindigkeit bei verschiedenen Belastungen für einen weichen C- u. einen Cr-Ni-Mo-Stahl wird die Abhängigkeit zwischen der Ent- u. Verfestigungsgeschwindigkeit festgestellt. Es wird vom Vf. die Methode der Best. der Kriechgeschwindigkeit auf Grund der Entfestigungsgeschwindigkeit vorgeschlagen. (Metallurg [russ.: Metallurg] **9**. Nr. 1. 14—24. 1934. Leningrader elektromechan. Inst.) HOCHSTEIN.

H. Montgomery und **J. W. Bolton**, *Öfen für Prüfungen bei erhöhter Temperatur.* Vff. beschreiben die Ausführung zweier Ni-Cr-Drahtöfen, die sich für die Verwendung bei der Prüfung der Kriechfestigkeit u. Zugfestigkeit bei erhöhten Tempp. bewährt haben. Besonders wird auch auf die zweckmäßigste Anordnung der Thermoelemente am Versuchskörper eingegangen. (Metals and Alloys **5**. 127—28. 1934.) WENTRUP.

A. A. Gelfenbein, *Magnetisches Defektoskop.* Beschreibung des magnet. Defektoskopen von KARPOW. Als Vorzüge dieser Unters.-Apparatur werden angeführt: 1. der Ring, welcher das Unters.-Objekt umschließt, gestattet, dasselbe von allen Seiten auf einmal zu untersuchen. 2. Das magnet. Feld als richtende Kraft erteilt dem Defektoskopen eine größere Empfindlichkeit als die Verwendung einer Feder für denselben Zweck. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 7. 57—59. Juli 1934.) HOCHSTEIN.

E. Siebel, *Bestimmung und Auswirkung von Eigenspannungen unter besonderer Berücksichtigung von Schweißungen.* Die Berechnung der Eigenspannungen, als deren Entstehungsursache örtlich auftretende bleibende Formänderungen, hervorgerufen durch eine ungleichförmig wirkende Belastung oder Erwärmung, erkannt worden sind, bereitet große Schwierigkeiten, so daß man meist auf eine Messung derselben angewiesen sein wird. Hierfür kommen die röntgenograph. Best. des Netzebenenabstandes oder Rückfederungsmessungen bei der Auslösung der Spannungen in Betracht, wobei die letzte Methode den vollkommensten Einblick in die Verteilung der Eigenspannungen gewährt, aber eine Zerstörung des Werkstückes zur Spannungsauslsg. bedingt. — Bei der Herst. von Schweißnähten ist mit Eigenspannungen zu rechnen, welche bis an die Streckgrenze des Blechwerkstoffs heranreichen u. diese in der Schweißnaht zum Teil noch übertreffen. Beim Aufbringen einer äußeren Beanspruchung werden die Eigenspannungen jedoch normalerweise so weit abgebaut, daß die Gesamtbeanspruchung an der Streckgrenze des Werkstoffs liegt. Bei zylindr. Behältern ist der Spannungsabbau dabei in der Umfangsrichtung größer als in der Längsrichtung. Um einen Spannungsabbau zu ermöglichen, muß der betreffende Werkstoff bei den in Frage kommenden Beanspruchungszuständen noch ein genügendes Formänderungsvermögen besitzen. Bei zähen Werkstoffen besteht eine Gefahr, daß die techn. Kohäsion infolge der Eigenspannungen überschritten wird, nur dann, wenn der Spannungsabbau unter der Einw. mehrachsiger Spannungszustände behindert ist. Da mehrachsige Zugbeanspruchungen auch an unganzen Stellen, Einschlüssen u. dgl., wie sie in Schweissungen nie ganz vermieden werden können, auftreten, wurden Verss. über das Formänderungsvermögen von gekerbten Stäben durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß bei derartigen Proben das Formänderungsvermögen sehr stark vom Gefügezustand des Werkstoffs abhängig ist u. bei weichem Flußstahl in gealtertem Zustande nahezu völlig verloren geht. Bei Verwendung von Werkstoffen, die nicht alterungsbeständig sind, sowie von unlegierten Elektroden erscheint daher ein normalisierendes Glühen der Schweißungen wichtig. (Wärme **57**. 781—87. 17/11. 1934. Stuttgart, Techn. Hochschule.) FRANKE.

L. Losana, *Die Veränderung des angelieferten Werkstoffs durch die Lichtbogenschweißung.* Vf. untersucht die Veränderung der chem. Zus. des Werkstoffes bei Verwendung nicht ummantelter Elektroden in Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser, von der Stromstärke, von der Größe des Lichtbogens u. der Zus. der Elektrode. Gleiche Unterss. werden an ummantelten Elektroden vorgenommen u. dabei insbesondere der Einfluß der chem. Zus. des Mantelmaterials auf die Zus. des Werkstoffes festgestellt. Die Veränderung der chem. Zus. war bei nichtummantelten Elektroden besonders stark, vor allem konnte eine starke N-Aufnahme nicht verhindert werden. Aber auch bei ummantelten Elektroden ist dies sehr schwierig. Besonderen Einfluß hat der Elektrodendurchmesser. Größere Durchmesser wirken im allgemeinen günstig. Die Veränderung der chem. Zus. steigt weiterhin etwa mit dem Quadrat der Stromstärke. (Metallurgia ital. **26**. 391—403. Juni 1934.) WENTRUP.

G. Calbiani, *Der Einfluß der Acetylenschweißung auf die mechanischen Eigenschaften von Rohren für die Konstruktion von Flugzeugen.* Vf. untersucht Rohre aus einem C-Stahl (0,15% C) u. einem Cr-Mo-Stahl (0,25—0,35% C, 0,8—1,1% Cr, 0,15 bis 0,25% Mo) im unverarbeiteten Zustand nach der Schweißung, nach Schweißung u. teilweiser Glühung, sowie vollständiger Normalisierung hinsichtlich ihrer mechan. Eigg. u. des Gefüges in der Nähe der Schweißstelle. (Metallurgia ital. **26**. 404—19. Juni 1934.) WENTRUP.

L. W. Stepanow und **A. A. Timochin**, *Beizung von Eisen in Mineralsäuren in Gegenwart von „Regulatoren".* Die als Beizregulatoren bezeichneten Präparate verhindern bei der Beizung von Eisen in wss. Säurelsgg. die Lsg. des Grundmetalls ohne Lsg. der Oxyde zu verhindern u. die Metallqualität zu beeinträchtigen. Sie verringern stark die bei der Beizung entstehende Gasentw. u. bieten die Möglichkeit, kräftigere Säurelsgg. ohne Gefahr für einen zu starken Angriff auf das Metall zu benutzen. Der

bei der Durchführung einer n. Beizung auftretende Metallgewichtsverlust von 3 bis 4% wird durch die Regulatoren auf 1,0—1,5% verringert, wobei der Säureverbrauch um ca. 40—50% fällt. Der Zusatz an Beizpräparat beträgt ca. 0,8%. Die Beizmittel werden durch Hydrolyse tier., eiweißhaltiger Stoffe, wie z. B. Milch- u. Blutmolke, Blut, Galle, Leimgallerte hergestellt. Die Wrkg. der von den Vff. ausgearbeiteten Präparate besteht darin, daß die Stoffe, die durch den hydrolyt. Zerfall der Proteine gebildet werden u. das Radikal COOH, OH, NH_2S enthalten, capillarakt. sind. Die orientierten Polarmoleküle dieser Verbb., die auf dem Metall adsorbiert werden, werden verhältnismäßig wenig auf der Oberfläche der Oxyde adsorbiert u. schützen diese nicht vor Lsg. Die Beizsäure reagiert daher in der Hauptsache mit den Oxyden u. löst sie, wobei das Metall vor Lsg. durch die adsorbierte Schicht geschützt wird. Es wurden für die Beizung von Eisen, Kohlenstoffstahl u. Spezialstähle drei Arten von Zusatzmitteln ausgearbeitet. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 1. 102—11. Nr. 2. 61—75. 1934.) HOCHSTEIN.

—, *Säurebeizung von Nichteisen-Metallbestandteilen vor der Anwendung organischer Überzüge.* Ausführliche Beizvorschriften, von denen die folgenden anzuführen wären: 1. Al-Bronze: Zur Entfernung des Zunders dient H_2SO_4 (20 Vol.-%, 70°, 1 Min.). — 2. Ni—Cu: Gleiche Beize (h.) oder 1 Teil HNO_3, 1 Teil H_2SO_4, 5 Teile W. (k.). — 3. Ni: Elektrolyt. in Eg. + $HClO_4$, 4:1. — 4. Monelmetall: 10% H_2SO_4 oder 50% HCl mit je 2% Na_2CrO_4 oder $Fe(NO_3)_3$, 60—80°. — 5. W u. Mo: Einige Sekunden in geschmolzenes $NaNO_2$ tauchen, in W. abschrecken. W: HF mit 5% HNO_3. (Synthet. appl. Finishes **5**. 118—21. Aug. 1934.) KUTZELNIGG.

N. Ransohoff, *Reinigung von Metallteilen.* Besprechung der Trommel- u. Barrel-Verff. zur stetigen u. selbsttätigen Reinigung von Metallwaren. (Metal Clean. Finish. **6**. 469—72. Sept. 1934. Cincinnati.) KUTZELNIGG.

Alfred B. Searle, *Metallreinigungsmittel.* Allgemeines über die Metallreinigung sowie Angabe einiger Reinigungsmittel für Stahl, Ag, Cu, Sn, Au, Al. (Chemist and Druggist **121**. 462—63. 13/10. 1934.) KUTZELNIGG.

W. M. Gusskow und **A. S. Riwkind**, *Vereinheitlichung der Zusammensetzung von Nickel-Elektroplattierungsbädern.* Zusammenstellung von Ni-Bädern zur Herst. von Überzügen auf Fe, Cu oder Cu-Legierungen zu dekorativen oder antikorrosiven Zwecken. Unterss. über den Einfluß der Konz. von $NiSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ u. H_3BO_3 sowie über den Einfluß von Chloriden u. von der Badtemp. auf das Arbeiten der Ni-Bäder. Korrosionsunterss. der vernickelten Proben in verd. H_2SO_4. (Metallurg [russ.: Metallurg] **9**. Nr. 1. 69—85. 1934. Leningrader Abt. Elektrochimeta.) HOCHSTEIN.

Edmond Guillermet, *Über die Elektrolyse der Chloride des Zinks und des Cadmiums in methylalkoholischer Lösung.* In Fortsetzung seiner Unterss. (vgl. C. **1934**. I. 3323) elektrolysiert Vf. methylalkoh. Lsgg. von $ZnCl_2$ u. $CdCl_2$. Es werden die gleichen Konzz. u. Stromstärken gewählt u. der Einfluß von Säure untersucht. Es bilden sich im Falle des $ZnCl_2$ festhaftende Ndd. an der Kathode, in saurer Lsg. aus reinem Zn, in den anderen Fällen etwas Oxychlorid enthaltend. Die Ausbeuten sind am besten bei Anwendung einer Zn-Anode. Wegen seiner geringeren Löslichkeit sind die Konzz. bei Anwendung der $CdCl_2$-Lsg. kleiner. Es werden an der Kathode keine festhaftenden Ndd. erhalten, sondern nur schwammige oder krystallisierte Abscheidungen, immer verunreinigt durch Oxychloride. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 191—93. 16/7. 1934.) GAEDE.

Colin G. Fink und **P. Deren**, *Rheniumplattierung.* Glänzende u. harte Re-Überzüge wurden aus verschiedenen wss.-Re-Lsgg. erhalten. Re läßt sich sehr rasch abscheiden, u. es können Ndd. jeder gewünschten Dicke erhalten werden. Das Streuvermögen der Bäder ist gut. Die Überzüge sind gegen HCl sehr beständig. Arbeitsvorschrift (Beispiel): 11 g/l $KReO_4$, 3,3 g/l H_2SO_4 (D. 1,84), p_H = 0,9, Temp. 25—45°, Stromdichte 10—14 Amp./qdm. (Trans. electrochem. Soc. **66**. Preprint 36. 4 Seiten. 1934. New York, Columbia Univ. Sep.) KUTZELNIGG.

O. I. Wer und **M. M. Romanow**, *Widerstandsfähigkeit von nichtrostenden Legierungen und Aluminiumbronzen in Phosphorsäure.* Unters. der Widerstandsfähigkeit gegen Phosphorsäure bei folgenden Legierungen: 1. Hoch Cr-haltiger Stahl mit 0,5% C, 37% Cr, 2,5% Si. 2. Cr-Mn-Stahl mit 0,1% C, 18% Cr, 8% Mn. 3. Nichtrostendes, hoch Cr-haltiges Gußeisen mit 2,5% C, 1,5% Si, 35% Cr u. 4. Al-Bronze mit 10% Al, 0,6% Cr, 0,4% Fe. Abhängigkeit des Gewichtsverlustes u. der mechan. Eigg. der untersuchten Proben von der Konz. u. der Temp. der Phosphorsäure sowie von der

Verweilzeit der Proben in ihr. (Metallurg [russ.: Metallurg] **9**. Nr. 1. 48—57. 1934. Zentral-Inst. d. Metalle.) HOCHSTEIN.

—, *Über die Korrosion von Kondensatorrohren.* Zusammenfassendes über die Ursachen für die Korrosion von Kondensatorrohren aus Barroniametall, einer 85-5-Cu-Zn-Legierung, insbesondere über interkrystalline Korrosion u. über die Schutzwrkg. der Zunderschicht. (Chem. Age **31**. 99—100. 4/8. 1934.) EDENS.

Oreste Carrasco, *Korrosionserscheinungen an Blechdosen.* II. (I. vgl. C. **1932**. I. 1948.) Vf. untersucht die Ursachen u. den Verlauf der Korrosion von Konservendosen. Vergleichsverss. zeigen, daß die Natur der in den Dosen befindlichen Konserven u. die Aufbewahrungsbedingungen zwar die Korrosion begünstigen können, daß aber der Grad der Korrosion sehr wesentlich von dem Dosenmaterial, besonders vom Grundmetall, weniger von der Stärke der Sn-Schicht abhängt. Die Bestandteile der verwendeten Fe-Legierung beeinflussen offenbar durch sekundäre elektrochem. Rkk. mit dem Fe die in dem als Elektrolyt wirkenden Doseninhalt stattfindende elektrochem. Rk. zwischen Fe u. Sn u. damit die H_2-Entw., die als Maßstab für die Korrosion genommen wird. Der schon von anderen Autoren beobachtete Zusammenhang zwischen der (z. B. nach ERICHSEN bestimmten) Biegsamkeit u. der Korrosionsfestigkeit des Grundmetalles geht auf gemeinsame Ursachen dieser Eigg. (homogenes, feines Korn, n. Verunreinigungen in sehr beschränkten Grenzen, höchstens Spuren von Sulfiden) zurück. Vf. untersucht die Möglichkeit, die Biegeprobe durch Best. der EK. von Fe gegen Sn in n. Essigsäure bei allmählicher Zugabe von n. Essigsäure + 10% H_2O_2 zu ersetzen, ohne daß es aber gelänge, ein zuverlässiges Verf. auszuarbeiten. Besser ist die mkr. Unters. der verzinnten Proben nach mindestens 3-tägiger Einw. H_2O_2-haltiger Essigsäure, die halogenfrei sein muß. Kleine Mengen Si u. Cr scheinen günstig zu wirken. (G. Chim. ind. appl. **16**. 329—34. 10/8. 1934. S. Giovanni a Teduccio. Soc. Gen. Conserve Alimentari „Cirio".) R. K. MÜLLER.

Fried. Krupp Akt.-Ges. Friedrich-Alfred-Hütte, Rheinhausen (Erfinder: **Hugo Bansen**, Rheinhausen, und **Karl Löbbecke**, Berlin), *Behandlung von durch das Thomasverfahren weiter zu verarbeitenden Eisenbädern.* Die Anwendung des Verf. nach Patent 572 115 zum Vorfrischen von durch das Thomasverf. weiter zu verarbeitenden Eisenbädern in der Pfanne oder in einem Mischer, in dem normalerweise eine Frischwrkg. nicht eintritt. — Durch Einführung von fl. W. in das Fe-Bad werden Si u. ein Teil des C, Mn u. S aus dem Bade vor dem Verblasen entfernt. (**D. R. P. 601 959** Kl. 18b vom 30/1. 1930, ausg. 28/8. 1934. **Zus. zu D. R. P. 572 115; C. 1933. II. 1089. F. P. 39 552** vom 16/12. 1930, ausg. 30/11. 1931. D. Prior. 29/1. 1930. **Zus. zu F. P. 680 154; C. 1933. II. 4376. Belg. P. 375 844** vom 16/12. 1930, ausg. 30/6. 1931. D. Prior. 29/1. 1930. **Zus. zu Belg. P. 362 933; C. 1933. II. 1089.**) HABBEL.

Fried. Krupp Akt.-Ges. Friedrich-Alfred-Hütte, Rheinhausen, *Wärmebehandlung von Pro ileisen nach der Walzung.* Der Temp.-Verlauf von der Walztemp. bis zum Eintritt einer für das Gefüge u. die inneren Spannungen ungefährlichen Temp. wird in den verschieden starken Querschnitten so geführt, daß innere Spannungen vermieden werden u. ein gleichmäßiges Gefüge erzeugt wird. — Die Bldg. von Haarrissen, insbesondere bei Eisenbahnschienen, wird vermieden; die Beanspruchungsmöglichkeit des Werkstoffs wird erhöht. (**E. P. 358 785** vom 28/11. 1930, ausg. 5/11. 1931. D. Prior. 18/12. 1929. **F. P. 706 652** vom 28/11. 1930, ausg. 27/6. 1931. D. Prior. 18/12. 1929. **Belg. P. 375 392** vom 29/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931. D. Prior. 18/12. 1929.) HABBEL.

Tokushichi Mishima, Japan, *Dauermagnete aus Nickel-Aluminiumstählen* mit 5—40% Ni, 3—20% Al, Spuren bis 5% eines Metalles der Cr-Gruppe, bis 40% Co, bis 10% Mn, W, Mo oder V, bis 20% Cu, 0—1,5% C, Rest Fe u. Verunreinigungen. — Die Stähle entsprechen in ihren magnet. Werten etwa denen des F. P. 731 361; C. **1933**. I. 2460. Vgl. Japan. PP. 102 489 u. 102 490; C. **1934**. I. 456. (**F. P. 763 928** vom 7/11. 1933, ausg. 9/5. 1934. Japan. Priorr. 7. u. 12/11. 1932, 26/9. u. 4/10. 1933.) HABBEL.

Falconbridge Nikkelverk A/S., Kristiansand, Norwegen, *Reduktion von Nickeloxyd mit Gasen.* Das Reduktionsgas wird vor dem Eintritt in den Ofen auf eine Temp. erhitzt, die erheblich höher liegt als die Red.-Temp. des Ni-Oxyds. Auf diese Weise wird dem Ni-Oxyd die erforderliche Wärme durch die Gase zugeführt. Das Reduktionsgas wird z. B. mit einer Temp. von 500—700° in den Ofen eingeleitet. Das den Ofen verlassende Gas soll eine Temp. von 400—500° aufweisen. (**N. P. 54 138** vom 27/8. 1932, ausg. 9/7. 1934.) DREWS.

Calloy Ltd., London, England, und **Gustav Newton Kirsebom**, Bristol, England, *Herstellung von Aluminium-Siliciumlegierungen.* Zu einer Schmelze aus Al fügt man unterhalb der Oberfläche ein anderes Silicat als Erdalkalimetasilicat hinzu, z. B. Kaolin. Man erhält hierbei eine geschmolzene Legierung, sowie einen Al_2O_3 enthaltenden Schaum, der von der Legierung getrennt wird. Zur Überwindung der Oberflächentension des geschmolzenen Al wird das zuzusetzende Silicat in Stückform angewendet, wobei die Korngröße von 0,5—100 mm variieren kann. (Hierzu vgl. F. P. 749346; C. **1933**. II. 3915.) (**N. P. 54159** vom 20/12. 1933, ausg. 16/7. 1934.) DREWS.

Kaliwerke Aschersleben, Aschersleben, *Füllstoff für die Höhlungen menschlicher Zähne unter Verwendung von Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt* nach Pat. 524284, dad. gek., daß sonst nur Bi u. Sn enthaltenden Legierungen kleine Mengen Gallium zugegeben sind. Eine solche Legierung kann enthalten 40—80% Bi, 20—60% Sn u. 1/2—8% Ga oder z. B. 62,5% Bi, 37,2% Sn u. 1,3% Ga. (**D. R. P. 603456** Kl. 30h vom 21/11. 1933, ausg. 1/10. 1934. **Zus. zu D. R. P. 524284; C. 1931. II. 1164.**) SCHINDL.

Oxweld Acetylene Co., übert. von: **James M. Keir**, Bayside, N. Y., V. St. A., *Schweißen*, insbesondere von C-Stählen. Es wird ein Lichtbogen von mindestens 200 Amp. u. ein Schweißstab aus Fe mit maximal 0,6% C, ca. 0,3—1,5% Si, 0,5—3% Mn u. 1% V u./oder Zr verwendet. — Die Schweißnaht ist frei von schädlichen Einschlüssen. (**A. P. 1954297** vom 26/3. 1931, ausg. 10/4. 1934.) HABBEL.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **Joseph Humberstone**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Elektrische Schweißelektrode.* Die nackte Elektrode wird mit einem groben Gewebe bedeckt u. mit Flußmitteln imprägniert. Diese bestehen z. B. aus 10 (Teilen) Ferromangan, 10 Talk, 30 Feldspat u. 24 fl. Na-Silicat. (**E. P. 408183** vom 8/12. 1933, ausg. 26/4. 1934. A. Prior. 23/12. 1932.) H. WESTPH.

John Thompson (Wolverhampton) Ltd., **Albert Jeavons**, Wolverhampton, England, *Elektrische Schweißelektrode.* Sie wird mit Papier bewickelt, welches mit Na-Silicat, event. unter Zufügung eines Legierungsmetalls in Pulverform, bedeckt wird. Das Papier ergibt bei der Verbrennung Schutzgase aus CO bzw. CO_2. (**E. P. 408719** vom 3/11. 1932, ausg. 10/5. 1934.) H. WESTPHAL.

Murex Welding Processes Ltd. und **Edward John Clarke**, London, *Schweißelektrode*, dad. gek., daß sie mit verwebten oder verflochtenen, feinen Drähten umgeben u. dann so mit Flußmitteln bedeckt wird, daß die Kreuzungsstellen der Drähte frei bleiben. Diese dienen der Stromzufuhr. Das Drahtgeflecht sichert guten Stromübergang u. festen Halt für die Flußmittel. (**E. P. 415035** vom 14/2. 1933, ausg. 13/9. 1934.) H. WESTPHAL.

Thomas P. Champion, übert. von: **Robert R. Applegate**, Shaker Heights, Oh., *Schweißelektrode*, welche auf das Werkstück aufgelegt wird u. dort selbsttätig abbrennt. Sie besitzt eine Umhüllung, die an den Auflagestellen dünner ist oder aus leichter abbrennenden Stoffen besteht als am übrigen Umfang. Hierdurch bildet sich an der Schweißstelle ein Dach, welches den Lichtbogen längs der Schweißnaht richtet u. Spritzen verhütet. Die Hülle besteht zweckmäßig aus 28% SiO_2, 14% Fe_2O_3, 18% Ferromangan, 12% Kaolin, 10% CaF_2, 4% NaF, 6% Kreide, 8% MnO_2. Der leichter brennende Teil der Hülle besteht z. B. aus 10% Al-Silicat, 18% Al_2O_3, 6% Carborundum, 20% $CaCO_3$, 10% Asbest, 12% ZrO_2, 16% Kaolin, 8% Na-Silicat. (**A. P. 1953942** vom 2/5. 1932, ausg. 10/4. 1934.) H. WESTPHAL.

Clifford B. Langstroth, Plainfield, N. J., **Edwin M. Martin**, New York, N. Y., *Schweißelektrode.* Metall in körniger oder Schnitzelform wird mit Kohlehydraten, wie Cellulose u. Holz, u. Bindemitteln, wie $CaCO_3$ oder Na-Silicat, in feuchtem Zustand gemischt, gepreßt u. getrocknet. Der M. kann Silicomangan u. ein nichttrocknendes Öl, wie Erdnußöl, beigemengt werden. Die Elektrode ist fest, biegsam u. erzeugt beim Schweißen Schutzgase. (**A. P. 1965657** vom 24/10. 1931, ausg. 10/7. 1934.) H. WESTPHAL.

Indiana Steel & Wire Co., Muncie, Ind., übert. von: **Harry R. Pennington**, Los Angeles, Cal., *Umhüllte Schweißelektrode* aus Fe. Unter Ausschluß von fl. Na-Silicat werden $CaCO_3$, Quarzmehl, Na_2CO_3 u. C mit einem als Bindemittel dienenden Lack, z. B. Nitrocelluloselack, Spiritus-Gummi-Lack, Schellack gemischt u. auf die gereinigte Elektrode aufgetragen u. getrocknet. Vorzugsweise besteht die Hülle aus 75% $CaCO_3$, 10% SiO_2, 10% Na_2CO_3, 5% C. Sie ist nicht hygroskop., springt nicht ab u. erzeugt im Lichtbogen Schutzgas aus CO_2 u. eine die Schweißstelle schützende Schlacke aus Ca-Na-Glas. (**A. P. 1972066** vom 30/4. 1931, ausg. 28/8. 1934.) H. WESTPHAL.

Indiana Steel & Wire Co., übert. von: **Harry R. Pennington**, Muncie, Ind., *Umhüllte Schweißelektrode.* Die Umhüllung enthält 8—75% Gummi arabicum u. weitere Zusätze. Für dicke Hüllen wird als zweckmäßig nachstehende Zus. angegeben: 13 bis 20% Gummi arabicum, 25% Alkalisilicat, z. B. Na- oder K-Silicat, 6—15% Ferromangan oder -silicium oder Silicomangan, 10—26% Quarzmehl, 10—30% Mg- oder Al-Silicat oder Hämatit. Dünne Hüllen enthalten 50—75% Gummi arabicum, sowie TiO_2, $CaCO_3$ u. Verbb. von Sr, Ce, Ba. Die Umhüllung ist festhaftend u. erzeugt im Lichtbogen Schutzgase aus CO u. CO_2. (**A. P. 1 972 067** vom 16/6. 1933, ausg. 28/8. 1934.) H. Westphal.

Harshaw Chemical Co., Cleveland, übert. von: **Paul R. Pine**, Elyria, Oh., V. St. A., *Elektrolytische Verzinnung.* Es wird eine saure $SnSO_4$-Lsg. als Elektrolyt verwendet, der eine Verb. zugesetzt wird, die durch Rk. von Kresol mit einem Aldehyd u. nachträgliche Sulfonierung entsteht. Das Kresol muß frei von o-Kresol sein. Als Aldehyd werden Formaldehyd, Paraldehyd verwendet u. zwar in Mengen von 1% bezogen auf die Kresolmenge. Kresol u. Aldehyd läßt man bei 130° aufeinander einwirken. Nach Beendigung der Rk. wird H_2SO_4 zugesetzt u. wieder auf 125° erhitzt, bis das Rk.-Prod. wasserlöslich ist. Ein Bad nach der Erfindung hat folgende Zus.: 6—8 oz/gal. $SnSO_4$, 6—18 H_2SO_4, 4—9 Zusatzstoff, 2—4 NaF, 0,3—1 $NiSO_4$. Temp. des Bades 20—50°, Stromdichte 10—100 Amp./Quadratfuß. Das Bad hat einen hohen Wirkungsgrad u. große Tiefenwrkg. (**E. P. 404 533** vom 26/5. 1933, ausg. 8/2. 1934. A. Prior. 28/1. 1933.) Markhoff.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zum Schutze von Metallen* gegen die korrodierende Wrkg. alkal. reagierender Fll., dad. gek., daß den Fll. Co(III)-Ammine, die kochbeständig sind, z. B. Dichlordiäthylendiammino-Co(III)-Salze zugegeben werden. — Die Salze können auch in der Fl. gebildet werden. — Zu den alkal. Fll. zählen die Lsgg. von NaOH, NH_4OH, Alkalicarbonaten, -phosphaten, -metasilicaten, -boraten, Seifen u. deren Mischungen. — Z. B. werden 30 (Teile) Na_3PO_4, 69 $NaSiO_3$ u. 1-Dichlorodiäthylendiammino-Co(III)-Nitrat gemischt. Eine 2%ig. wss. Lsg. greift verzinnte Gefäße bei 95° nicht an. (**E. P. 415 672** vom 27/3. 1934, ausg. 20/9. 1934. D. Prior. vom 18/5. 1933.) Schreiber.

IX. Organische Industrie.

M. Klar, *Herstellung von konzentrierter Essigsäure, direkt aus dem Holzessig, auf dem Wege der Extraktion oder der Absorption, oder der azeotropischen Entwässerung mittels organischer Flüssigkeiten.* Beschreibung der aus dem D. R. P. 28064 (1883) von Goering entwickelten neueren, dem Graukalkverf. wirtschaftlich überlegenen u. mit der synthet. Essigsäureherst. wettbewerbsfähigen Verff. Angabe von Arbeitsgängen nach dem genannten sowie dem Suida- u. Clamecy-Verf. (Chemiker-Ztg. **58**. 777—80. 1934. Wiesbaden.) Groszfeld.

Alterum Kredit-Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Alkalicyaniden* durch Einw. von N_2 bei hoher Temp. auf Mischungen aus Alkaliverbb. u. nicht backender Steinkohle als Rk.-Kohle unter Gewinnung des zur Aufrechterhaltung des Verf. erforderlichen Heizgases, dad. gek., daß gasreiche Kohle angewendet wird. (**D. R. P. 604 418** Kl. 12k vom 1/7. 1932, ausg. 20/10. 1934.) Maas.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Cyanursäure* (I). Man erhitzt 20 (Teile) *Allophansäurechlorid* einige Stdn. auf 290° unter öfterem Umrühren, wobei 14 chlorfreie I erhalten werden. — Ein aus Carbaminsäurechlorid durch Erwärmen auf 80° erhaltenes, zumeist aus *Biuretcarbonsäurechlorid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NHCO \cdot NHCOCl$, bestehendes Prod. wird auf 300° erhitzt. Man kann auch *Carbaminsäurechlorid* in Bzl. gel. zunächst 8 Stdn. auf 35°, u. dann nach Abdest. des Bzl. bis auf 300° erhitzen. (**E. P. 416 599** vom 8/5. 1933, ausg. 18/10. 1934.) Altpeter.

National Benzole Co., Ltd., und **Wilfred Hermann Hoffert**, London, England, *Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.* 114 l CS_2 enthaltendes Motorenbenzol (etwa 4,1% CS_2) werden mit 15 l einer Lsg. von CH_3OH, die 10% W. u. 2,88 kg Na_2O enthält, durch Rühren innig vermischt. Nach 1 Stde. wird die M. zur Trennung in Schichten stehen gelassen, die CH_3OH-Lsg. abgelassen, dann mit 18,3 l W. verd. u. diese Fl. in den Waschapp., in dem inzwischen eine nochmalige Waschung des Bzl. mit 2 l wss. CH_3OH-Lsg., die 414 g Na_2O enthielt, erfolgt war, gebracht, u. nach 10 Min. Rühren der Ruhe überlassen. Die wss. Schicht wird nun von dem bis auf 0,01% S als CS_2 ge-

reinigten C_6H_6 getrennt u. unter Kühlen mit 3,8 l 67%ig. H_2SO_4 unter Zufügen von 13,6 l W. neutralisiert. Diese M. wird nun fraktioniert dest. u. das unter 62° übergehende Destillat unter W. aufgefangen. Etwa 2 l roher CS_2 werden neben einer wss. CH_3OH-Fl. erhalten. Durch weitere Dest. bis über 97° werden 14,6 l wss. CH_3OH gewonnen. Der CS_2 wird nun zweimal mit 5 Vol.-% einer 5%ig. NaOH-Lsg. zur Entfernung von H_2S u. dann die eine Hälfte mit 5 Vol.-% 95%ig. H_2SO_4 u. schließlich mit wss. Alkalilsg. behandelt, worauf beide Teile fraktioniert dest. werden. Der nicht mit Säure behandelte Teil ist fast wasserhell, hat eine D. von 1,262 u. hinterläßt beim Verdampfen 0,6 mg/100 ml Rückstand, während der mit Säure gewaschene Teil wasserhell ist, eine D. von 1,269 u. einen Verdampfungsrückstand von 1,2 mg/100 ml aufweist. (**E. P. 416 404** vom 6/3. 1933, ausg. 11/10. 1934.) Holzamer.

Howard S. Paine, Ralph M. Kingsbury und **Elias Yanovsky**, Washington, D. C., V. St. A., *Gewinnung von Inulin.* 200 Pfund getrocknete Cichorienwurzeln (12% Feuchtigkeitsgeh.) werden 2-mal mit 80° w. W. extrahiert, so daß man nach Abpressen etwa 100 Gallonen Fl. erhält. Dann läßt man auf 40—50° erkalten, gibt 8 Pfund CaO nach Löschen hinzu. Der Nd. wird abfiltriert, worauf man in die Fl. CO_2 einleitet bis p_H = 8—9. Nach Filtration dampft man im Vakuum bis zur Konz. von 50% ein bei 90—95°. Beim Abkühlen auf Raumtemp. krystallisieren etwa 25 Pfund *Inulin* aus, das aus h. W. umkrystallisiert wird. (**A. P. 1 971 871** vom 10/8. 1932, ausg. 28/8. 1934.) Altpeter.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

P. Bellecour, *Dies und das über Färberei und Appretur von Seidenwaren.* Allgemeine Übersicht. (Ind. textile **51**. 544—46. Okt. 1934.) Friedemann.

Ernest H. Benzing, *Allgemeine Vorschriften für das Färben und Appretieren von gewirkten Bembergstoffen.* Vorschriften u. Rezepte. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 589—90. 22/10. 1934.) Friedemann.

—, *Übersicht über Methoden für den Druck mit Küpenfarbstoffen.* Allgemeines u. Histor.; Besprechung der heute üblichen Methoden; Ratschläge u. Rezepte. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **72**. 479—80. 491—92. 9/11. 1934.) Friedemann.

Hans Freytag und **Siegfried Preiss**, *Textilphotochemische Untersuchungen.* I. *Beiträge zur Uviolbemusterung.* (Vgl. C. **1932**. II. 1519.) Benzidin u. Tolidin werden in Ggw. von $NaNO_3$ durch UV-Strahlen von 400 gegen 200 mμ zu Farbstoffen oxydiert, die fest auf der Faser haften, die Schärfe des unter Schablonen oder Negativen erzielten Bildes ist von der Art des Gewebes abhängig. UV-Bestrahlung eines mit α-Naphthollsg. getränkten Gewebes ergibt eine zur Bemusterung untaugliche bräunliche Färbung, Zusatz von $NaNO_3$ führt zu waschunechten Prodd.; intensivere gelbbraun bis braun gefärbte Photoprodd. erhält man nach Zusatz von NaOH, die so gebildeten Prodd. lassen sich mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen kuppeln. Mit β-Naphthol u. Naphthol AS, die von 400 bis gegen 200 mμ UV-empfindlich sind, ließ sich keine brauchbare Uviolbemusterung erreichen. Mit Catechin u. $NaNO_3$ unter Schablonen erzeugte Muster ließen sich mit Diazoniumsalzlsgg. zu Azofarbstoffen entwickeln. (Mschr. Text.-Ind. **49**. 209—11. 1934. Brünn.) Süvern.

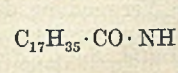
Siegfried Preiss, *Textilphotochemische Untersuchungen.* II. *Uviolbemusterungsverfahren vornehmlich für Seidengewebe.* (Fortsetzung der Arbeit von Freytag u. Preiss, s. vorst. Ref.) Naphthylamin- u. Aminonaphtholsulfosäuren geben Photooxydationsprodd., die auf Rohseide durchaus haltbare Färbungen liefern. Auch Chromotropsäure u. Dioxynaphthaline wurden zur Uviolbemusterung herangezogen. (Mschr. Text.-Ind. **49**. 231—33. 1934. Brünn.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte. Polarbrillantrot G* der J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, wird wie die bekannten Polarfarben angewendet. — Ein Fettalkoholsulfonat zum Abkochen, Waschen, Entschlichten, Bleichen u. Färben ist *Soltex 330* der Établissements Beissier. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 759. Okt. 1934.) Süvern.

H. Bucherer, *Über die Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie.* Kurze Besprechung neuerer Darst.-Verff. für aromat. Zwischenprodd. (Chemiker-Ztg. **58**. 857 bis 858. 24/10. 1934.) Maurach.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Henry Alfred Piggott**, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Textilhilfsmitteln* durch Einführung

von Schwefelsäure- oder Phosphorsäureresterresten in Verbb. der allgemeinen Formel R·CO·NH—X, worin R einen gesätt. oder ungesätt. aliphat. Rest mit mindestens 6 C-Atomen u. X eine Polyoxyalkylgruppe darstellt. — 60 Teile *β,β',β''-Trioxy-tert.-butylstearinsäureamid* (I) werden unter Rühren in 180 Teile H_2SO_4 (94%ig) bei gewöhnlicher Temp. langsam eingetragen. Darauf werden 20 Teile des Amids u. 40 Teile Oleum (50%ig) gleichzeitig in die M. eingetragen. Es wird 30 Min. nachgerührt u. mit 15%ig. NaOH neutralisiert. Die weiße wss. Paste enthält das Di-Na-salz des Dischwefelsäureesters von der nebenst. Formel. Das Prod. besitzt eine gute reinigende Wrkg. — 50 Teile I, 250 Teile H_3PO_4 (Sirup) u. 1 Teil H_3BO_3 werden bis zur Wasserlöslichkeit bei 150° erhitzt. Nach 6—7 Stdn. wird das Gemisch abgekühlt u. mit NaOH neutralisiert. Der erhaltene Phosphorsäureester dient als Reinigungsmittel. In einem weiteren Beispiel wird das *Cocosfettsäure-β,γ-dioxy-n-propylamid* in Ggw. von Pyridin mit $Na_2S_2O_7$ verestert. Der H_2SO_4-Ester besitzt starke Netzeigg. (**E. P. 414 403** vom 30/1. 1933, ausg. 30/8. 1934.) M. F. Müller.



Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Hilfsstoffen für die Textil- und Lederindustrie. Aromatische Sulfodicarbonsäuren* werden mit organ. Verbb., die wenigstens eine alkoh. oder phenol. OH-Gruppe u. mehr als 2 C-Atome besitzen, verestert. — *Phthalsäureanhydrid* wird mit SO_3 erhitzt u. in das *4-Sulfophthalsäureanhydrid* (I) übergeführt, das mit *Amylalkohol* verestert u. das Na- u. Ca-Salz übergeführt wird. Das Prod. dient als Hilfsmittel beim Färben von Baumwolle. In einem anderen Beispiel wird I mit *Methylcyclohexanol* verestert. Das Mg-Salz des Esters dient als Netzmittel. (**F. P. 767 736** vom 27/1. 1934, ausg. 24/7. 1934. Schwz. Prior. 30/1. 1933.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Schaum-, Dispergier- und Weichmachungsmitteln* durch Sulfonierung der Kondensationsprodd. von ungesätt. aliphat. Verbb. mit mehr als 8 C-Atomen u. aromat. KW-stoffen. — *Leuchtpetroleum* (Kp. 150—300°) wird chloriert u. mit *Bzl.* in Ggw. von $AlCl_3$ bei 50° kondensiert u. mit Oleum (23% SO_3) bei 40—50° sulfoniert. Beim Verdünnen mit der gleichen Menge W. bilden sich 2 Schichten, von denen die untere Schicht entfernt u. die obere Schicht mit NaOH neutralisiert u. zur Trockne gebracht wird. Ebenso wird *Mineralöl* (Kp. 180—280°) chloriert, mit *Xylol* kondensiert u. mit Monohydrat sulfoniert. In einem weiteren Beispiel wird an Stelle von Xylol mit *Naphthalin* kondensiert u. mit $ClSO_3H$ sulfoniert. — *Octodecylen* u. *Toluol* werden in Ggw. von $AlCl_3$ kondensiert u. mit Monohydrat sulfoniert. Es sind noch weitere Beispiele angegeben. (**F. P. 766 903** vom 12/1. 1934, ausg. 6/7. 1934. D. Priorr. 14/1., 16/6. u. 29/8. 1933.) M. F. Müller.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben bei Roßlau und Berlin-Charlottenburg, *Netz-, Dispergier-, Wasch- und Reinigungsmittel.* Als solche lassen sich mit Vorteil *primäre cycloaliphat. Amine* mit nicht mehr als 6 C-Atomen im Ring, oder *deren alkylsubstituierten Derivv.* für sich oder in Form *ihrer Salze mit höhermolekularen nichtaromat. Carbonsäuren*, insbesondere *Fettsäuren, Harzsäuren* oder *Naphthensäuren* verwenden. In *Färbebädern* erhöhen diese Substanzen den Dispersitätsgrad gewisser Farbstoffe u. erteilen den Färbeflotten ein gutes *Egalisierungsvermögen.* Auch verleihen sie *Bäuchflotten* u. *Mercerisierbädern* eine erhöhte Wirksamkeit. Z. B. wird Rohbaumwolle 2 Stdn. mit einer sd. Flotte unter einem Druck von $^1/_2$ at behandelt, die im l 0,5 ccm konz. Natronlauge u. 0,2 ccm *Cyclohexylamin* enthält. Das so behandelte Gut ist gleichmäßig gereinigt u. wird schnell u. gleichmäßig von W. benetzt. Ähnliche Wrkgg. werden bei Verwendung von *Cyclopentylamin* u. *Methylcyclohexylamin* gemäß dem Verf. erzielt. (**E. P. 413 357** vom 16/1. 1933, ausg. 9/8. 1934.) R. Herbst.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau, Anhalt, *Herstellung von Wasch-, Reinigungs-, Dispergier- und Netzmitteln*, dad. gek., daß man HCl bei Tempp. zwischen 150 u. 250° auf Ester aliphat. oder alicycl., seifenbildender Carbonsäuren zwecks Aufspaltung in freie Carbonsäuren u. Chlorkohlenwasserstoffe in Ggw. von Katalysatoren zur Einw. bringt, die so erhaltenen Spaltprodd. mit bas. reagierenden, seifenbildenden Stoffen versetzt u. den Geh. an Chlorkohlenwasserstoff erforderlichenfalls durch Dest., Extraktion, Zusatz gewöhnlicher Seife oder seifenähnlicher Stoffe oder durch ähnliche geeignete Maßnahmen auf den gewünschten Geh. einstellt. (**D. R. P. 601 547** Kl. 23e vom 5/4. 1931, ausg. 17/8. 1934.) Engeroff.

International Nickel Co. Inc., New York, übert. von: **Francis Lawrence La Que**, East Orange, N. J., V. St. A., *Färben von Seide enthaltenden Textilstoffen.* Man färbt

u. entbastet in einem Bade bei p_H = 9,3—9,8, das *Duranolschwarz* (Colour Index Nr. 307) enthält, bei höchstens 93° unter Einblasen von Luft zwecks Verhinderung der Red. des Farbstoffs. (**A. P. 1 963 137** vom 31/12. 1930, ausg. 19/6. 1934.) Schmalz.

Aceta G. m. b. H., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Färbungen auf Gebilden aus Celluloseestern, Celluloseäthern oder Polyvinylacetat*, dad. gek., daß man zur Bldg. von Zweikernchinonen durch Oxydation geeignete Komponenten, wie *Indoxyl, Oxythionaphthen* oder deren Enolester u. -äther, auf die Faser aufziehen läßt u. dann die behandelten Gebilde der Einw. eines Oxydationsmittels unterwirft. Bei Verwendung der Komponenten im freien Zustand kann die Entw. der Färbungen in Ggw. von Oxydationsverzögerern, wie *Mannit, 8-Oxychinolin, Thioglykolsäure u. deren Anilid, $SnCl_2$, Sulfiten, Bisulfiten, Hydrosulfiten*, vorgenommen werden. — Als geeignete Komponenten sind genannt: *Acetoxythionaphthen, β-Methoxymethyloxyindol, Carboxyäthyloxindol, Thiocarbaminsäureindoxylsäureester, β-Aminothionaphthen*. Die zu färbenden Gebilde werden mit Dispersionen, Emulsionen oder Pasten, die eine oder mehrere dieser Komponenten enthalten, behandelt oder bedruckt, gegebenenfalls getrocknet u. der Einw. von Oxydationsmitteln, wie Luftsauerstoff, freiem Halogen oder Halogen abspaltenden Mitteln, wie *p-Toluolsulfonsäurechloramid*, alkal. H_2O_2-Lsg., Chromsäurelsg., ausgesetzt. Bei Verwendung freier Halogene wird zur Entw. der Färbung mit einem alkal. Mittel, z. B. NH_3 oder einem Amin, nachbehandelt. Die Spaltung der o-substituierten Verbb. kann vor, während oder nach der Einw. des Oxydationsmittels vorgenommen werden. Sie läßt sich mit Säuren oder Alkalien durchführen u. kann in manchen Fällen schon durch Temp.-Steigerung allein bewirkt werden. Bei Carbaminsäurederivv. kann die Spaltung durch Einw. von Oxydationsmittel, wie HNO_2 oder Halogen, erreicht werden. Zur Vermeidung des Auslaufens bei der Spaltung in wss. Flotten wird zweckmäßig Salz zugesetzt. (**D. R. P. 604 014** Kl. 8 m vom 14/8. 1932, ausg. 12/10. 1934.) Schm.

Heberlein & Co. Akt.-Ges., übert. von: **Jean Gottlieb Kundert**, Wattwil, Schweiz, *Drucken von tierischen Fasern mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man Druckpasten, die neben dem Estersalz Lösungsmm., wie Pyridinbasen, eine alkoh. Lsg. eines Phenols, einen Glycerinester, u. ein mildes Oxydationsmittel enthalten, aufdruckt, dämpft u. die Ware zur Entw. u. Fixierung des Farbstoffs durch die Lsg. einer schwachen Säure führt. Als Oxydationsmittel kann Nitrit, als Säure verd. H_2SO_4 von 95° verwendet werden. Das Dämpfen erfolgt zweckmäßig mit feuchtem Dampf bei 99—100°. Nach der Säurepassage kann noch eine Oxydation folgen. — Das Verf. bedingt neben einer Vereinfachung u. Verbilligung bekannter Verff. Schonung der Faser. (**A. P. 1 962 601** vom 5/5. 1932, ausg. 12/6. 1934. D. Prior. 21/1. 1929.) Schmalz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **John Elton Cole**, Wilmington, Del., V. St. A., *Drucken von Textilstoffen mit Küpenfarbstoffen ohne Vorreduktion*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten mit einem Geh. an *Formiaten*, wie HCOONa, oder Verbb., die bei stark alkal. Rk. Formiate bilden, wie *Formamid*, insbesondere solchen, die *indigoide* oder *thioindigoide Farbstoffe* enthalten. Man erhält z. T. um etwa 10—15% farbstärkere Drucke als bei Verwendung von Druckpasten, die keine Formiate enthalten. (**A. P. 1 967 569** vom 25/1. 1933, ausg. 24/7. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bedrucken von baumwollenen, halbwollenen und Kunstseide enthaltenden Geweben*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die neben einem substantiven Farbstoff u. den üblichen Verdickungsmitteln noch *Harnstoff* enthalten. Man erhält unter wesentlich günstigeren Arbeitsbedingungen als bei bekannten Verff. prakt. völlig wasser- u. waschechte Drucke. Die übliche Dämpfdauer läßt sich verkürzen u. die Druckpasten werden durch den Harnstoffzusatz wesentlich haltbarer, was sich besonders bei der Herst. heller Drucke günstig auswirkt. (**D. R. P. 600 968** Kl. 8n vom 10/4. 1931, ausg. 6/8. 1934.) Schmalz.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bedrucken von Textilstoffen*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die neben *Harnstoff* noch *Phenole* u. *Furfuralkohol* oder fl. aliphat. Alkohole, deren Siedepunkt über 100° liegt, bzw. Phenole, Furfuralkohol u. über 100° sd. Alkohole gemeinsam enthalten. — Als verwendbar genannt sind Druckpasten aus Beizen- u. Direktfarbstoffen sowie Leukoestersalzen von Küpenfarbstoffen. Gegenüber der Verwendung bekannter harnstoffhaltiger Druckpasten wird eine bessere Fixierung bei verkürzter Dämpfdauer, besserer Ausgiebigkeit der Farbstoffe, bessere Wasser- u. Waschechtheit erreicht. Der Verteilungsgrad der Farbstoffe in der Druckpaste sowie die Haltbarkeit der Druckpasten

ist besser als in solchen, die nur Harnstoff enthalten. (D. R. P. 601 860 Kl. 8n vom 28/2. 1933, ausg. 25/8. 1934.) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Fasern pflanzlichen Ursprungs*, dad. gek., daß man Faserstoffe verwendet, die mit primären *Kondensationsprodd.* aus *Formaldehyd* u. *Dicyandiamid*, *Biuret*, *Guanylharnstoff*, *Guanidin* oder *Cyanursäure* bzw. Gemischen dieser Kondensationsprodd. untereinander oder mit *primären Kondensationsprodd. aus Harnstoff* bzw. *Thioharnstoff* u. *Formaldehyd* behandelt u. gehärtet worden sind. Als besonders zweckmäßig haben sich die mit *Kondensationsprodd.* aus *Formaldehyd* u. *hitzebehandeltem Harnstoff* imprägnierten Gewebe erwiesen. — Die so behandelten Gewebe lassen sich mit sauren Farbstoffen u. in manchen Fällen auch mit bas. Farbstoffen färben. Im Zeugdruck kann das Gewebe ohne Vorbehandlung mit Druckpasten bedruckt werden, welche die Kondensationsprodd. enthalten. In diesem Falle findet die Fixierung u. Härtung gleichzeitig statt. — Der hitzebehandelte Harnstoff wird z. B. durch Erhitzen von Harnstoff bei 160° während 1—2 Tagen hergestellt. (F. P. 768 282 vom 8/2. 1934, ausg. 3/8. 1934. A. Prior. 9/2. 1933.) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Erhöhung der Waschechtheit von Färbungen und Drucken mit Direktfarbstoffen auf Fasern pflanzlichen Ursprungs*, dad. gek., daß man die gefärbte Faser mit Kondensationsprod. aus Harnstoff u. Formaldehyd, zweckmäßig in der Wärme, nachbehandelt. Man kann die Kondensationsprodd. auch den Färbeflotten u. Druckpasten zusetzen u. die Gewebe dann einer Wärmebehandlung unterwerfen. — Geeignete *Kondensationsprodd.* sind solche aus *Dimethylolharnstoff*, *Harnstoff*, *Thioharnstoff*, *Dicyandiamid*, *Biuret*, *Guanidin*, *Guanylharnstoff* oder *Cyanursäure* u. *Formaldehyd*. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Kondensationsprod. aus Formaldehyd u. *hitzebehandeltem Harnstoff*, der durch Erhitzen von Harnstoff auf 160° während 12—48 Stdn. erhältlich ist. Auch Gemische dieser Kondensationsprodd. sind verwendbar. Das Erwärmen wird in h. Kammern oder durch Behandeln mit trockenem Dampf oder durch Passieren des Gewebes über erhitzte Metallzylinder bewirkt. Als pflanzliche Fasern können *Baumwolle*, *Kunstseide*, *Leinen*, *Jute* oder *Ramie* in Form von Geweben oder Fasern, ferner Papier verwendet werden. (F. P. 768 283 vom 8/2. 1934, ausg. 3/8. 1934. A. Prior. 9/2. 1933.) Schmalz.

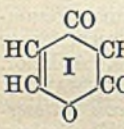
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man Gemische aus Alkalisalzen von Arylantidiazo- oder -hydrazinsulfonsäuren, die beliebig kernsubstituiert sein können, aber nur schwach negative Substituenten im Kern enthalten, u. o-ständig kuppelnden Aryliden aromat. o-Oxycarbonsäuren bzw. Verbb. mit kupplungsfähiger Methylengruppe, worin die Komponenten keine wasserlöslich machenden Substituenten im Kern enthalten sollen, auf die Faser bringt u. die Färbung durch Belichten mit natürlichem oder künstlichem Licht entwickelt. Die Azokomponenten können als Alkalisalze oder in freiem Zustande unter Zusatz einer zur Alkalisalzbldg. genügenden Menge Alkali verwendet werden. — Man druckt die Präparate auf, trocknet gegebenenfalls u. belichtet kurze Zeit, in der Regel $^1/_2$ Stde. Durch Abschirmen in geeigneter Weise kann man beliebige Muster u. Reserven herstellen. (F. P. 766 668 vom 2/1. 1934, ausg. 2/7. 1934. D. Prior. 2/1. 1933. Ind. P. 20 606 vom 13/2. 1934, ausg. 11/8. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reservieren von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man die mit einer substantiven Azokomponente, z. B. 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, Aryliden der Oxycarbazol-, Oxyphenanthren-, Oxydiphenylamin- oder Oxyanthracen- u. Phenolcarbonsäuren, die in o-Stellung zur OH-Gruppe kuppeln, ferner 1-Oxynaphthalin-4-arylketonen oder substantiven Azokomponenten mit kupplungsfähiger Methylengruppe, wie Pyrazolonen, Acylessigsäurearyliden u. Dioxychinolinen, ausgenommen 2-Oxynaphthalin, grundierte Faser örtlich mit Hydrazinen, Hydroxylaminen oder deren Derivv. allein oder zusammen mit geeigneten Farbstoffen u. Fixiermitteln bedruckt u. die Färbung wie üblich mit Diazoverbb. in W. unl. Amine entwickelt. — Als Reservierungsmittel sind genannt: *Hydrazin*, *Hydroxylamin*, *Phenylhydraxinsulfinsäure*, *Arylhydroxylamine*, als Diazokomponenten u. andere Aminodiphenylamine. Man erhält rein weiße u. bunte Reserven unter Eisfarben. (F. P. 766 957 vom 1/4. 1933, ausg. 7/7. 1934.) Schmalz.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. mit Aryliden kupplungsfähiger Oxy- oder Ketocarbon-

säuren kuppelt u. die Komponenten so wählt, daß der Farbstoff mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe enthält. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2 Mol. *1-Aminobenzol-3-trimethylammoniummethosulfat*, *1-Amino-2,4-dimethylbenzol-5-trimethylammoniummethosulfat*, *1-Amino-2-methoxybenzol-5-trimethylammoniumchlorid* oder *5-Aminonaphthalin-1-trimethylammoniumchlorid*, ⊰ *4,4'-di-(2'',3''-Oxynaphthoylamino)-diphenyl*; 2 Mol. *1-Aminobenzol-4-trimethylammoniummethosulfat* ⊰ *4,4'-Diacetoacetylamino-3,3'-diphenyl*; *4,4'-Diaminodiphenyl* ⊰ 2 Mol. *1-Acetoacetylaminobenzol-4-trimethylammoniummethosulfat* (I); *1-(4'-Aminobenzoylamino)-3-trimethylammoniumchlorid* ⟶ *Phenol*, *2-Oxynaphthalin*, *2,3-Oxynaphthoylaminobenzol* (II) oder I (in diese Farbstoffe lassen sich als Mittelkomponenten einschieben: *1-Amino-3-methylbenzol* u. *1-Aminonaphthalin*); *Aminobenzylmethylpiperidiniummethosulfat* ⟶ *8-Aminonaphthalin-2-trimethylammoniummethosulfat* ⟶ II. — Die so erhältlichen bas. Farbstoffe ziehen substantiv auf Cellulosefasern, wie Baumwolle u. *Kunstseide aus regenerierter Cellulose*. Sowohl substantive Färbungen, die mit diesen bas. Farbstoffen übersetzt werden, als auch mit den bas. Farbstoffen hergestellte u. mit substantiven Farbstoffen übersetzte Färbungen sind waschecht, sofern mindestens zwei quaternäre Ammoniumgruppen in den bas. Farbstoffen vorhanden sind. Die bas. Farbstoffe können auch als Beize für saure Farbstoffe, die keine Affinität zur Cellulosefaser besitzen, verwendet werden. Auch in diesem Fall werden waschechte Färbungen erhalten. Durch Vor- oder Nachbehandeln der Faser beim Färben mit den bas. Farbstoffen mit Gerbmitteln, wie Pyrogallol oder Ellagsäure, erhält man in der Licht- u. Waschechtheit noch besonders verbesserte Färbungen, sofern man diese mit Salzen von Beizenmetallen nachbehandelt. Werden die Färbungen mit den bas. Farbstoffen mit Seifenlsgg. oder Lsgg. von seifenähnlich wirkenden Verbb., wie sulfonierten Fetten u. Ölen, Fettalkoholsulfonaten, nachbehandelt, so erhält die Faser einen weichen Griff. (**F. P. 768 263** vom 7/2. 1934, ausg. 3/8. 1934. D. Prior. 7/2. 1933.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla**, Ludwigshafen a. Rh., und **Bernd Eistert**, Mannheim), *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. mit Verbb. kuppelt, die das Ringsystem des Pyronons (I) enthalten. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *Anilin* ⟶ *6-Methylpyronon* (II) oder Benzotetronsäure oder *6-Phenylpyronon* (erhältlich durch kurzes Erhitzen von *Dehydrobenzoylessigsäure* in 90%ig. H_2SO_4 auf 135°) oder *6-Benzylpyronon* (hergestellt wie oben aus *Dehydrophenylacetessigsäure*). Die Farbstoffe dienen zum Färben von *Lacken*, *Wachspräparaten* oder *Ölen* in hellgelben Tönen); *1-Methoxy-2-amino-5-nitrobenzol* ⟶ II (*Acetatseide* orangegelb); *1-Amino-4-nitrobenzol* ⟶ *Naphthotetronsäure* (III) oder *6-* bzw. *7-Methylbenzotetronsäure* (orangegelbe Pigmentfarbstoffe); *1-Methyl-3-amino-6-chlorbenzol-4-sulfonsäure* ⟶ II oder *Benzo-* bzw. *Naphthotetronsäure* oder *7,8-Benzochroman-2,4-dion*; *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl-6,6'-disulfonsäure* ⊰ II (*Seide* orangerot); *1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure* ⊰ II (Wolle orange; Chromverbb., erhalten unter Aufspaltung der Methoxygruppe, färben Wolle bordeauxrot); *4,4'-Diaminodiphenyl-* bzw. *-stilben-3,3'-disulfonsäure* ⊰ III (Baumwolle orangerot bzw. rotbraun); *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* oder *1-Amino-2-oxy-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure* ⟶ II (Wolle rot- bzw. dunkelbraun, Cr-Verbb. hellrotbraun); *1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol-6-sulfonsäure* ⟶ II (Wolle nachchromiert, Chromverbb. in Substanz rotbraun bzw. gelbbraun, auch zum Färben von *Leder* u. *Seide* geeignet); II ⟵ *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl* ⟶ *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (Baumwolle violettblau). — *Acetatseide* wird in üblicher Weise mit 1% Aminoazotoluol gefärbt. Man diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit einer schwach alkal. Lsg. von II u. erhält ein ausgezeichnet waschechtes u. gut lichtechtes Rotorange. Mit *Aminoazobenzol* oder *4-Aminobenzol-1,4'-azo-1'-aminonaphthalin* erhält man mit II gelborange bzw. violette Töne. (**D. R. P. 603 835** Kl. 22a vom 11/3. 1933, ausg. 11/10. 1934.) Schmalz.



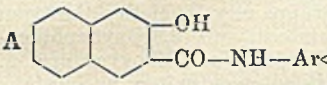
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Harold Edward Woodward**, Penns Grove, N. J., V. St. A., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man eine diazotierte *o-Aminobenzolmonosulfonsäure* mit *1-Phenyl-3-alkyl-5-pyrazolonen* kuppelt, in denen der Phenylrest durch Alkyl- bzw. Alkoxygruppen u. Halogen substituiert sein kann. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *2-Chlor-1-methyl-5-aminobenzol-4-sulfonsäure* ⟶ *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (I); *2-Chlor-1-methyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure* ⟶ I; *1-Aminobenzol-2-sulfonsäure*, *1-Methyl-4-aminobenzol-3-sulfonsäure*, *3-Chlor-1-aminobenzol-6-sulfonsäure*, *4-Chlor-1-aminobenzol-6-*

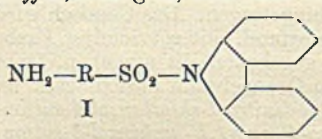
sulfonsäure oder *1,3-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure* ⟶ **I**, *1-(2'-Methylphenyl)-* oder *1-(4'-Fluorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon.* — Die Farbstoffe dienen zur Herst. von Druckpasten u. Farben. Die unl. *Bariumlacke* der Farbstoffe können zum Färben von *Kautschuk* verwendet werden. (**A. P. 1 962 226** vom 9/6. 1932, ausg. 12/6. 1934.) Schmalz.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Samuel Coffey** und **Wilfred Archibald Sexton**, Backley, Manchester, England, *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb., die keine l. machenden Gruppen enthalten, mit Azokomponenten von der Zus. **A**, worin Ar einen aromat. Rest darstellt, X = S, O oder NH, Y = CH_2, CHR oder CR_2 (R = Alkyl) u. Z = NH_2 oder einer in eine NH_2-Gruppe überführbaren Gruppe ist, die sich in o-Stellung zur Gruppe X—Y—COOH befindet, in Substanz oder auf der Faser kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *5-Chlor-1-methyl-2-aminobenzol* oder *2,5-Dichlor-1-aminobenzol* (**I**) oder *5-Nitro-1-methoxy-2-aminobenzol* (**II**) oder *4-Benzoylamino-2,5-dimethoxy-1-aminobenzol* (**III**) ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-aminobenzol-4-thioglykolsäure*; **III** ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-(3''-amino)-benzoylaminobenzol-4''-thioglykolsäure* (F. 222—226°); **I** ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-nitrobenzol-5-thioglykolsäure* (F. 225°); *6-Chlor-1-methyl-2-aminobenzol* ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3nitrobenzol-4-glykolsäuremethylester* (**IV**); *3-Nitro-1-methyl-4-aminobenzol* ⟶ **IV**; *4-Chlor-1-aminobenzol* ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-chlor-4-aminobenzol-5-thioglykolsäure* (F. 257—258°); **I** ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-nitrobenzol-5-thioglykolsäure*; **II** ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-aminobenzol-5-thiomilchsäure.* — Die Farbstoffe können nach der Eisfarbenmethode auf der Faser hergestellt oder in Substanz auf die Faser gefärbt werden. Durch Behandlung der Färbungen mit verd. Säuren tritt Lactamisierung ein, wodurch die Farbstoffe unl. werden. Sofern die Farbstoffe eine NO_2-Gruppe in o-Stellung zu der Gruppierung X—Y—COOH enthalten, wird die NO_2-Gruppe z. B. mit Alkalisulfid zur NH_2-Gruppe reduziert. (**F. P. 768 526** vom 14/2. 1934, ausg. 7/8. 1934. E. Prior. 14/2. 1933. **E. P. 416 778** vom 14/2. 1933, ausg. 18/10. 1934.) Schmalz.

Carl Lorey, Leipzig, *Herstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung von p-Aminotetraphenylmethan* (**I**), dad. gek., daß die Farbstoffbldg. durch Umsetzen von mineralsauren Salzen von **I** oder seinen Substitutionsprodd., die keine Sulfon- oder Carbonsäuregruppen enthalten, mit einer beliebigen Azokomponente u. Alkalinitrit in geeigneten Lösungsmm. gegebenenfalls unter Erwärmen, herbeigeführt wird. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: **I** ⟶ *1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure* oder *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* oder *1,3-Dioxybenzol.* Zweckmäßig werden die Chloride oder Sulfate von **I** oder z. B. *p-Amino-p'-chlortetraphenylmethan* gemeinsam mit der äquivalenten Menge der Azokomponente in W., A., Aceton oder Gemischen dieser Lösungsmm. gel., bei gewöhnlicher oder gegebenenfalls erhöhter Temp. mit der erforderlichen K- oder $NaNO_2$-Menge versetzt u. bis zur Beendigung der Rk. gerührt. Der Farbstoff wird dann mit NaCl ausgesalzen. Da eine besondere Diazotierung u. Eiskühlung entfällt, verläuft das Verf. schnell u. ist billig. (**D. R. P. 567 524** Kl. 22a vom 10/7. 1931, ausg. 23/7. 1934.) Schmalz.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte Aminoarylsulfonsäureamide von der Zus. **I**, in denen der Sulfonsäureamidstickstoff Bestandteil des Fünferringes eines unsulfonierten, im übrigen beliebig substituierten Carbazols ist, u. R einen unsulfonierten, sonst beliebig substituierten Arylrest bedeutet, mit Amino- oder Aminooxynaphthalinsulfonsäuren bzw. deren Derivv. vereinigt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *N-(m-Amino-o-chlorphenylsulfo)-carbazol* (erhalten durch Kondensation von *1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäurechlorid* mit *Carbazolkalium* u. nachfolgende Red., F. 174°) oder *N-(o-Amino-m-acetylaminophenylsulfo)-carbazol* [erhalten durch Kondensation *N-(m-Nitro-o-chlorphenylsulfo)-carbazol* mit NH_3, nachfolgende Red. u. Acetylieren, F. 212°] ⟶ *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (sauer); *N-(m-Amino-o-methylphenylsulfo)-carbazol* (erhalten durch Kondensation von *1-Methyl-4-nitrobenzol-2-sulfonsäurechlorid* mit *Carbazolnatrium* u. nachfolgende Red.,





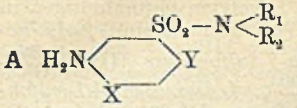
I

F. 135°) —> *1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (sodaalkal.). — Als Diazokomponente ist weiterhin genannt: *N-(m-Aminophenylsulfo)-carbazol*, F. 177°, *N-(m-Amino-o-acetylaminophenylsulfo)-carbazol*, F. 222°, *N-(o-Amino-m-nitrophenylsulfo)-carbazol*, F. 232°, als Azokomponente *1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure*. — Die Farbstoffe färben tier. Fasern je nach Zus. in gelb- bis blauroten bis blauen Tönen, die neben guter Lichtechtheit u. gutem Egalisierungsvermögen eine ausgezeichnete Walk- u. Schweißechtheit besitzen. (**D. R. P. 600 544** Kl. 22a vom 19/7. 1932, ausg. 25/7. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte Amine von der Zus. I, worin R einen Arylrest, x Methyl, Halogen oder eine Alkoxygruppe u. y H, Methyl, Halogen oder eine Alkoxygruppe darstellt, mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, die im Arylidrest eine Alkoxygruppe u. gegebenenfalls weitere Substituenten enthalten, in Substanz oder auf der Faser kuppelt. Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-2-methoxy-* bzw. *-2-äthoxybenzol-5-sulfonsäurephenylester* (farblose Krystalle, F. 61—62°, erhältlich durch Kondensation von *1-Nitro-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurechlorid* mit *Phenol-Na* u. nachfolgende Red. der NO_2-Gruppe) —> *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol* (I) oder *-2,5-dimethoxybenzol* (II); *1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäure-4'-chlorphenylester* (farblose Krystalle, F. 57—58°) —> *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol* (III); *1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäurephenylester* (farblose Krystalle, F. 123—124°) —> III oder *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methyl-4-methoxybenzol* oder *2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol* (IV) oder *-2-äthoxybenzol* (V) oder *-2-methoxybenzol* (VI) oder *-4-methoxybenzol* oder *-2-methoxy-4-chlorbenzol* oder II; *1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäure-2'-methoxyphenylester* oder *-3'-methylphenylester* oder *-4'-methylphenylester* —> IV; *1-Amino-2,4-dimethylbenzol-5-sulfonsäurephenylester* (farblose Krystalle, F. 106—107°) oder *-4'-chlorphenylester* oder *1-Amino-2-methoxy-4-methylbenzol-* oder *1-Amino-2,4-dimethoxybenzol-* oder *-1-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol-5-sulfonsäurephenylester* (VII) —> III; *1-Amino-2,4-dimethylbenzol-* oder *1-Amino-2,4-dichlorbenzol-* oder *1-Amino-2-methyl-4-methoxybenzol-5-sulfonsäurephenylester* oder *1-Amino-2,4-dimethylbenzol-5-sulfonsäure-2'-äthoxyphenylester* —> I; VII —> IV; *1-Amino-2-chlorbenzol-5-sulfonsäurephenylester* (VIII) —> V; *1-Amino-2-methoxy-4-chlorbenzol-5-sulfonsäurephenylester* (IX) —> V; VIII oder IX —> VI; *1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäure-β-naphthylester* —> III. — Man erhält Farbstoffe, die in Substanz, auf Baumwolle oder auf *Kunstseide aus regenerierter Cellulose* je nach Zus. in orangen bis roten Tönen färben. (**F. P. 768 884** vom 20/2. 1934, ausg. 14/8. 1934. D. Prior. 28/2. 1933.) Schmalz.

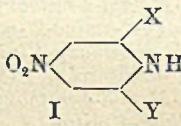
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Honold** und **Carl Theo Schultis**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Kondensationsprodukten von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Azofarbstoffe von der Zus. I, worin R einen Arylrest darstellt, mit Sulfonsäuren von aromat. Halogennitroverbb., die ein austauschbares Halogenatom enthalten, kondensiert. — In die sodaalkal. Lsg. von 25 kg des durch Kuppeln von *1-Diazo-4-acetylaminobenzol* mit *Salicylsäure* u. Verseifen der Acylaminogruppe erhaltenen Farbstoffs in etwa 500 l W. wird eine Lsg. von 35 kg *2,4-dinitro-1-chlorbenzol-6-sulfonsaurem K* (II) u. 15 kg Na_2CO_3 in etwa 700 l W. eingetragen. Das Gemisch wird so lange rückfließend gekocht, bis sich das Kondensationsprod. mit rotvioletter Farbe in konz. H_2SO_4 löst. Der Farbstoff wird ausgesalzen, gegebenenfalls umgel. u. färbt Wolle in gelben Tönen, die durch Nachchromieren nach Orangebraun umschlagen. In gleicher Weise verfährt man unter Verwendung von *2,6-dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsaurem K* (III. — In ähnlicher Weise kann man *4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-2-sulfonsäure-3'-carbonsäure* mit II oder III kondensieren, desgleichen *4-Amino-4'-oxy-2,5-dimethoxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure* mit II oder III. Ebenso läßt sich *4-Amino-4'-oxy-5-methoxy-1,1'-azobenzol-3-carbonsäure* mit Halogennitroarylsulfonsäuren kondensieren. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle nachchromiert in braunroten Tönen. (**D. R. P. 603 760** Kl. 22a vom 4/3. 1933, ausg. 9/10. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Amine von der Zus. **A**, worin R' einen

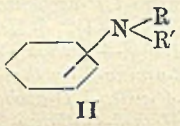


Alkyl- oder einen gegebenenfalls ar-substituierten Aralkylrest, R'' einen Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder hydroaromat. Rest darstellt u. worin die Gruppierung $-N<^{R'}_{R''}$ einem N-haltigen cycl. Ringsystem angehören kann, ferner x u. y Halogen, eine Methyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, diazotiert u. in Substanz, auf Substraten oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden kuppelt. — Die Herst. folgender Azofarbstoffe ist beschrieben: *4-Amino-1,3-dimethylbenzol-6-sulfonsäurediäthylamid* (farblose Krystalle, F. 111°) ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol* (I); *4-Amino-1,3-dimethoxybenzol-6-sulfonsäure-N-methylbenzylamid* (II, farblose Krystalle, F. 157—158°) ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol*; *4-Amino-3-methyl-1-methoxybenzol-6-sulfonsäure-N-methylbenzylamid* (farblose Krystalle, F. 124—125°) ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol* (III); *4-Amino-3-methyl-1-chlorbenzol-6-sulfonsäurepiperidid* (IV, farblose Krystalle, F. 148°) ⟶ III oder *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol* (V). — In einer Tabelle sind folgende Farbstoffe genannt: *4-Amino-1,3-dimethylbenzol-6-sulfonsäure-N-methylcyclohexylamid* ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol* (VI;) *4-Amino-1,3-dichlorbenzol-6-sulfonsäurediäthylamid* ⟶ I, V, *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol* oder *-2-methoxy-4-chlorbenzol*; II ⟶ VI; *4-Amino-1,3-dimethoxybenzol-6-sulfonsäure-N-äthylcyclohexylamid* ⟶ III; *4-Amino-1,3-dimethoxybenzol-6-sulfonsäurepiperidid* ⟶ VI; *4-Amino-1-chlor-3-methoxybenzol-6-sulfonsäuredimethylamid* ⟶ VI oder *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methyl-4-methoxybenzol*; *4-Amino-1-chlor-3-methylbenzol-6-sulfonsäurediäthylamid* ⟶ I; *4-Amino-1-methoxy-3-methylbenzol-6-sulfonsäurediäthylamid* oder *4-Amino-1,3-dimethoxybenzol-6-sulfonsäure-N-äthylphenylamid* ⟶ III. — Die Farbstoffe können z. B. auf Baumwolle oder *Kunstseide aus regenerierter Cellulose* hergestellt werden u. färben je nach Zus. in orangen bis roten Tönen von guter Lichtechtheit. (**F. P. 768 931** vom 21/2. 1934, ausg. 16/8. 1934. D. Prior. 1/3. 1933.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. von der Zus. I, worin X eine NO_2-Gruppe, Halogen oder H u. Y Halogen oder H bedeutet, mit Benzolderivv.



I



II

von der Zus. II, worin R eine Alkyl- oder Oxyäthylgruppe u. R' eine β-γ-Dioxypropyl- oder γ-Methoxy-β-oxypropylgruppe bedeutet u. R im letzteren Falle auch = H sein kann, kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *4-Nitro-1-aminobenzol* ⟶ *3-Chlor-1-N-oxyäthyl-β-γ-dioxypropylaminobenzol*; *4-Nitro-2-chlor-1-aminobenzol* ⟶ *3-Methyl-1-N-butyl-β-γ-dioxypropylaminobenzol*; *2,6-Dichlor-1-amino-4-nitrobenzol* ⟶ *N-Oxyäthyl-γ-methoxy-β-oxypropylaminobenzol*; *2,4-Dinitro-1-aminobenzol* ⟶ *2-Methoxy-5-methyl-1-N-butyl-β-γ-dioxypropylaminobenzol* oder *3-Methyl-1-N-Oxyäthyl-β-γ-dioxypropylaminobenzol*; *6-Brom-2,4-dinitro-1-aminobenzol* ⟶ *3-Methyl-1-N-butyl-γ-methoxy-β-oxypropylaminobenzol* oder *2-Methoxy-5-methyl-1-N-oxäthyl-γ-methoxy-β-oxypropylaminobenzol* oder *3-Chlor-1-γ-methoxy-β-oxypropylaminobenzol*. — Die Farbstoffe färben *Acetatseide* je nach Zus. in weiß ätzbaren u. lichtechten gelbbraunen, roten, violetten, blauroten u. grünblauen Tönen. (**F. P. 768 984** vom 22/2. 1934, ausg. 17/8. 1934. D. Prior. 15/4. 1933.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Lange**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen*, die auf jede chromierbare Gruppe mindestens 1 Atom Cr enthalten, dad. gek., daß man chromierbare Gruppen enthaltende Azofarbstoffe mit Gemischen aus Chromsulfaten u. Chromformiaten behandelt. — Die Herst. der Chromverbb. folgender Azofarbstoffe ist beschrieben: *1-Oxy-2-amino-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure* ⟶ *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* oder *4-Methyl-1-oxybenzol-* oder *-2-oxynaphthalin*. — Die Farbstoffe färben Wolle, Seide u. *Leder*. — Das Verf. bietet gegenüber dem Arbeiten mit Cr-Sulfaten allein den Vorteil, daß entweder eine beträchtliche Abkürzung der Chromierungsdauer erzielt wird, u. bzw. oder die Chromierungtemp. zur Schonung der App. herabgesetzt werden kann. (**D. R. P. 600 250** Kl. 22a vom 12/3. 1933, ausg. 17/7. 1934.) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Umwandlungsprodukten chromhaltiger Azofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 165 830 (C. **1934**. I.

3927) ist nachzutragen, daß weiterhin die Gemische aus folgenden chromhaltigen u. gleichen chromfreien Azofarbstoffen zur Durchführung des Verf. geeignet sind: *2-Amino-benzol-1-carbonsäure* (I) $\xrightarrow{\text{sauer}}$ *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (II) $\xleftarrow{\text{alkal.}}$ *2-Amino-5-nitro-1-oxybenzol* (III); III $\xrightarrow{\text{sauer}}$ II $\xleftarrow{\text{alkal.}}$ *4-Aminobenzol-1-sulfonsäure*; *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (IV) ⟶ *1-Oxynaphthalin*; nitrierte IV ⟶ *2-Oxynaphthalin* (V); *2-Amino-4-methyl-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* (VI) ⟶ V; I ⟶ *1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure*; *2-Amino-4-chlor-1-oxybenzol* ⟶ V; I ⟶ *1-Oxy-4-chlornaphthalin*; *3-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäure* (VII) sulfoniert ⟶ *2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäure*; VII ⟶ *Salicylsäure*; IV ⟶ *5,8-Dichlor-1-oxynaphthalin*; *2-Amino-4-nitro-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* ⟶ *4-Methyl-1-oxybenzol*; *2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid* ⟶ V; VI ⟶ V. (**D. R. P. 603 570** Kl. 22a vom 18/11. 1932, ausg. 6/10. 1934. Schwz. Prior. 8/11. 1932. **Schwz. PP. 168 927 bis 168 930** vom 8/11. 1932, ausg. 16/7. 1934. **Zuss. zu Schwz. P. 165 830; C. 1934. I. 3927. F. P. 766 603** vom 6/11. 1933, ausg. 2/7. 1934. Schwz. Prior. 8/11. 1932. **E. P. 412 102** vom 8/11. 1933, ausg. 12/7. 1934. Schwz. Prior. 8/11. 1932.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß man Substitutionsprodd. des diazotierten 2-Amino-1,1'-azobenzols mit Aryliden oder Estern einer β-Ketocarbonsäure, Pyrazolonderivv. oder Oxyarylcarbonsäurearyliden in Substanz, auf Substraten oder auf der Faser kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *4-Methyl-2-amino-2',4'-dichlor-1,1'-azobenzol* ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol*; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2',4'-dichlor-1,1'-azobenzol* (I) ⟶ *2,3-Oxynaphthoylaminobenzol* (II); *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2',5'-dichlor-1,1'-azobenzol* (III) ⟶ *1-Acetoacetylamino-2-chlorbenzol* oder *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (in Substanz); *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (IV) ⟶ II oder *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol* (V) oder *-4-methoxybenzol* (VI). In einer Tabelle sind folgende Farbstoffe, hergestellt auf der Faser, genannt: *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-4'-chlor-1,1'-azobenzol*, VIII, *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-* bzw. *4'-methoxy-1,1'-azobenzol*, *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2',4'-dimethyl-1,1'-azobenzol* (VIII), *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-3'-nitro-4'-methoxy-1,1'-azobenzol*, *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-methoxy-5'-nitro-1,1'-azobenzol* (IX), *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (X), *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2', 6'-dichlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XI), *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-methoxy-4'-nitro-1,1-azobenzol* (XII), *5-Methyl-4-methoxy-2'-amino-2,5'-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol*, *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-methyl-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XIII), *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-3'-methyl-4'-nitro-1,1'-azobenzol*, *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2',4'-dinitro-1,1'-azobenzol*, *5-Methyl-4-äthoxy-2-amino-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XIV), *4,5-Dimethyl-2-amino-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XV), *5-Chlor-4-methoxy-2-amino-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XVI) oder *4,5-Dimethoxy-2-amino-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XVII) ⟶ II; I ⟶ *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlorbenzol* (XVIII) oder *-3-methyl-4-methoxybenzol* (XX) oder *2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin* (XIX) oder VI; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-nitro-4'-methyl-1,1'-azobenzol* ⟶ II, VI, XVIII—XX, *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol* (XXI) oder *4-methylbenzol* (XXII); XII ⟶ VI, XX oder XXI; III ⟶ VI oder XXII; XIII ⟶ V, VI oder XIX—XXI; IV ⟶ XVIII—XXI, *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol* (XXIII) oder *-2-methoxybenzol* (XXIV) oder *-naphthalin* (XXV) oder *-3-nitrobenzol* (XXVI) oder *-5-chlor-2-methylbenzol*; X ⟶ VI, XX oder XXII; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-nitro-4'-chlor-1,1'-azobenzol* (XXVII) ⟶ II, VI, XVIII oder XXII bis XXIV; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-nitro-4'-methoxy-1,1'-azobenzol* (XXVIII) ⟶ II, VI, XVIII, XX oder XXII; IX ⟶ V, VI, XVIII oder XX; XI ⟶ VI, XVIII—XX oder XXVI; VII ⟶ VI, XIX, XXI oder XXVI; VIII ⟶ VI oder XX; XIV ⟶ V, VI, XVIII oder XX; XV ⟶ V, VI, XX oder XXII; XVI ⟶ VI, XVIII, XX, XXV oder XXVI; XVII ⟶ XXI; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-4'-chlor-5'-methyl-1,1'-azobenzol-2'-sulfonsäuredimethylamid* ⟶ VI oder XVIII; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-nitro-4'-trifluormethyl-1,1'-azobenzol* ⟶ II oder XXIV; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-5'-trifluormethyl-1,1'-azobenzol-2'-methylsulfon* ⟶ XXIV; *5-Nitro-4-methoxy-2-amino-2'-nitroazobenzol* ⟶ XXI; *5-Nitro-4-methoxy-2-amino-2'-chlor-1,1'-azobenzol* ⟶ VI; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2',4'-dibrom-1,1'-azobenzol* ⟶ II; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-äthoxy-4'-nitro-5'-methyl-1,1'-azobenzol* ⟶ XXIV; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-4'-phenoxy-1,1'-azobenzol* ⟶ II; *4,5-Dimethyl-2-amino-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol* ⟶ II; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure-N-methyl-*

amino-ω-äthansulfonsäure —> XXIV; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-1,1'-azobenzol-2'-carbonsäuremethylester* —> II; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-4'-nitro-1,1'-azobenzol-2'-phenylsulfon* —> II; *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-chlor-5'-nitro-1,1'-azobenzol* oder *5-Methyl-4'-methoxy-2-amino-2'-methyl-5'-chlor-1,1'-azobenzol* —> *1-(3'-Oxy-7',8'-benzocarbazol-2'-carboylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol*; IX —> *1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol*; XVII, XXVIII oder *5-Methyl-4-methoxy-2-amino-2'-chlor-4'-methyl-1,1'-azobenzol* —> *1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol*; XXVII —> *1-(3'-Oxy-7',8'-benzocarbazol-2'-carboylamino)-4-methoxybenzol*. — Je nach Zus. der Farbstoffe erhält man die verschiedensten Braunnuancen. (**F. P. 768 098** vom 2/2. 1934, ausg. 31/7. 1934. D. Prior. 2/2. 1933.) Schmalz.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Disazofarbstoffen.* Zu E. P. 410 843 (C. **1934**. II. 3051) ist folgendes nachzutragen: Die Herst. des als Endkomponente zur Verwendung kommenden *1-Oxäthylamino-5-oxynaphthalins* (I) erfolgt durch Kondensation von *1-Amino-5-oxynaphthalin* (II) mit einem *Äthylenhalogenhydrin* in Ggw. eines schwachen Alkalis. — Eine Mischung von 31,8 g II mit 10,5 g Kreide u. einer Lsg. von 51 g einer wss. Lsg. von Äthylenchlorhydrin (III) 33,5%ig in 50 Teilen Sprit wird 5 Stdn. unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lsg. fällt I beim Abkühlen krystallin. aus. An Stelle von III kann *Äthylenbromhydrin* verwendet werden. In reinerer Form wird I durch Kochen von 31,8 g II mit 30 g Kreide u. 240 g einer wss. 33,5%ig. Lsg. von III während $2^1/_2$ Stdn. erhalten. Man filtriert w. Es setzt sich dann eine beim Abkühlen krystallisierende Ölschicht von reinem I ab. F. 144°. (**F. P. 764 029** vom 17/11. 1933, ausg. 14/5. 1934. E. Prior. 17/11. 1932.) Schmalz.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Arthur Howard Knight**, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte *Nitro-* bzw. *Chlornitroaminobenzole* mit einem *2,5-Dimethoxy-* (I) oder *2,5-Diäthoxy-1-aminobenzol* (II) kuppelt, weiter diazotiert u. sauer mit *1-Amino-5-oxynaphthalin* (III) vereinigt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *2-Nitro-1-aminobenzol* —> I —> III; *4-Nitro-1-aminobenzol* —> I —> III; *4-Nitro-2-chlor-1-aminobenzol* —> II —> III. — Die Farbstoffe färben *Acetatseide* in grauen Tönen von guter Licht-, Wasch- u. Ätzbarkeit. (**E. P. 416 580** vom 11/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelfarbstoffpräparaten*, dad. gek., daß man einen Schwefelfarbstoff unter solchen Bedingungen mit Alkalisulfid reduziert, daß die Zers. des Schwefelfarbstoffs durch Hydrolyse des Reduktionsmittels verhindert wird, z. B. durch Verwendung von NaSH oder eines Gemisches von Na_2S u. NaSH als Reduktionsmittel, durch Red. unterhalb des Kp. des reduzierenden Bades oder durch Verwendung von Red.-Bädern mit einem Geh. an nicht weniger als 30% Na_2S (Mol.-Gew. 78). Die so erhältlichen Rk.-Gemische werden unter schonenden Bedingungen eingedickt u. getrocknet. Die Trockenpräparate sind bei gewöhnlicher Temp. ohne weiteren Zusatz von Alkalisulfiden in W. l. u. lassen sich wie die bisher bekannten Schwefelfarbstoffpräparate mit gleichem Erfolge zum Färben verwenden. (**F. P. 765 299** vom 8/12. 1933, ausg. 5/6. 1934. D. Prior. 24/12. 1932. **Ind. P. 20 489** vom 2/1. 1934, ausg. 30/6. 1934. E. Prior. 27/11. 1933.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trockene Schwefelfarbstoffpräparate*, bestehend aus Gemischen von Schwefelfarbstoffen mit Alkalisulfiden oder -hydrosulfiden u. gegebenenfalls hygroskop. Mitteln. — Besitzt der Schwefelfarbstoff von seiner Herst. her selbst hygroskop. Eigg., so erübrigt sich ein Zusatz weiterer hygroskop. Mittel. Als hygroskop. Mittel sind genannt: Na-Salze geschwefelter Phenole, wasserfreies Na-Formiat, K-Rhodanid. — Die Präparate ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an u. bilden an der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht, welche sie gegen weitere äußere Einflüsse schützt. Sie können daher ohne Veränderung ihrer färber. Eigg. aufbewahrt werden. (**F. P. 766 790** vom 9/1. 1934, ausg. 4/7. 1934. D. Prior. 23/1. 1933.) Schmalz.

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Hans Wagner und **Josef Gohm**, *Das Verhalten der Pigmente in Sperrholzanstrichen.* Beim Anstrich von porigem Sperrholz mit Chlorkautschukfarben können die beiden Grenzfälle des „Einsackens in die Poren" u. des „Stehenbleibens" eintreten, wobei der letztere Fall bei Bewitterung zum Abplatzen des Anstriches führt, u. hauptsächlich bei

feindispersen, amorphen Pigmenten auftritt. (Farben-Chemiker **5**. 365—68. 1934.) Scheifele.

R. Kempf und **F. J. Peters**, *Pilzbildung auf Ölfarbenanstrichen.* Leinölfarbenanstriche mit Bleiweiß, Titanweiß u. Aluminiumbronze wiesen nach längerer Lagerung in $MgSO_4$-haltigem W. Bewuchs durch Torulapilze auf. Ähnliche Erscheinungen wurden auch an bewitterten Weißfarbenölanstrichen beobachtet. (Farben-Ztg. **39**. 1019—21. 1934.) Scheifele.

Werner Nagel und **Margarete Körnchen**, *Untersuchung über Kopale.* Zehn der geograph. Herkunft nach bekannte Kopalsorten (Pontianak, Loba, Manila weich u. hart, Sambas, Kauri, Buschkauri, Zanzibar mit u. ohne Gänsehaut, Kongo) wurden untersucht auf Löslichkeit in KOH steigender Konz. sowie in Methylalkohol u. A., auf Geh. an äth. Öl u. dessen Beschaffenheit (spezif. Gewicht, Brechungsindex), ferner auf gewisse Kennzahlen (SZ., VZ., Erweichungspunkt) u. schließlich auf Veresterung mit Methylalkohol u. gasförmiger HCl. Es ergab sich, daß je niedriger molekular eine Kopalsäure, um so löslicher auch ihr Alkalisalz in KOH ist. Die Alkoholöslichkeit ist weniger charakterist. Geh. u. Beschaffenheit des äth. Öls geben Anhaltspunkte für das Alter der Kopale. SZ. u. VZ. der Reinharze waren nahezu gleich, so daß die Kopale nur unbedeutende Mengen spaltbarer Bindungen aufweisen. Die veresterbaren Anteile betragen bei Kongokopal bis zu 20%. Tabellar. Wiedergabe der ermittelten Werte. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **13**. Nr. 3. 42—51. 1934.) Scheifele.

N. Narasimhamurty und **M. Sreenivasaya**, *Elektrolytische Abscheidung von Schellack.* In Alkalicarbonatlsg. verhält sich Schellack als negativ geladenes Koll., das unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz zur Anode wandert. Bei 0,2 Amp. u. 6 V wird der Schellack an der Anode abgeschieden. Zusatz von NaCl erhöht die Abscheidungsgeschwindigkeit, bewirkt aber auch andere Veränderungen (Oxydation, Polymerisation). Der Nd. besteht zu etwa 30% aus einem alkoholöslichen u. teilweise ätherlöslichen Anteil, der in der Zus. dem ätherlöslichen Teil des Schellacks nahekommt, sowie zu 70% aus einem in A. unl. Anteil, der eine polymerisierte Modifikation des Reinharzes darstellt. Das Elektropolymere des Schellacks verhält sich ähnlich wie durch HCl polymerisierter Schellack. Während der Abscheidung wird das Harz wie beim Bleichen teilweise oxydiert u. abgesätt. (Zunahme der VZ. u. Abnahme der JZ). (Ind. Engng. Chem. **26**. 882—84. 1934.) Scheifele.

Fr. Kolke, *Leitfaden über die Herstellung und Verarbeitung von Lacken und Farben.* Allgemeine Angaben über die neuzeitliche Automobillackierung. (Farben-Chemiker **5**. 370—73. 412—14. 1934.) Scheifele.

E. W. Melson, *Farbenanalyse nach psychologischen Momenten.* Beschreibung eines psycholog. Farbsystems u. eines neuen Farbenanalysators. (Paint, Oil chem. Rev. **96**. Nr. 20. 12—13. 1934.) Scheifele.

—, *Die Bestimmung der Deckfähigkeit von Pigmenten in der industriellen Praxis.* Anwendung des Kryptometers nach Pfund. (Rech. et Invent. **15**. 302—04. 1934.) Scheifele.

Wm. Howlett Gardner, **George Pribyl** und **Harold Weinberger**, *Natur und Konstitution von Schellack.* VIII. *Rhodanzahl von Harzen.* (VII. vgl. C. **1934**. I. 618.) Zur Best. der Rhodanzahl werden 20 ccm zubereitete Essigsäure (getrockneter Eisessig mit 10% Essigsäureanhydrid) mit 0,2 g feingepulvertem Harz im Ölbad auf 70° erwärmt, nach Abkühlen mit 10 ccm trockenem Chlf. oder CCl_4 versetzt u. die Mischung 30 Min. auf 22° gehalten. Dann gibt man 25 ccm Rhodanlsg. zu, läßt 48 Stdn. stehen, versetzt mit 20 ccm 10%ig. KJ-Lsg. u. titriert das überschüssige Jod mit 0,1-n-$Na_2S_2O_3$-Lsg. Das verbrauchte Rhodan wird zum Vergleich mit der JZ. (Wijs) in Jod umgerechnet. Rhodanzahlen von Schellack superfein 19,8, Schellack raff. gebleicht 9,2, Schellack gebleicht 11,1. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 259—61. 1934.) Scheif.

G. M. Skinner Ltd., Chippendale bei Sydney, übert. von: **George Allen Brodie Skinner**, Neusüdwales, Australien, *Wasserfeste Komposition.* Eine Verteilung von $Ca(OH)_2$ (I) u. *kolloidaler Tonerde* (II) in W., eine Lsg. von *Bitumen* (III) in *Leinöl* (IV) oder einem anderen *trocknenden Öl* u. eine wss. Lsg. von $CaCl_2$ (V) werden miteinander kräftig verrührt. Eine solche Dispersion kann für *Anstrichzwecke* oder als *Mörtelzusatz* Verwendung finden. Zur Herst. einer Dispersion obiger Art werden z. B. 10 (Teile) I, 8 II, 2 III, 5 IV u. 12 V, sowie 44 W. benutzt. (**Aust. P. 13 953/1933** vom 17/8. 1933, ausg. 23/8. 1934.) R. Herbst.

Celluloid Corp., Newark, übert. von: **James F. Walsh**, South Orange, N. J., V. St. A., *Porenfüllmittel* zur Oberflächenbehandlung von Holz, bestehend aus 100 (Teilen) Cellulosederivv., wie Nitrocellulose, 15—25 Dibutylphthalat, 60—65 Harz, 20—35 Ricinusöl 175—250 gepulvertes organ. Füllmittel u. 400—640 flüchtiges Lösungsm. (**Can. P. 321 641** vom 29/12. 1930, ausg. 19/4. 1932.) Gräger.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada (Erfinder: **J. W. Iliff**, Ridley Park, **P. Robinson**, Llanerch, **W. F. Whitescarver**, Rutledge, Pa., V. St. A.), *Schablonenpaste*, bestehend aus einem Alkydharz, Lösungsmittel, Seife eines 2-wertigen Metalls u. Pigment. (**Can. P. 331 449** vom 1/5. 1931, ausg. 4/4. 1933.) Kittler.

Mid-States Gummed Paper Co., Chicago, übert. von: **F. W. Humphner**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Abziehpapier*. Um das Rollen des Abziehpapiers zu verhüten, wird das Papier zunächst mit einer wasserlöslichen Klebschicht überzogen, die nach dem Trocknen durch Biegen mit vielen kleinen Rissen versehen wird. Dann wird eine Lackschicht, z. B. aus 12 Nitrocellulose, 7 Dibutylphthalat, 6 Dammarharz, 10 Äthylacetat, 20 Butylacetat, 10 A., 35 Toluol aufgebracht, die den Druck aufnimmt. Die Klebschicht hat z. B. folgende Zus.: Eine Mischung von 25 Leim u. 75 Dextrin wird in gleichen Teilen W. gel., dann 1% Glycerin u. 2% Glucose zugefügt. (**A. P. 1 965 289** vom 24/4. 1933, ausg. 3/7. 1934.) Kittler.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Neil S. Kocher**, Rochester, N. Y., V. St. A, *Lackieren*. Der zu lackierende Gegenstand aus beispielsweise Holz oder Metall wird zunächst mit einem gewöhnlichen *Nitrocelluloselack*, der gegebenenfalls *Pigmente* enthalten kann, überzogen, darauf mit einer reinen Lsg. von *Nitrocellulose* überstrichen u. schließlich durch einen *niedere Phthalsäuredialkylester*, wie *Diäthylphthalat*, *Dibutylphthalat*, *Diamylphthalat*, als *Weichmachungsmittel* enthaltenden *Acetylcelluloselack* mit einem Überzug versehen. Der so erzielte Gesamtüberzug zeichnet sich durch gute Haltbarkeit u. Beständigkeitsegg. aus. Dem Acetylcelluloselack können *Harze*, wie *Kauri-*, *Manila-* oder *Kongokopal*, die in gepulverter Form mit HNO_3 vorbehandelt worden sind, beigemischt sein. (**A. P. 1 958 708** vom 9/9. 1930, ausg. 15/5. 1934.) R. Herbst.

Claude Félix, Frankreich, *Gewinnung von Fischschuppenessenz* zwecks Verwendung bei der Herst. von perlmutterartigen Stoffen, *künstlichen Perlen* u. *Lacken*, darin bestehend, daß die Fischabfälle zerkleinert werden, der Brei mit einem pulverisierten anorgan. (wasserfreien Alkalicarbonat oder Erdalkalichlorid) oder organ. Mittel entwässert u. nach dem Dekantieren der wss. Schicht unter Umrühren mit einem KW-stoff in der Wärme entfettet wird. (**F. P. 740 273** vom 26/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) Salzm.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

A. van Rossem und **J. H. E. Hessels**, *Russeleffekt des Kautschuks*. Auszug aus der C. **1934**. I. 1725 referierten Arbeit. (India Rubber Wld. **91**. Nr. 1. 45. 1934.) H. Mü.

W. Schlitt, *Herstellung von Gummifäden aus Kautschukmilch*. Beschreibung einer Reihe von engl. Patenten. (Gummi-Ztg. **48**. 1099—1100. 9/11. 1934.) H. Müller.

Lothar Hock und **Hans Schmidt**, *Die Bildung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd*. Vff. untersuchten zunächst in einer reaktionskinet., orientierenden Vorstudie die Vereinigungsgeschwindigkeit von H_2S u. SO_2 in homogener Gasphase, z. B. bei 308°, ausgehend von einem Anfangsdrucke des Gasgemisches von rund 0,2 at, unter Verwendung reinster, scharf getrockneter Gase. Als Rk.-Gefäß diente ein mit Bodensteinscher Spirale versehenes Quarzgefäß. Sodann wurde gezeigt, daß auch die in Ggw. von Kautschuk verlaufende Rk. beider Gase, nun schon bei Zimmertemp., unabhängig von anwesender Feuchtigkeit erfolgt, sowohl wenn sich getrockneter Kautschuk im Gasraum, als auch wenn gequollener Kautschuk sich in trockenem, mit H_2S u. SO_2 beschicktem Bzl. befand. Die einmal eingeleitete Rk. pflanzt sich, auch außerhalb des Kautschuks, da fort, wo das durch sie erzeugte W. eine genügend hohe Verdichtung erreicht hat, wohl dann unter Bldg. von Polythionsäuren, während jedoch die Rk. am Schwefel selbst sich als eine auch dem chem. Acceptor Kautschuk — unter Vulkanisation desselben — katalysierte unmittelbare Vereinigung beider Gase darstellt, die nicht an die Ggw. von W. gebunden ist. Die Anwesenheit des Kautschuks bedeutet offenbar eine Aktivierungsbegünstigung der sonst erst — trocken — bei höherer Temp. reaktionsfähigen Gase. (Kautschuk **10**. 82—83. 1934.) H. Müller.

St. Reiner, *Bemerkungen zu: Die Bildung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. (Ein weiterer Beitrag zum Vulkanisationsverfahren nach Peachey.)*

(Vgl. Hock u. Schmidt, vorst. Ref.) Nach dem Peachey-Verf. kann man die Gasvulkanisation des Gummis bis zur Stufe des Hartgummis durchführen. Zusätze des Vulkanisationsbeschleunigers CT beschleunigen den Vorgang. (Kautschuk **10**. 128. 1934.) H. Müller.

J. R. Hoover, *Der Vulcalockprozeß verbessert die Technik der Säurehandhabung.* Inhaltlich ident. mit der C. **1934**. II. 1344 referierten Arbeit. (Rubber Age [New York] **35**. 229—30. Aug. 1934.) H. Müller.

Melvin Mooney, *Ein Scherenscheibenplastometer für unvulkanisierten Gummi.* Beschreibung eines Plastometers, bei dem die zu messende Probe zwischen den Oberflächen einer rotierenden Scheibe u. einer feststehenden Kammer, die die Scheibe umgibt, zerschert wird. Um ein Gleiten zu verhindern, wird der Gummi unter Druck gehalten; die scherenden Flächen sind angerauht. Die Kammer besteht aus zwei Teilen, die sich unter dem Druck eines kräftigen Hebelsystems zusammenschließen, hierbei wird automat. der Gummiprobekörper geformt u. geschnitten. Eine vollkommene Plastizitätsmessung — mit Erwärmungsmessung der Probe — kann in 3 Min. ausgeführt werden. Die erhaltene Messung, genannt Scherviscosität, ist proportional der mittleren absol. Viscosität der Probe. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 147—51. 1934.) H. Mü.

H. P. Stevens and W. H. Stevens, Rubber: production and utilization of the raw product. London: Pitman 1934. (140 S.) 8°. 3s.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Arno Müller, *Die Oberflächenspannung der ätherischen Öle.* Vf. hat nach der von ihm empfohlenen stalagmometr. Methode (vgl. C. **1932**. II. 932) eine große Anzahl äth. Öle untersucht u. die für die Oberflächenspannung gefundenen Werte zusammengestellt. — Für den größten Teil der äth. Öle ist γ bei 20° 27—30 Dyn/cm. Nur bei einigen Ölen wurden extrem höhere Werte festgestellt, z. B. bei *Bittermandelöl* [γ = 40,3 (natürlich), 40,2 Dyn/cm (künstlich), *Kirschlorbeeröl* (γ = 39,8 Dyn/cm), *Wintergreenöl* (γ = 39,3 (natürlich), 40,0 Dyn/cm (künstlich)]. Diese Öle gehören zu denjenigen, die in der Pflanze nachträglich durch einseitig gerichteten enzymat. Einfluß entstehen u. vorwiegend nur einen Duftstoff mit ausgeprägter hoher Oberflächenspannung enthalten. — Zwischen den Ölen mit hohen u. mit Durchschnittswerten liegen Öle, bei welchen sich das Überwiegen von Bestandteilen mit ebenfalls hoher Oberflächenspannung bemerkbar macht, z. B. *Zimtöl* [γ = 36,3 (Ceylonöl), 37,6 (chines. Öl) Dyn/cm]. Öle mit relativ tiefer Oberflächenspannung, z. B. *Shiuöl* (γ = 25,5 Dyn/cm), *Linaloeöl* brasilian. (γ = 26,3 Dyn/cm) u. *Wermutöl* amerikan. (γ = 27,4 Dyn-cm) sind in der Minderzahl; die Ursache der Erniedrigung ist hier der jeweils vorherrschende hohe Geh. an einem Duftstoff mit niederer Oberflächenspannung. — Theoret. Überlegungen über die Bedeutung der capillar-akt. Bestandteile der äth. Öle in der Biologie der Pflanzen u. über die Entstehung der äth. Öle. (Helv. chim. Acta **17**. 1135—42. 1934.) Ellmer.

Ernest S. Guenther, *Natürliches Jasminblütenöl.* Gewinnung in Südfrankreich. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. **29**. 397—402. 1934.) Ellmer.

—, *Ein Handbuch über Blumengerüche.* Vorschriften für die Zus. einer großen Anzahl der bekanntesten Blumengeruchstypen mit Hilfe natürlicher u. künstlicher Riechstoffe zur Verwendung für Extraits u. Seifen. (Perfum. essent. Oil Rec. Sond.-Nr. **1934**. 11—45.) Ellmer.

Åke Svensson, *Die Halbacetale in der Parfümerie.* Beim Mischen von Alkoholen mit *Aldehyden*, welche der Aldehydgruppe benachbart eine CH_2-Gruppe enthalten (z. B. den aliphat. Aldehyden, wie *Önanthol, Octylaldehyd, Nonylaldehyd* usw., oder *Phenylacetaldehyd, Hydrozimtaldehyd, α-Amylzimtaldehyd* u. a.) können „*Halbacetale*" entstehen, welche den Duftcharakter einer Komposition verändern. Da die Rk. im allgemeinen nur beim Zusammengeben der unverd. Komponenten eintritt, löst man die Aldehyde zweckmäßigerweise zuerst in einer größeren Menge der gegen Aldehyde indifferenten Anteile der Vorschrift u. gibt die Alkohole nachträglich zu. — Der Vorgang wird an Beispielen erläutert. (Seifensieder-Ztg. **61**. 881—82. 1934.) Ellmer.

Pierre Carnot, *Die Schönheitsmittel.* (Vgl. C. **1934**. II. 1214.) Angaben zur Technik der Cremebereitung. (Parfums de France **12**. 209—12. 225—28. 1934.) Ellm.

Karl Pfaff, *Neue Grundlagen für Hautcrems.* Cremebereitung mit Hilfe von *Boerocerin* u. *Hydrocerin* (C. H. Boehringer, Nieder-Ingelheim) u. von *Almecerin*

u. *Cefatin* (Chem. Fabrik Tempelhof A.-G., Berlin). — Vorschriften. (Riechstoffind. u. Kosmetik **9**. 157—58. 1934.) Ellmer.

E. Rupp, *Zu Unguentum leniens.* Vorschriften zu Coldcreams verschiedener Konsistenz aus Cetylalkohol, fl. Paraffin, weißem Vaselin u. W. in wechselnden Verhältnissen. (Pharmaz. Ztg. **79**. 1141. 10/11. 1934. Breslau.) Degner.

H. Janistyn, *Puderbasis M und Z „Agfa“.* Die unter dieser Bezeichnung im Handel befindlichen Prodd. sind *Magnesium-* bzw. *Zinksalze hochmolekularer Fettsäuren*, welche in Puder u. Cremes als Ersatz für *Magnesium-* u. *Zinkstearat* verwendet werden können. Sie sind ungiftig. — Vorschriften. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **20**. 310. 1934.) Ellmer.

Welwart, *Fortschritte in der Herstellung von Haarwaschmitteln.* Es wird auf schädliche Eigg. der für „alkalifreie“ Kopfwaschmittel verwendeten *Fettalkoholsulfonate* hingewiesen; die Anforderungen, die an eine einwandfreie Kopfwaschseife zu stellen sind, werden besprochen. (Seifensieder-Ztg. **61**. 839—41. 1934.) Ellmer.

Maria Anna Schwarz, *Über die Anwendung einiger analytischer Methoden bei der Bestimmung der Aldehyde in ätherischen Ölen.* Vf. zeigt, daß auch die höheren aliphat. Aldehyde, wie *Octyl-*, *Nonyl-*, *Decyl-*, *Undecyl-* u. *Dodecylaldehyd*, sowie *Anisaldehyd* u. *Salicylaldehyd* sich nach der jodometr. Methode von Ripper (Mh. Chem. **2** [1900]. 1079) in verd. alkoh. Lsg. titrieren lassen. Im *Anisöl* läßt sich der *Anisaldehyd* u. im *Zimtöl* der *Zimtaldehyd* nach van Eck (Z. Unters. Lebensmittel **65** [1933]. 239) mit sehr gutem Resultat mit Benzidin titrieren. (Ann. Chim. applicata **24**. 352—55. 1934. Bologna, Univ.) Fiedler.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

A. Rooseboom, *Die Änderungen in der Weltversorgung mit Verbrauchszucker infolge der Verwendung pflanzlicher Entfärbungskohlen.* Besprechung der vereinfachten Gewinnung von Weißzucker mittels Kohlebehandlung (Semiraffinade) ohne oder mit nur teilweiser Umkrystallisation u. deren Einfluß auf die Zuckerindustrie in verschiedenen Ländern im Zusammenhange. (Chem. Weekbl. **31**. 650—55. 10/11. 1934. s'Gravenhage.) Groszfeld.

B. Drews, *Schweflige Säure in der Melasse. B. Entfernung der schwefligen Säure aus Melasselösungen durch Zugabe von Oxydationsmitteln beim Klärprozeß.* (A. vgl. C. **1934**. I. 2838.) Die Entfernung der SO_2 auch in Form von Salzen aus Melasse gelingt auch durch Zusatz der doppelten theoret. Menge Oxydationsmittel nicht restlos. Auch so ist die Entfernung eines gewissen Anteils leicht, während die der restlichen Mengen immer schwieriger wird. Chlorkalk, Cl_2, $NaClO_3$ u. H_2O_2 zeigen im Oxydationserfolg gegeneinander keine wesentlichen Unterschiede. Nur H_2O_2 liefert bei Anwendung der heißsauren Klärmethode günstigere Ergebnisse. $NaClO_3$, das aber nur bei saurer Rk. u. w. wirkt, ist das wirtschaftlich günstigste Oxydationsmittel. Chlorkalk, Cl_2 u. H_2O_2 können bei saurer u. alkal. Rk. benutzt werden, für k. Melasseklärung eignet sich nur H_2O_2, weil Chlorkalk u. Cl_2 die A.-Qualität verringern. Bei dem Oxydationsvorgang wird die Rk. der Melasselsg. abgesehen von der des Oxydationsmittels nach der sauren Seite hin verschoben (Entstehung von H_2SO_4 aus SO_2). Alkoholergiebigkeit wurde durch die 4 Oxydationsmittel, die Menge des von der Hefe assimilierten Melasse-N von Chlorkalk u. Cl_2 nicht beeinflußt. (Z. Spiritusind. **57**. 274. 276. 282. 284. Brennerei-Ztg. **51**. 177—78. 182—83. 14/11. 1934.) Groszfeld.

Forschungsanstalt für Stärkefabrikation, *Literatur über Stärke, Stärkederivate und verwandte Gebiete.* (Z. Spiritusind. **57**. 291—92. 15/11. 1934.) Groszfeld.

C. J. de Wolff, *Das Volumen des Niederschlages bei der Klärung von Zuckerlösungen.* II. (I. vgl. C. **1934**. II. 3061.) Das scheinbare Vol. des Klärungsnd. wurde nach dem früheren Verf. an verschiedenen Prodd. der Zuckerindustrie bestimmt u. innerhalb der Fehlergrenzen dem wirklichen Vol. gleich gefunden. Die Nd.-Korrektur kann daher aus der zugesetzten Pb-Menge berechnet werden, wenn der Pb-Überschuß bekannt ist. Die Trockenklärung von Horne ist genau, wenn 15% der zugefügten Pb-Menge in Lsg. bleiben. Zur Schnellbest. des Ab-Überschusses wird eine Schnellmethode, bestehend in Titration mit K_2CrO_4, Tüpfeln des Endpunktes gegen $AgNO_3$, beschrieben. (Chem. Weekbl. **31**. 655—57. 10/11. 1934. Rijwijk.) Groszfeld.

Roberto Intonti und **Angela Vercillo**, *Über die Bestimmung des Stärkesirups.* Zur Best. der verschiedenen Arten von *Stärkesirup* eignet sich immer noch am besten das Verf. von Juckenack u. Pasternack (Z. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2**

[1904]. 19). Vff. schlagen eine neue, etwas modifizierte Tabelle vor. Die Methode wird zur Analyse von *Caramel* u. von *Sirup* angewandt, wobei die adsorbierende Wrkg. der Tierkohle auf die anwesenden Zucker ausgenutzt wird. (Ann. Chim. applicata **24**. 327—47. 1934. Rom, Lab. Chimico della Sanità Pubblica.) FIEDLER.

Félicien Jules Léon Émile Lancelle, Frankreich, *Extrahieren von Saft aus Zuckerrübenschnitzel* in zwei Arbeitsgängen. Die erste Auslaugung wird mit w. Schlempe oder der beim Auslaugen der Schnitzel zuletzt anfallenden Diffusionsfl., die zweite Auslaugung wird mit W. ausgeführt u. dient zum Entfernen der Acidität. — Zeichnung. (**F. P. 766 353** vom 24/3. 1933, ausg. 27/6. 1934.) M. F. MÜLLER.

Leo Skazin, Ottawa, Ontario, und **John Ferguson Snell**, Ste. Anne de Bellevue, Quebec, Canada, *Herstellung von nicht hart werdendem Ahornzucker* aus Ahornzuckersaft, der unter Rühren bei Tempp. bis 125° eingedampft wird. Anschließend wird der erhaltene Sirup in einen trockenen Behälter gebracht u. so lange weitergerührt, bis die aus feinen Teilchen bestehende M. noch etwa 2% Feuchtigkeit besitzt. Der Zucker wird in Blockform gepreßt. (**A. P. 1 970 870** vom 31/3. 1932, ausg. 21/8. 1934.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsindustrie.

John. Dehnicke, *Zur Gärungsführung der landwirtschaftlichen Brennerei.* Prakt. Angaben. (Z. Spiritusind. **57**. 289—90. 292. 15/11. 1934.) GROSZFELD.

B. Lampe und **R. Deplanque**, *Laboratoriumsversuche mit verschieden hoch gedämpften Kartoffeln.* Bericht über Dämpfverss. bei 138 bzw. 153°. Trotz teilweiser Zers. gärfähiger Stoffe wurden bei 153° 3,1—12,8% höhere Ausbeuten an A. erzielt. Doch ist die Änderung für die Praxis ungeeignet, weil die Schlempe wegen ihres brenzlichen Geruches u. bitteren Geschmackes als Viehfutter unbrauchbar wird. Auch der erhöhte Dampfverbrauch ist ein prakt. Hindernis. (Z. Spiritusind. **57**. 297—99. 22/11. 1934. Berlin, Lab. des Vereins der Spiritusfabrikanten.) GROSZFELD.

P. Petit, *Über den Bierschaum.* Beim Zentrifugieren von Bier mit 1500 bzw. 15000 Umdreh./Min. zeigt sich, daß das stark geschleuderte Bier so gut wie gar keinen Schaum mehr gibt. Beschreibung einer *Schaumbestimmungsmethode* bei verschieden hohen Drucken im Faß, bei der außer der Schaumhöhe noch die vom Filter zurückgehaltenen kolloidalen Stoffe berücksichtigt werden (Berechnungsregel u. Kurven). (Brasserie et Malterie **24**. 241—54. 1934.) SCHINDLER.

F. Filipello und **G. L. Marsh**, *Honigwein.* Bericht über Gärverss. mit verschiedenen Honigen, deren Vergärung durch Nährsalze gefördert wurde. Honigsorte u. Hefeart beeinflussen Gärgeschwindigkeit u. Güte des Prod. Ein vorzüglicher Honigbranntwein wurde erhalten, ebenso ein mit 5—10% Honigzusatz nach Dest. aromatisierter Branntwein. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. **14**. 40—41. 61. Okt. 1934. Univ. of California.) GROSZFELD.

H. Gretler, *Katadyn-Obstwein.* Zum Haltbarmachen von Obstwein bewährte sich seine Verdünnung mit $^1/_3$ oder besser $^1/_2$ seines Gewichtes katadynisiertem W. (Schweiz. Apotheker-Ztg. **72**. 600—01. 1934.) DEGNER.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind., V. St. A., und **Elizabeth F. Mc Coy**, *Butylalkohol und Aceton durch Gärung.* Die Vergärung kohlehydrathaltiger Maischen erfolgt bei etwa 30° u. einem p_H von 7,0 mit Hilfe des *Clostridium saccharoacetobutylicum* α, das z. B. durch Kultur des Bakteriums in 7%ig. sterilisierter Melasse bei 28° gewonnen wird. Das Endprod. hat die Zus.: Aceton 22,8%, A. 4,3% u. Butylalkohol 72,9%. (**E. P. 415 311** vom 27/12. 1933, ausg. 13/9. 1934. A. Prior. 7/1. 1933.) SCHINDLER.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind., V. St. A., übert. von: **John Müller** und **David A. Legg**, *Butylalkoholgewinnung durch Gärung.* Die Gärung verläuft in kohlehydrathaltigen Maischen bei 28—32° u. einem p_H von 5,8—6,1 mit Hilfe eines Bakteriums der Gruppe *Clostridiumpropylbutylicum.* Die Acidität der Maische wird mit $CaCO_3$ eingestellt u. während der Gärung mit $BaCO_3$ u. $FeCO_3$ geregelt. Als Nährsalze dienen NH_3, Harnstoff, Ammoniumsalz u. Hefewasser. Als Nebenprodd. treten Aceton, A. u. Isopropylalkohol mit zusammen etwa 32% auf. (**E. P. 415 312** vom 27/12. 1933, ausg. 13/9. 1934. A. Prior. 3/1. 1933.) SCHINDLER.

John Raymond White, Long Island City, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Trockenhefe.* Der frisch anfallenden Hefe werden 0,15—2,25% *Schleimsäure* zugesetzt,

dann wird auf 25—30% W.-Geh. getrocknet u. nach Hinzufügen von Jod- oder Bromsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalzen bis auf 16% W.-Geh. getrocknet u. galvanisiert. Das Trocknen geschieht durch Überleiten von Luft bei 10—15°. Diese Hefe lockert den Teig sehr gut bei Tempp. von 28—30° u. eignet sich besonders zur *Brotteigbereitung.* (**A. PP. 1 974 937** vom 14/8. 1929 u. **1 974 938** vom 2/1. 1931, beide ausg. 25/9. 1934.) Schindler.

Bernhard Spund, Wien, *Herstellung von Spiritus aus stärke-, zucker- oder cellulosehaltigen Rohstoffen*, dad. gek., daß sowohl die Rohstoffe, als auch Nährsalze fortlaufend nach dem Maße der Vergärung in die Gärgefäße zufließen gelassen werden. Es werden z. B. von 1000 kg zu vergärender Melasse 5% mit Hefe angestellt, weitere 5% mit 1% Nährsalz zufließen gelassen u. bei 12° Balling vergoren. Hierauf wird der Rest der Melasse mit 1% Nährsalz stetig zugegeben. (**Oe. P. 138 918** vom 5/11. 1932, ausg. 10/10. 1934.) Schindler.

Raymond Brunet, Les moûts concentrés de raisins. Régime, préparation, débouchés et matériel. Paris: J.-B. Baillière et fils 1934. (126 S.) 16°.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Lajos Pap, *Wassergehalt, relative Feuchtigkeit und Lagerfähigkeit des Weizens.* (Mezögazdasági-Kutatások **7**. 177—80. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

L. Hopf, *Luftfeuchtigkeitsmessung in Mühlen.* (Mühle **71**. 1314—16. 1934.) Haev.

Kuhlmann, *Fehlermöglichkeiten der heutigen Feuchtigkeitskontrolle.* Einfluß der Art des Musterziehens, der Luftfeuchtigkeit u. Möglichkeiten zur Regulierung des W.-Geh. des Mahlgutes. (Mühle **71**. 1283—86. 1934.) Haevecker.

Gerhard Müller, *Kontinuierliche Feuchtigkeitsmessung und ihre Rentabilität.* Beschreibung eines automat. elektr. Feuchtigkeitsmessers u. seine Anwendungsmöglichkeiten in der Mühle. (Mühle **71**. 1287—92. 1934.) Haevecker.

A. Kemeny, *Standardisierung der Wasserbestimmung.* Beschreibung einer Apparatur, in der das Mahlgut durch Bestreichen mit durch Kälte entwässerter u. elektr. erhitzter Luft getrocknet wird. (Mühle **71**. 1291—92. 1934.) Haevecker.

E. Fleurent, *Herkunft des Weizens und Verbackung des Mehles.* Allgemeine Zusammenhänge. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 1695—97.) Linser.

R. Guillemet, C. Schell und **P. Le Fur**, *Über vergärbare Zucker, die alkoholische Gärung und die Gasentwicklung beim Backprozeß.* Ausführliche experimentelle Einzelheiten u. Diskussion zu der C. **1934**. II. 1860 ref. Arbeit. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1211—42. 1934.) Heyns.

László Erdös, *Veränderung in der Zusammensetzung der Kartoffel während der Winterlagerung.* Bei den Unterss. von 12 Kartoffelsorten konnten während der Winterlagerung keine bestimmten Gesetzmäßigkeiten in den Veränderungen der einzelnen Bestandteile u. dem Verhältnis dieser zueinander festgestellt werden. Wertvolle Stoffe (Eiweiß u. besonders Kohlenhydrate) gehen zugrunde, u. zwar nicht gleichmäßig, so daß sich deren Verhältnis zueinander ändert. (Mezögazdasági-Kutatások **7**. 171—76. 1934. Szeged, Ungarn, Krankenbeköstigungsabt. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

E. M. Chace, *Gesundheitliche Probleme im Zusammenhang mit der Äthylenbehandlung von Früchten.* C_2H_4 wirkt bereits 1: 2 000 000, die Handelskonz. für Citrusfrüchte ist 1: 5000 bis 1: 10 000. Explosionsgefahr u. Vergiftung (Narkose) kommt bei dieser Konz. weder durch C_2H_4 noch durch techn. Verunreinigungen des Handelsprod. (CO_2, C_2H_2, Aceton) in Frage. Der Vitamin-C-Geh. der Früchte wird durch C_2H_2 nicht verändert. Die Wrkg. des C_2H_2 besteht in Beschleunigung natürlicher Vorgänge wie Zers. des Chlorophylls, Brüchigwerden von Walnußschalen u. a. Bei frischen Früchten kann die Färbung nach Behandlung bisweilen größere Reife vortäuschen (übersaurer Geschmack von Apfelsinen bei n. Aussehen). (Amer. J. publ. Health Nation's Health **24**. 1152—56. Nov. 1934. Los Angeles, Calif., U. S. Dep. of Health.) Groszfeld.

M. A. Joslyn und **G. L. Marsh**, *Einige mit der Hitzekonservierung von Orangensaft verbundene Faktoren.* Das Verderben von konserviertem Orangensaft ist teilweise enzymat. Natur u. kann durch geeignete Hitzebehandlung überwunden werden; der Saft ist aber empfindlich gegen Überhitzung, beste Behandlung 2 Min. bei 87,5° oder 8 Min. bei 85°. Entlüftung verbessert die Güte des Saftes. UV-Bestrahlung erzeugt Beigeschmack u. verbessert den Saft in keiner Weise. Frisch konservierter Saft ist

brauchbar, verschlechtert sich aber bei der Lagerung, abhängig von Herstellungsverf. u. Temp., Kaltlagerung wird empfohlen. Saft in Emaillebüchsen zeigt besseren Geschmack als in Sn. (Fruit Prod.. J. Amer. Vinegar Ind. **14**. 45—49. 56—57. Okt. 1934. Univ. of California.) Groszfeld.

R. Stuewer, N. M. Beach und **A. G. Olsen**, *Pektinuntersuchungen. II. Das Zucker-Säure-Pektinverhältnis und seine Beziehung zur raschen Beurteilung von Apfelpektin.* (I. vgl. C. **1933**. II. 950.) Das p_H-Optimum von Pektingallerten nach üblichen Methoden variiert, wie gezeigt wird, mit der Säure- u. Pektinkonz. Die Änderungen in der Lage des p_H-Optimums mit Variation der Pektinkonz. ändern den Verlauf der logarithm. Kurven für Gelecfestigkeit u. Pektinkonz. derart, daß ihre genaue Auswertung Schwierigkeiten macht. Apfelpektin u. Citruspektine von gleicher Handelsqualität, oder von verschiedener Qualität, dann aber in äquivalenten Mengen verwendet, liefern nicht die gleichen Gelometerablesungen. Die Elastizität der Apfelgallerten verhindert scharfes Zerbrechen u. liefert für das Instrument zu hohe Werte; daher sind auch die für Citruspektin angegebenen Kurven zur Beurteilung von Apfelpektingallerten ungeeignet. Eine mittlere Kurve für 100-grädiges Apfelpektin zeigt einen Wert von 50 Tarr-Baker-Einheiten für 2,6 g Pektin in 555 g Gallerte. Beschreibung einer Methode zur Bereitung von Gallerten aus Apfelpektin unter Vermeidung der meisten Schwierigkeiten zur Erzielung optimaler Säurebedingungen, geeignet zur raschen Vornahme von Vergleichsbestst. über Einzelheiten vgl. Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 143—46. 1934. Battle Creek, Mich., General Foods Corporation.) Gd.

Arnold Holste und **Stanko S. Miholić**, *Zur Pharmakologie und Chemie des Kaffeegetränkes.* Bei Zubereitung nach der deutschen (türk.) Kochmethode gingen im Mittel von je 3 Verss. an Coffein in das Kaffeegetränk über von gewöhnlichem Kaffee 97,6 (56,8), Ideekaffee 88,6 (53,5), Kaffee Hag 85,7 (40,2)%. Beim türk. Kaffee bildet das stärkere Aroma u. der angenehmere Geschmack in Verb. mit der pharmakodynam. Wrkg. einen Ausgleich für den stärkeren Substanzverbrauch. (Arch. Hyg. Bakteriol. **113**. 108—11. Nov. 1934.) Groszfeld.

Randall Whitaker, *Die Färbung von Kaffee bei Zusatz von auf verschiedene Weise behandeltem Rahm.* Bei Prüfung nach besonderem, im Original beschriebenem Verf. ergab sich, daß Flaschenrahm verschiedener Molkereien in der Fähigkeit, Kaffee zu färben, stark variierte. Die Rahmmenge für eine bestimmte Anfärbung sank bei Zunahme des Geh. des Rahms an Fett u. fettfreier Trockenmasse sowie nach Homogenisierung. Dauerpasteurisierung nach üblichem Verf. war ohne Einfluß, Flaschenpasteurisierung nur von geringem. Wenn Rahm zur Erhöhung seiner Viscosität einer Temp.-Behandlung unterworfen war, färbte er Kaffee nicht so gut wie unbehandelter Rahm. Alterung des Rahms u. Entw. von etwas Säure war ohne Einfluß auf die Kaffeefärbung. (J. Dairy Sci. **17**. 651—58. Okt. 1934. Baltimore, Maryland, National Dairy Products Corporation.) Groszfeld.

John W. Gowen, *Der Einfluß von Vererbung und Umgebung auf Milchproduktion und Butterfettgehalt bei Jerseykühen.* Variationsstatist. Berechnungen an 14 000 Kühen. Die gefundenen Korrelationen zeigen, daß etwa $^1/_2$ der Variation des Milchertrages u. $^4/_5$ des Fettgeh. durch Vererbungseinfluß bedingt waren. Umgebungseinflüsse bedingten nur wenig die Butterfettvariation u. zu $^1/_{10}$ den Milchertrag. (J. agric. Res. **49**. 433—65. 1934. Maine Agricultural Experim. Station.) Groszfeld.

Chang Y. Chang, Paul H. Phillips und **E. B. Hart**, *Die Wirkung einer Fütterung von rohem Mineralphosphat auf den Fluorgehalt von Organen und Geweben von Milchkühen.* F fand sich in allen n. Geweben, die größte Menge als Begleiter von Ca- u. P-Ablagerungen. So enthalten Knochen u. Zähne große Mengen F, die aktiveren Organe wie Leber, Nieren, Herzmuskel, nur kleine. Die F-Menge in n. Dentin u. n. Knochen von Milchkühen lag zwischen 42—63 mg-% des getrockneten Gewebes, bei Leber, Nieren, Herzmuskel, Pankreas, Schilddrüse, Sehnen, Haaren u. Klauen unter 1 mg-%. Zusatz von 0,088% F zum Grünfutter lieferte erhöhte F-Ablagerung in Knochen u. Zähnen bis zum 16—25 fachen Betrage, bei inneren Organen, Sehnen u. Haaren Verdoppelung des F-Geh. (J. Dairy Sci. **17**. 695—700. Okt. 1934. Madison, Univ. of Wisconsin.) Groszfeld.

* **W. E. Krauss, R. M. Bethke** und **Willard Wilder**, *Die Wirkung von bestrahltem Ergosterin im Vergleich zu bestrahlter Hefe für die Erzeugung von Vitamin-D-Milch.* 2 Gruppen von milchgebenden Holsteinkühen wurden mit täglich 60 000 Ratteneinheiten Vitamin D in Form von bestrahltem Ergosterin bzw. Hefe gefüttert, 2 andere Gruppen mit je 120 000 Ratteneinheiten. Ergosterin erwies sich dabei zu etwa $^2/_3$

so wirksam wie Hefe. Der Unterschied beruhte nicht auf Absorptionsunterschiede im Verdauungstrakt, weil bei Faeces u. Blut der Vitamin-D-Geh. beider Gruppen gleich war. Möglich ist das Bestehen verschiedener Formen von Vitamin D aus den beiden Quellen. (J. Dairy Sci. **17**. 685—93. Okt. 1934. Wooster, Ohio, Agricult. Experiment Station.) Groszfeld.

Barna v. Hangai Szabó, *Beziehungen zwischen der Menge und dem Fettgehalt der Milch.* Die Unters.-Ergebnisse von 2375 Lactationen von 1070 Kühen bei recht verschiedener Fütterung sind folgende: 1. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Milchmenge u. Fettgeh. 2. Je 0,25% Mehrgeh. an Fett entspricht etwa 300 kg weniger Milch jährlich. 3. Durch bessere Fütterung kann zwar die Milchproduktion wesentlich gesteigert werden, der Fettgeh. kann jedoch nur innerhalb enger Grenzen beeinflußt werden. 4. Obige Zusammenhänge beweisen, daß die Milchsekretion meist durch die Aktivität der Drüsenzellen beeinflußt wird; bei lebhafterer Tätigkeit der Drüsen nimmt bis zu einem gewissen Grade die Durchlässigkeit der Zellen zu, demzufolge steigt der W.-Geh. der Milch. (Mezögazdasági-Kutatások **7**. 180—85. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Sailer.

H. A. Foy, *Untersuchungen betreffend die Bedingungen, die die Qualität von Käse bestimmen. Ergebnis der Versuche in Rukuhia.* Bericht über die ermittelten Einflüsse von Milchsorte, Säureweckern, Regenmenge u. a. Über Einzelheiten vgl. Original. (New Zealand J. Agric. **49**. 193—207. 20/10. 1934. Hamilton, Dairy Instructor.) Gd.

M. Krajčinović, *Beobachtungen beim Sojabohnen-Desodorisierungsprozeß.* Die Desodorisierung von Sojabohnen u. Sojabohnenmehl gelingt durch Behandeln mit sd. W. oder gesätt. W.-Dampf. Dabei werden auch die Sojasaponine hydrolysiert. Zur Saponinprüfung werden 0,5 g Mehl mit 10 ccm physiol. NaCl-Lsg. versetzt u. nach 1 Stde. die hämolyt. Rk. mit defibriniertem Rinderblut ausgeführt. (Arh. Hemiju Farmaciju **8**. 80—86. 1934. Zagreb, Univ.) Schönfeld.

E. A. Fisher und **R. H. Carter**, *Der Rohfasergehalt von Weizenfuttermitteln aus britischen Mühlen mit besonderer Berücksichtigung der Rohfaserbestimmung.* Frühere Angaben über Rohfasergeh. verschiedener Grade von Weizenfuttermitteln haben sich als ungenau u. bisweilen als viel zu hoch erwiesen, was teilweise auf der unvollkommenen älteren Rohfaserbestimmungsmethode, mehr aber noch auf Verbesserung der Herst. beruht. Durch Steigerung der Kleieproduktion von 25 auf 40% ist der Rohfasergeh. derselben nahezu um 2% gefallen. Im Rohfasergeh. besteht zwischen feiner u. grober Kleie kein Unterschied mehr. Der Rohfasergeh. der wichtigsten Nachmehle (predominant grade of middlings) ist von 6,5 auf heute 5,0 gefallen. Bei genauer Anwendung des amtlichen Bestimmungsverf. beträgt der größte Versuchsfehler 0,6%; nach vergleichenden Verss. in 25 Laboratorien wurden Abweichungen bis zu 1,2% u. darüber erhalten. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 313—17. 1934. St. Albans, The Research Association of British Flour-Millers.) Groszfeld.

H. Serger und **G. Lüchow**, *Die Grenzen analytischer Tätigkeit bei der Prüfung von Obsterzeugnissen.* Unmöglich ist die Feststellung, ob das Aroma aus der verarbeiteten Frucht stammt, schwierig selbst der Nachweis von künstlichen Aromastoffen. Die Ermittlung des Geliermittelzusatzes scheitert an den großen Schwankungen im natürlichen Pektingeh. der Frucht. Agaragar ist meist qualitativ nachweisbar. Nachpresse ist dann nicht mehr nachweisbar, wenn das Prod. (Pflaumenmus, Obstsaft) den gesetzlichen Grenzzahlen entspricht. Schwierig ist Best. des Geh. an Apfel u. Birne in Marmelade, an frischen u. getrockneten Pflaumen in Pflaumenmus. Die Zuckerbest. wird durch Schwankungen im natürlichen Zuckergeh. der Pflaumen unsicher. — Zur Regelung des Pektingeh. wird vorgeschlagen, entweder eine Höchstgrenze dafür festzusetzen oder für die verwendeten Pektinextrakte u. Trockenpektine einen harmlosen Teststoff vorzuschreiben. (Chemiker-Ztg. **58**. 892—93. 3/11. 1934. Braunschweig.) Groszfeld.

Julius Müller, *Das Verhältnis der Reduktaseprobe zum Keimgehalt der Milch.* Die jeweils vorhandene Bakterienflora, nicht nur die einzelne Art, sondern auch ihr besonderes Auftreten (einzeln oder in Verbänden), kann die Ergebnisse der Reduktaseprobe so mannigfaltig gestalten, daß man den Wert einer Milchprobe nicht allein nach dem Anfall der Reduktaseprobe beurteilen kann. Auch die gleichzeitige Heranziehung der Keimzahlbest. nach den Plattenzählmethoden gibt keinen einwandfreien Aufschluß. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **45**. 85—87. 1/12. 1934. Duisburg, Städt. veterinärbakteriolog. Labor.) Groszfeld.

G. A. Cox, *Eine einfache Methode zum Nachweis nichtsäuernder Milch.* 20 ccm von n. Milch u. den zu prüfenden Proben werden im Reagensrohr 15 Min. bei 63° pasteurisiert, abgekühlt, 3 Tropfen eines gut gemischten Säureweckers aus senkrecht gehaltener Pipette u. 1 ccm Methylenblaulsg. zugefügt. Die Proben werden durch Umkippen gemischt u. im W.-Bad bei 37° bebrütet. Mit n. Säurewecker erfolgt bei der Kontrolle in etwa 2 Stdn. Entfärbung, bei Ggw. nichtsäuernder Organismen hält sich die Farbe mehrere Stdn. länger. (New Zealand J. Agric. **49**. 231—34. 20/10. 1934. Palmerston North, Dairy Research Institute.) Groszfeld.

All in Flour and Yeast Co. Ltd. und **Clarence Gladstone Ward**, Melbourne, Australien, *Brotteigbereitung.* Malzkeime werden zunächst 1½ Stde. mit W. gekocht; der Extrakt wird durch Zufügen von k. W. auf etwa 38° abgekühlt. Dann erfolgt unter Rühren die Zugabe von Mehl, Zucker oder Invertzucker, Weinstein, Weinsäure, NH_4Cl, NaCl u. geringe Mengen Kalk. Ist die M. auf 30° abgekühlt, wird Backhefe hinzugefügt u. 5—7 Stdn. gegoren. Das Prod. ist dann fertig zum Teigansatz oder kann durch Zusatz von 1,6% NaCl, 1% Zucker u. 96,4% Mehl versandfähig gemacht werden. (**Aust. PP. 14 061/1933** u. **14 062/1933** vom 24/8. 1933, ausg. 23/8. 1934.) Schindl.

Artturi Ilmari Virtanen und **Andelssmörexportaffären Valio m. b. t.**, Helsingfors, Finnland, *Frischfutterkonservierung.* Zum Futter setzt man solche Mengen von H_2SO_4 u./oder sauren Sulfaten, daß der Säuregrad der Futtermasse sofort einen p_H von 3—4 annimmt. Hierzu kommt ein Zusatz von Erdalkalichlorid, insbesondere $CaCl_2$. Die Erdalkalichloridmenge darf jedoch 1,5 kg je 100 kg Futter nicht übersteigen. — Das Verf. eignet sich auch zur Konservierung von Brauereihefe, Maische, Treber, Schlempe, Melasse oder ähnlichen als Viehfutter geeigneten Restprodd. (**Finn. PP. 16 034** vom 6/10. 1932, ausg. 25/10. 1934, u. **16 035** vom 12/1. 1933, ausg. 25/10. 1934.) Drews.

Ruth Bennet, Hayfield, Derbyshire, England, *Herstellung von Abdrucken der Bäckereiprodukte.* Eine z. B. vom Brot abgeschnittene Scheibe wird einseitig mit Pigmenten, Lithographentinte u. a. m. bestrichen oder mit Kohleschwarz bestäubt. Die Übertragung erfolgt dann auf Papier oder Lithographensteinen, wodurch Reproduktion der Krumebeschaffenheit möglich ist. Erfolgt der Kontaktdruck mit Pigmenten, so ist nachfolgendes Lackieren des Papieres angebracht. (**E. P. 415 648** vom 31/1. 1934, ausg. 20/9. 1934.) Schindler.

J. Courbe, La farine panifiable et les „Améliorants" biologiques de la panification. Paris: Vigot frères 1934. (152 S.) 25 fr.

C. G. Moor and **William Partridge**, Aids to the analysis of food and drugs. 5th ed., rev. by **J. R. Nicholls**. London: Bailliere 1934. 322 S. 18 mo. 5s.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Harry H. Bighouse, *Ein neues kontinuierliches Ölextraktionsverfahren.* (Chem. metallurg. Engng. **41**. 482—83. 1934.) Scheifele.

A. Slaschtschew, *Bekämpfung der nicht erfaßbaren Verluste bei der Ölraffination.* Das Waschwasser des entsäuerten Öles, enthaltend Öl u. Seife, wird mit Al-Sulfat verrührt u. mit Lauge alkal. gemacht. Seife u. Verunreinigungen scheiden sich als flockiger Bodensatz aus. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **10**. Nr. 7. 17—18. Juli 1934.) Schönfeld.

S. L. Iwanow und **P. T. Klokow**, *Synthese von Glyceriden mit Hilfe des Twitschellschen Reagens.* Die Synthese von Fetten aus Fettsäuren u. Glycerin wurde unter Anwendung von je 10 g Fettsäuren u. 2 g Glycerin u. in Ggw. von 0,3 g Twitchell-Reagens (bereitet aus Ölsäure bzw. Ricinusöl, Naphthalin u. H_2SO_4) durchgeführt, bei einer Temp. von 100°, unter Einleiten von CO_2 in das Rk.-Gemisch. Die Synthese gelang mit Ölsäure, Mohnöl-, Zedernnußölfettsäuren, den Fettsäuren aus Sonnenblumen- u. Senföl, Cocosöl- u. Kakaobutterfettsäuren. Die Synthese erfordert nur 5—7 Stdn., während für die Fettspaltung 36—48 Stdn. notwendig sind. Besonders lebhaft ist die Synthese in den ersten 2—3 Stdn., sie erfährt dann eine Verzögerung u. nähert sich asymptot. dem Ende. Linolsäure reagiert schneller als Ölsäure. Die n_D der synthet. Öle standen der Refraktion der natürlichen Öle nahe, u. zwar bildeten sich Triglyceride. Die Rk. ist auch zur Neutralisation saurer Öle geeignet. *Synthet. Kakaobutter* hatte den

F. 55,9°, *synthet. Cocosfett* den F. 33°; beide Prodd. sind also von den natürlichen verschieden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **7**. 171—77. 1934.) Schönfeld.

P. Rufimski, *Über die Ozonierung der Fettsäuren von Baumwollsamenöl.* (Vgl. C. **1933**. I. 3817.) Nach Behandeln der Cottonölfettsäuren mit ozonisierter Luft oder ozonisiertem O_2 steigt ihr Titer (von 29,6 bis auf 37,9°); das Mol.-Gew. nimmt zu Anfang zu, um bei weiterer Oxydation kleiner zu werden; die JZZ. sinken mit der Dauer der Einw. Die Menge der Oxysäuren erreicht nach 18-std. Oxydation die Höhe von 55 bis 57%. Mit der Oxydation findet eine Entfärbung der Fettsäuren statt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **10**. Nr. 4. 41—42. 1934.) Schönfeld.

G. O. Baerlocher, *Übersicht über das Wachsgebiet.* II. Teil. (I. vgl. C. **1934** II. 3330.) Kunstwachse (I. G.-Wachse, Lanettewachse) u. Verwendung der einzelnen Wachssorten. (Farben-Chemiker **5**. 368—70. 1934.) Scheifele.

—, *Die Herstellung wasserglashaltiger Seifen.* Eschwegerseife von 200—220% Ausbeute u. nur 10% Leimfettgeh. kann durch Zugabe von 30% Wasserglas erhalten werden (38 Bé), welches andere Kürzungssalze überflüssig macht. — Cocosöl läßt sich vorteilhaft durch einheim. Ricinusöl ersetzen, dessen Salz- u. Wasserbindungsvermögen noch mehr Kürzung zuläßt u. die Ausbeute erhöht. — Wasserglasseifen erfordern gegebenenfalls Neutralisation der restierenden Kieselsäure mit Sodg. (Seifensieder-Ztg. **61**. 711—12. 1934.) Limbach.

A. Thieme, *Flüssige Seifen und ihre Herstellung durch Emulsionsverseifung.* Beschreibung der Herst. von fl. Haarwasch- oder Handwaschseifen mit 4—30% Fettsäuregeh. Genaue Anweisung über Filtration, Abrichtung u. Füllung. (Seifensieder-Ztg. **61**. 179—80. 199—200. 1934.) Limbach.

H. Vasbinder, *Mikrobestimmung der Reichert-Meißl-, Wollny-, Polenske- und neuer Kirschner-Zahl.* Bericht über günstige Erfahrungen mit den Vorschlägen von Lühring (vgl. C. **1922**. IV. 327). Vergleichende Verss. nach den Makro- u. Halbmikroverff. (Pharmac. Weekbl. **71**. 1193—97. 1934.) Groszfeld.

Harvel Corp., übert. von: **William F. Schaufelberger**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Entkernen von Acajou- und Malakkanüssen*, darin bestehend, daß die Nüsse beispielsweise durch Einlegen in festes CO_2 so weit, z. B. auf +1°, abgekühlt werden, daß das Öl erstarrt u. dann zerkleinert werden. Das Öl wird in üblicher Weise durch Pressen gewonnen. (**A. P. 1 954 650** vom 6/4. 1931, ausg. 10/4. 1934.) Salzmann.

Packers Equipment Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **William Laabs**, Racine, Wis., V. St. A., *Ausschmelzen von Fetten* aus tier. Abfällen u. dgl. zwecks Gewinnung von Viehfutter. Das Material wird im Schmelzkessel bei 140° u. erhöhtem Druck, herrührend von der verdampften Feuchtigkeit des Gutes, zerlegt, die überschüssige Feuchtigkeit durch Abblasen des Dampfes, währenddem der Kessel unter Druck bleibt, entfernt u. alsdann im Vakuum auf 77° erhitzt, bis eine einwandfreie Trennung von Fett u. Fettsubstanz stattgefunden hat. (**A. P. 1 950 360** vom 29/8. 1921, ausg. 6/3. 1934.) Salzmann.

Hermann Bollmann, Hamburg, *Herstellung von haltbaren, wasserhaltigen Emulsionen von Pflanzenlecithin*, dad. gek., daß frisch gewonnenes wasserhaltiges Pflanzenlecithin, z. B. *Sojabohnenschlamm*, mit geringen Mengen eines alkal. Stoffes, z. B. mit *ätzenden* oder *kohlensauren Alkalien, Erdalkalihydraten* oder deren *Superoxyden*, versetzt wird. Hierdurch werden haltbare, nicht in Gärung übergehende Emulsionen gewonnen, wobei die Alkalibehandlung zur Bldg. von Seifen der im Lecithin enthaltenen Säuren führt, die ihrerseits wieder zur Stabilität der zweckmäßig schwach alkal. Dispersionen beitragen. — Z. B. wird 100 kg frisch gewonnenem W.-haltigem Sojaschlamm, enthaltend 40% Lecithin, 30% *Sojaöl* u. 30% W. eine konz., wss. Lsg. von ½—1 kg NaOH zugesetzt. Dann wird bis zur gleichmäßigen Verteilung, gegebenenfalls unter schwachem Erwärmen gerührt. Die Emulsionen werden zweckmäßig durch Vakuumdest. auf einen Geh. von 30% W. eingestellt. (**D. R. P. 581 763** Kl. 23c vom 28/3. 1931, ausg. 13/9. 1934.) Eben.

Henkel & Cie, G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Herstellung von überfetteten Seifen, Rasiercremes und ähnlichen Massen.* Die Herst. der überfetteten Massen kann in einfacher Weise erfolgen, indem man zu irgendeinem beliebigen Zeitpunkte der üblichen Zubereitung solcher Massen diesen die gewünschten Mengen der genannten Verbb. einverleibt. Beispielsweise können diese den Ausgangsstoffen beigemengt oder etwaigen als Zusatz verwendeten Lösungsmm. beigegeben werden; man kann auch Gemische

der genannten Körper verwenden. Beispiel: Der aus einem für Rasiercremes üblichen Fettansatz gewonnenen Seifencreme von 38% Gesamtfettgeh. werden 7% *Dodecyl-(β,γ-dioxypropyl)-amin* von der Formel $C_{12}H_{25}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH$ zugesetzt. Man erhält eine sahnige Creme von ausgezeichneter Konsistenz, die sich auch beim Lagern nicht ändert. Im Gebrauch ergibt die Creme einen sonst nicht erreichbaren, außerordentlich beständigen Schaum. Mit dem gleichen Erfolg läßt sich auch eine überfettete Rasiercreme unter Verwendung des *Undecyl-(β,γ-dioxypropyl)-amins* gewinnen. Zur Herst. einer pilierten Seife mischt man n. Seifenspänen 5% *(Tetradecyloxyäthyl)-(β,γ-dioxypropyl)-äther* von der Formel $C_{14}H_{29}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH$ vor dem Pilieren zu u. verarbeitet die Mischung in üblicher Weise. Man erhält eine Toiletteseife von schön geschmeidigem Griff, die beim Waschen einen sehr beständigen Schaum entwickelt u. die sich besonders gut eignet zum Waschen empfindlicher Haut. (**Oe. P. 138 767** vom 8/7. 1933, ausg. 25/9. 1934. D. Prior. 16/9. 1932. **F. P. 761 568** vom 18/7. 1933, ausg. 22/3. 1934. D. Prior. 16/9. 1932.) Engeroff.

Friedrich Hecht, Oskar Holl und **Gerhard Marchart**, Wien, *Herstellung eines seifefreien Rasiermittels*, dad. gek., daß man 1. solchen Verbb. von gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren oder Fettsäurederivv., deren Carboxylgruppe durch esterartig gebundene organ. Reste neutralisiert ist, insbesondere Estern mit höheren Alkoholen oder mit Glykolen oder Glykolderivv. oder auch Amiden oder Amidderivv. W. einverleibt, — 2. zwei oder mehr Stoffe der in 1. angegebenen Typen verwendet, — 3. der M. Wollfett oder Bestandteile des Wollfettes enthaltende handelsübliche Gemische oder Vaselin oder ein pflanzliches oder tier. Fett oder fettes Öl oder auch ein Mineralöl oder festes Paraffin einzeln oder in Kombination zusetzt, — 4. gek. durch den Zusatz eines neutralen Emulgiermittels, wie Traganth, Gummi arabicum oder Saponin, um eine stabile, fl. Emulsion zu erhalten. — Man vermischt z. B. 100 (Teile) *Äthylenglykolester der Stearinsäure* u. 400 W., oder 100 *Acetamid* mit 200 Eucerin u. 300 W. — Genannt sind ferner: *Pentandiol-1,4-ester der Ölsäure*, *Stearinsäurediphenyläthylenglykolester*, *Acetanilid*, *Stearinsäureanilid*, wobei auch *weißes Wachs*, *Sesamöl* u. *Saponin* zugesetzt werden können. (**D. R. P. 604 774** Kl. 30h vom 19/1. 1932, ausg. 27/10. 1934. Oe. Prior. 22/1. 1931.) Altpeter.

E. Lormé, Fabrication des savons. Paris: E. Malfère 1934. (504 S.) 60 fr.

Alexander Watt, The art of soap making: the manufacture of hard and soft soaps, toilet soaps, etc.; including modern candle-making. London: Technical Pr. 1934. (320 S.) 8°. 9s.

[russ.] Die Methodik der Analyse von Ölen u. Fetten. Sammlung von Aufsätzen. Moskau-Leningrad: Snabtechisdat 1934. (112 S.) Rbl. 1.95.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Th. F. Hughes, *Mercerisieren gemischter Gewebe.* Eine Einrichtung für das Mercerisieren von Baumwolle-Viscose ist beschrieben. Bleichen vor dem Mercerisieren ist besonders bei schweren Stoffen angezeigt, auch gutes Sengen ist nötig. Eine Einrichtung zum Wiedergewinnen der Lauge durch Absaugen ist dargestellt. (Rayon Melliand Text. Monthly **15**. 395—400. 1934.) Süvern.

—, *Standardisierung des Schrinkens.* Von 2 brit. Gesellschaften sind feste Maße für das Krumpfen aufgestellt. (Mschr. Text.-Ind. **49**. 235—36. 1934.) Süvern.

Margaret H. Preston und **J. A. Matthew**, *Absorption von Wasser durch Leinen. I. Flachsgarne.* Schwankungen der W.-Aufnahme mit der verschiedenen Vorbehandlung, wie Bleiche, Bäuche, Zwirnung, Spinnverf. (Trocken- oder Naßspinnverf.), u. mit den wechselnden Benetzungsbedingungen, wie Temp. u. Zeit. (J. Text. Inst. **25**. Trans. 311 bis 330. Okt. 1934.) Friedemann.

C. Bolton, *Die Phänomene der Wollwäsche.* Histor., techn., chem. u. physikochem. über die Wollwäsche. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **70**. 327. 18 Seiten bis 643. **71**. 19. 35 Seiten bis 663. **72**. 21. 27 Seiten bis 486. 9/11. 1934.) Friedemann.

Huc, *Das Bleichen der Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. empfiehlt an Stelle von SO_2 die Anwendung einer Mischung von 10 l 10%ig. H_2O_2, 50 l H_2O u. 0,5 kg Wasserglas bei 30° für entfettete Wolle. Nach 2—3 Stdn. ist die Bleiche beendet, das an der Wolle haftende überschüssige H_2O_2 wird durch Einw. von schwefliger Säure

entfernt. Durch Zugabe von 10%ig. H_2O_2 kann das gebrauchte Bleichbad wieder auf den alten Wirkungsgrad gebracht werden. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) **1934**. 248—49. Mazamet.) Mecke.

R. J. Davies, *Kaoline und Undurchsichtigkeit.* Der hohe Wert des *Kaolins* (*Chinaclay*) für die Erzielung von Undurchsichtigkeit bei Papieren im Vergleich zu anderen Pigmenten, insbesondere auch *Titanoxyd.* (Paper Mill Wood Pulp News **57**. Nr. 42. 12. 20/10. 1934.) Friedemann.

O. Kress, W. H. Swanson, D. C. Porter und **B. F. Smith**, *Der Sprühtyp-schwefelofen der Texas Gulf Sulphur Company.* Bericht über Montage, Ingangsetzung u. Leistungen des von I. Bengowitz u. R. F. Bacon erfundenen Ofens, bei dem der Schwefel in geschmolzenem Zustand in den Ofen eingesprüht wird, bei der Kimberley-Clark Corporation. (Paper Trade J. **99**. Nr. 17. 48—51. 25/10. 1934.) Friedemann.

K. Roos, *Die Zukunft von Cellulose als Rohmaterial.* Die Verwendung von Ramie, Schilf, Binsen, Maisstroh, von Brotexfaser u. Bambus für die Papier- u. Kunstseideerzeugung ist besprochen. Solange Fichtenholz genügend vorhanden ist, kommt es allein in Betracht. (Rayon Melliand Text. Monthly **15**. 336—37. 1934.) Süvern.

N. I. Nikitin und **N. P. Nemzowa**, *Über den Zellstoffzerfall bei der Einwirkung von heißen konzentrierten Alkalilösungen.* An Hand viscosimetr. Messungen wurde die destruktive Wrkg. von 20—50%ig. NaOH-Lsgg. bei 80—140° auf Baumwollcellulose (Linter) untersucht. Die Erhitzungstemp. ist von größerem Einfluß auf die Viscositätsabnahme als die Erhitzungsdauer. Die Schwankungen der Viscosität bei gleicher Erhitzungsdauer, aber verschiedener Laugenkonz., sowie ähnliche Schwankungen in den Kupferzahlen sind möglicherweise auf reduzierende Verunreinigungen zurückzuführen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **6**. 845—49. Inst. plast. Massen.) Bersin.

W. Zetzsche, *Über Gebrauchswerterhöhung von Kunstseide in Mischgeweben.* Verss. an Wollstra- u. Kunstseidegewebe zeigten eine erhebliche Verbesserung durch eine Imprägnierung mit Imprägnol. (Kunstseide **16**. 377—78. Okt. 1934.) Süvern.

H. Stroh, *Saugwäsche und -behandlung von Kunstseide.* Für die notwendigen Filtrationen hat sich das Seitz-Anschwemmfilter gut bewährt. (Silk J. Rayon Wld. **11**. Nr. 125. 27—28. 20/10. 1934.) Süvern.

—, *Kunstseide — Transparentfolien — Kunstharze.* Es werden Kombinationen dieser drei künstlichen Werkstoffe beschrieben, unter anderem die Herst. von knitterfester bzw. schwer knitterfähiger Kunstseide (durch Einverleibung von Kunstharz), von „Doplex"-Stoffen (Verb. von Kunstseiden- oder Baumwollgewebe mit Transparentfolien), von wetterfesten Transparentfolien (Kunstharz-Transparentfoliekombinationen), von Kunstleder, Wachstuch, Kunstharzplatten für Verschalungen, Wandbekleidungen usw. (Metallbörse **24**. 1385—86, 1418—19. 1934.) Pangritz.

Chesler L. Pattee, *Der Baumwollklassierer findet ein wertvolles Werkzeug in dem Polarisationsmikroskop.* Werden Baumwollfasern im *Polarisationsmikroskop* bei gekreuzten Nicols erst unter einem Winkel von 45° zum Fadenkreuz im Okular, dann parallel zum Fadenkreuz betrachtet, so geht die Farbe der ungenügend reifen Fasern von Gelb oder Orange in Hellblau bis Indigo über, während die textiltechn. wertvolleren, reifen Fasern wenig Farbänderung zeigen. Der Anteil unreifer Fasern in einem Baumwollmuster kann so quantitativ bestimmt u. zur Beurteilung der Baumwolle herangezogen werden. (Text. Wld. **84**. 2012—13. Okt. 1934.) Friedemann.

Charles Thom, Harry Humfield und **H. P. Holman**, *Laboratoriumsprüfungen über die Schimmelbeständigkeit von im Freien befindlichen Baumwollstoffen.* Vff. schlagen als geeignetsten Mikroorganismus Chaetonium globosum vor u. empfehlen folgenden Prüfgang: Impfung der vorher gewaschenen u. sterilisierten Stoffstreifen mit einer Reinkultur von Chaetonium globosum, Belassung in Petrischalen auf einem Agarnährboden mit $NaNO_3$, KH_2PO_4, KCl, $FeSO_4$ als Nährstoffe während 14 Tagen, Waschen u. Trocknen u. Prüfen auf Reißfestigkeit unter Vergleich mit sterilen unbehandelten Gegenmustern. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 581—86. 22/10. 1934.) Friedemann.

M. W. Phelps, *Technische Kontrolle in der Zellstoff- und Papierfabrikation.* Allgemeine Übersicht. (Paper Trade J. **99**. Nr. 17. 51—54. 25/10. 1934.) Friedemann.

Kurt Schumacher, Deutschland, *Bleichen von Pflanzenfasern,* Garn u. Geweben, insbesondere aus Flachs u. Hanf. 1,100 kg Flachs werden $4^1/_2$ Stdn. mit 80 kg NaOH ohne Druck ausgekocht, abgeschleudert u. 1 Stde. mit einem alkal. Bad enthaltend 7,632 g Cl im l behandelt. Nach dem Auswaschen u. Absäuern wird mit Antichlor nach-

behandelt. Anschließend wird das Gut 6—7 Stdn. bei 70° in einem Peroxydbad gebleicht, abgeschleudert, 2 Stdn. mit 40 kg NaOH bei 80° nachgekocht u. schließlich noch in ein Bad gebracht, das 1,5 g Cl im l enthält. (**F. P. 752 283** vom 11/3. 1933, ausg. 20/9. 1933.) Salzmann.

Cyrus Boynton Wood, Honolulu, Hawaii-Inseln, V. St. A., *Bleichen von Textilgut.* Als mäßig starkes *Bleichmittel* in wss. saurer oder alkal. Flotte ist *Succinchlorimid* verwendbar. Es wird zweckmäßig in ca. 3%ig. Bade bei 50—80° zur Anwendung gebracht. (**E. P. 412 014** vom 12/4. 1933, ausg. 12/7. 1934.) R. Herbst.

J. C. Fischer's Sons, übert. von: **Guido Jules Fischer**, Schweiz, *Hutappretur.* Aus textilem Flechtwerk roh geformte Hüte werden mit *Gelatine* oder *Schellack* appretiert, dann zu den fertigen Formen gepreßt u. schließlich mit *Nitrocelluloselack* überzogen. Die so erzielten Hüte sind noch genügend porös u. wasserunempfindlich. (**Aust. P. 14 230/1933** vom 6/9. 1933, ausg. 13/9. 1934.) R. Herbst.

Emanuel Brooks, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wenig schrumpfenden Textilien aus Baumwolle.* Das Gut wird mit einer wss. Lsg. von NH_4-*Alaun* u. $NaHSO_3$ behandelt. Z. B. wird die Ware in ein Bad aus 20 (Teilen) W., 2 NH_4-Alaun u. 1 $NaHSO_3$ 2 Stdn. lang bei Tempp. zwischen 80 u. 90° getaucht. Wrkgg. im Sinne des Verf. werden auch erzielt, wenn andere *Alaune* u. an Stelle von $NaHSO_3$ Na_2SO_3 u. bzw. oder $Na_2S_2O_4$ verwendet werden. (**A. P. 1 959 406** vom 12/11. 1932, ausg. 22/5. 1934.) R. Herbst.

Wilfrid Lowe, Hayfield, England, *Schützen animalischer Fasern gegen Motten und pflanzliche Schädlinge.* Das Gut wird mit einer Lsg. von *Cr-Fluorid* behandelt u. bei ca. 65—70° getrocknet, u. zwar in der Weise, daß auf dem Gut eine 0,65% Cr-Fluorid entsprechende Menge Cr-Verb. verbleibt. Wie *Wolle* können nach dem Verf. *tier. Haare, Pelze, Häute* u. *Federn* vor Befall mit Schädlingen geschützt werden. Z. B. wird Wolle mit einer Lsg., die auf 160 Teile W. 1¼ Teil Cr-Fluorid enthält, bei ca. 25° behandelt, dann so weit abgequetscht, daß in 12 Teilen Wollmaterial noch 10 Teile der Lsg. verbleiben, u. schließlich bei 65—70° getrocknet. (**E. P. 413 445** vom 30/3. 1933, ausg. 9/8. 1934.) R. Herbst.

Wilfrid Lowe, Hayfield, England, *Schützen animalischer Fasern gegen Motten.* Das Faserstoffgut wird durch eine Lsg. von *Cr-Fluorid* u. *Sb-Fluorid*, die darin im Verhältnis 4 : 1 vorhanden sind, bei ca. 25° genommen u. alsdann bei ca. 65—70° getrocknet. Eine Beeinflussung zarter Töne der Färbung findet hierbei nicht statt. (**E. P. 413 529** vom 5/10. 1933, ausg. 9/8. 1934. **Zus. zu E. P. 413 445; vgl. vorst. Ref.**.) R. Herbst.

Harold E. Kampf, New York, und **David L. Cole**, Paterson, N. J., übert. von: **Frederick W. Miller**, Belleville, N. J., V. St. A., *Erschweren von Seide*, dad. gek., daß man entbastete Seide mit $SnCl_4$ behandelt, wäscht, mit Na_2HPO_4 behandelt, wäscht, diesen Vorgang nicht weniger als 2-mal wiederholt, dann mit Essigsäurelsg. wäscht, durch Zn-Acetatlsg. zieht, wieder wäscht, nochmals mit Na_2HPO_4-Lsg. behandelt u. schließlich die mit *Zinkstannophosphat* auf diese Art erschwerte Seide durch Behandeln mit Na-Silicatlsg. fertig macht. — Die so erschwerte Seide läßt sich nach dem Färben im Gegensatz zu bleierschwerter Seide gleicher Erschwerungshöhe rein weiß ätzen. (**A. P. 1 966 991** vom 13/6. 1932, ausg. 17/7. 1934.) Schmalz.

Willy Kinberg, Prag, *Imprägnieren von schwer durchlässigem Holz*, wie Pinie oder Tanne. Das Holz wird mit W.-Dampf, dem ein flüchtiges Harzlösungsm., wie Trichloräthylen, zugesetzt ist, längere Zeit behandelt. Nach dieser Behandlung kann das Holz mit einem beliebigen Konservierungsmittel nach irgendeinem Verf. imprägniert werden. (**It. P. 269 290** vom 30/4. 1928.) Gräger.

Carleton B. Edwards, übert. an: **Peter C. Reilly**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Ölimprägnierung von Holz*, besonders von Ahorn-, Buchen- u. Birkenholz, zweckmäßig unter Anwendung von Kreosotöl. Das Holz wird in das Öl getaucht u. dieses auf den Kp. des W. unter Druck erhitzt. Dann wird das Holz gedämpft u. darauf wieder in Öl unter Druck erhitzt. Zweckmäßig soll das Holz vor der Ölbehandlung erst mit Luft oder inerten Gasen unter erhöhtem Druck erhitzt werden. (**A. P. 1 967 990** vom 30/3. 1933, ausg. 24/7. 1934.) Gräger.

Deutsche Bekleidungsindustrie G. m. b. H., Potsdam, *Behandlung von Papiermaschinenfilzen, Filzwalzen oder Filzschläuchen*, dad. gek., daß 1. die Filze fortlaufend auf der Papiermaschine mit säurebindenden Stoffen behandelt werden, — 2. die Filze nur auf der Seite behandelt werden, die mit dem Papier in Berührung kommt, — 3. die säurebindenden Stoffe in zersprühter oder zerstäubter Form zur Anwendung gelangen. — Wollfilze werden auf der Papiermaschine z. B. mit einer Lsg. von ameisen- oder essig-

saurem NH_4 behandelt, indem man sie über eine mit dieser Salzlsg. befeuchtete Walze laufen läßt. Baumwollfilze behandelt man in gleicher Weise, z. B. mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$. An Stelle von NH_4-Salzen können andere Alkalien oder deren Salze u. dgl., z. B. auch Amide, benutzt werden. Die H_2SO_4 des Filzes bindet in diesem Falle das NH_3, u. die vorher an dieses gebunden gewesene Säure verdampft ebenso wie etwa überschüssig zugeführtes NH_4-Salz. (**D. R. P. 604 499** Kl. 55d vom 7/1. 1932, ausg. 22/10. 1934.) M. F. Müller.

Pennsylvania Salt Mfg. Co., Philadelphia, übert. von: **Charles F. Weitzel** und **Harry G. Potts**, Wyandotte, Mich., und **Jude E. Underwood**, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Bleichen von Papierstoff* unter Verwendung von mit Chlor unter Druck gesätt. W. Bei dem Zusammenbringen des Stoffes mit dem Chlorwasser unter gewöhnlichem Druck wird Cl_2 in ganz feinen Bläschen frei gemacht, die eine starke Bleichwrkg. ausüben. — Zeichnung. (**A. P. 1 971 241** vom 1/4. 1933, ausg. 21/8. 1934.) M. F. Müller.

George H. Tomlinson, Montreal, Quebec, Canada, *Bleichen von Papierstoff* in verd. wss. Suspension zunächst mit Cl_2 in Gasform oder in Lsg. u. anschließend nach dem Neutralisieren mit $CaCO_3$ mit HOCl in Abwesenheit von anderen Säuren. Schließlich wird der Stoffbrei mit Kalk oder Ätzalkalien alkal. gemacht u. nachgebleicht. Gegebenenfalls wird der Stoff nach dem Bleichen mit HOCl mit W. gewaschen u. mit einem frischen alkal. Bleichmittel nachgebleicht. — Zeichnung. (**A. P. 1 970 065** vom 28/9. 1931, ausg. 14/8. 1934.) M. F. Müller.

Mead Corp., Ohio, V. St. A., *Herstellung von Papier*. Der Ausgangsfaserstoff wird mit einer NaOH-haltigen Lauge gekocht. Die Abfallauge wird eingedampft, verascht u. der Rückstand mit W. ausgelaugt. Dabei wird eine Na_2CO_3-Lsg. erhalten, die mit Kalkmilch kaust. gemacht wird. Der hierbei sich abscheidende Kalkschlamm wird gewaschen u. dem Papierstoff als Füllmittel beigegeben. Die Ätznatronlsg. wird zum Kochen von Papierstoff verwendet. Vgl. A. PP. 1 935 482; C. **1934**. I. 2683 u. 1 950 351; C. **1934**. II. 1057. (**E. P. 416 814** vom 21/9. 1933, ausg. 18/10. 1934. A. Prior. 17/10. 1932.) M. F. Müller.

Jere C. Mosher, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von Papier*, das aus mehreren Papierlagen besteht, u. zwar wird eine dichte u. feste Papierbahn mit einer Lage aus feuchtem u. gekrepptem weichem Papier durch Walzen geleitet, worauf die vereinigten u. zusammengepreßten Papierbahnen getrocknet werden. — Zeichnung. (**A. P. 1 969 938** vom 15/10. 1932, ausg. 14/8. 1934.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von geleimtem Papier*. Der Stoff wird zunächst unter Verwendung von Harzleim in üblicher Weise geleimt u. die Papierbahn wird an der Oberfläche mit einem Gemisch aus 2—4% tier. Leim u. etwa 1% mechan. gelatiniertem Zellstoffbrei, auf den Stoff berechnet, überzogen. (**A. P. 1 969 856** vom 11/9. 1931, ausg. 14/8. 1934.) M. F. Mü.

Fraser Comp. Ltd., übert von: **Gosta Paul Genberg**, Edmundston, New Brunswick, Canada, *Herstellung von undurchsichtigem Papier*. Dem Papierstoffbrei werden TiO_2, Na_2SiO_3 u. Alaun zugesetzt. (**Can. P. 327 642** vom 26/11. 1931, ausg. 15/11. 1932.) M. F. Müller.

George James Manson, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Herstellung von wasserdichtem Papier* unter Zusatz einer Wachs-Mineralöldispersion zu dem Stoffbrei. Die Wachsteilchen in der Dispersion müssen so fein sein, daß die Papiermaschinen damit nicht verschmiert werden. (**Can. P. 327 574** vom 9/6. 1930, ausg. 15/11. 1932.) M. F. Mü.

Patent and Lincensing Corp., New York, N. Y., übert. von: **Harold L. Levin**, Rutherford, N. J., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier* unter Zusatz von bituminösem Material. Der Papierstoff wird in trockener Form in einer Hammermühle mit Asphalt (F. 110—160° F) gemahlen. Vor dem Ausbringen wird dem Stoff, gegebenenfalls nach Zusatz von W., eine geringe Menge Na_2SiO_3, Ton oder Seife zugesetzt, damit die M. auf dem Sieb u. dgl. festhaftet. (**A. P. 1 970 426** vom 22/1. 1930, ausg. 14/8. 1934.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter** und **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Einwickelpapier* zum Verpacken von wasserabgebenden Stoffen, wie Früchte, aus gewöhnlichem Papierstoff, dem 0.2—2% regenerierte Cellulose, Leim u. Glycerin zugesetzt werden. Die daraus hergestellte Papierbahn wird mit Wachs überzogen. (**A. P. 1 971 274** vom 2/9. 1932, ausg. 21/8. 1934.) M. F. Mü.

Urbain Adolphe Bonef, Frankreich, *Herstellung von wasserdichten und fettdichten Papierbeuteln* aus Papier, das auf der Innenseite mit Paraffin derart überzogen ist, daß die Klebstreifen frei bleiben. Das Zusammenkleben geschieht mit pflanzlichem oder

ähnlichem neutralem Leim. — Zeichnung. (**F. P. 768 089** vom 2/2. 1934, ausg. 31/7. 1934.) M. F. Müller.

Holzhydrolyse Akt.-Ges., Heidelberg (Erfinder: **Friedrich Koch** und **Eduard Färber**, Heidelberg), *Verzuckern von cellulosehaltigen Stoffen, wie Holz, mit Mineralsäuren*, dad. gek., daß 1. die bei der Verzuckerung entstehende Essigsäure in der Aufschließungsfl. belassen u. allmählich angereichert wird, worauf der Aufschluß mit geringeren HCl-Konz. weiter fortgesetzt wird, — 2. die angereicherte Aufschließungsfl. in 100 Teilen 12 Teile Essigsäure u. 37 Teile HCl enthält. — 3. man die im Verzuckerungsrückstand gebundene Essigsäure durch Druckerhitzung mit verd. Säuren wieder abspaltet u. der Aufschließungsfl. zuführt. (**D. R. P. 570 126** Kl. 89i vom 8/7. 1931, ausg. 17/10. 1934.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George H. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von Cellulose* niedriger Lösungsviscosität zwecks Umwandlung in Viscose. Die Cellulose wird $^1/_2$—2 Stdn. in 10%ig. NaOH mit einem Geh. von etwa 1% Na-Hypochlorit (Temp. 20—50°) getaucht, von überschüssiger Lauge durch Abpressen befreit u. erneut in 18%ig. NaOH von 20° getaucht. Mit der letzteren werden Harze, Lignin u. Fe entfernt; die Alkalicellulose wird, wie üblich, in das Xanthogenat übergeführt. (**A. P. 1 955 092** vom 19/10. 1931, ausg. 17/4. 1934.) Salzmann.

Henry Dreyfus, London, *Gewinnung von Zellstoff* mit hohem α-Cellulosegeh. aus Holz oder anderem Cellulosematerial durch Kochen zunächst mit einer verd. NaOH von 4% u. darunter, insbesondere von 0,5—2,5% NaOH unter Druck u. anschließend mit einer stärkeren NaOH von 10—20% bei gewöhnlicher Temp. (**E. P. 414 751** vom 8/2. 1933, ausg. 6/9. 1934.) M. F. Müller.

Northwest Paper Co., übert. von: **Clinton K. Textor**, Cloquet, Minn., V. St. A., *Gewinnung von Zellstoffkochlauge aus Ablauge*, die insbesondere Sulfite enthält, durch Zusatz von NaOH bis zu $p_H = 9$ u. durch Eindicken bis zur Sirupkonsistenz, worauf die M. verascht wird mit dem Ziel, möglichst viel Na_2CO_3 zu gewinnen, das zur Herst. von frischer Kochlauge benutzt wird. — Der Gang des Verf. ist durch eine schemat. Zeichnung erläutert. (**A. P. 1 970 258** vom 18/10. 1929, ausg. 14/8. 1934.) M. F. Mü.

Brown Co., übert. von: **George H. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Veredlung von Cellulose* zwecks Herabsetzung ihrer Lösungsviscosität u. Erzielung eines helleren Weiß. Zellstoff beliebiger Herkunft, Linters o. dgl. werden in wss. Suspension mit einem Bleichmittel zweckmäßig 0,5—12% Cl (berechnet auf die trockene Cellulose) bei 40—70° behandelt. Nach dem Waschen wird in verd. NaOH getaucht u. anschließend gebleicht. Die verfahrensgemäß gereinigte Cellulose läßt sich gut verestern. (**A. P. 1 953 191** vom 29/10. 1932, ausg. 3/4. 1934.) Salzmann.

Henry Dreyfus, London, *Behandlung von Cellulose* für die nachfolgende Veresterung. 100 (Teile) Cellulose werden mit einer Mischung aus 15—30 konz. HCl, 10 FeCl, (bzw. Sn-, Mn-, Cu-, Ni- oder Co-Halogenid) u. 40—60 CH_3COOH besprüht u. 3—6 Stdn. unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen. Hieran schließt sich die übliche Acetylierung. Die HCl kann auch ohne weiteres durch eine größere Menge, z. B. 600 CH_3COOH, ersetzt werden. (**A. P. 1 936 587** vom 21/3. 1929, ausg. 28/11. 1933. E. Prior. 7/6. 1928.) Salzmann.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung löslicher Celluloseester*, dad. gek., daß man unter den Bedingungen gemäß Hauptpatent 515 106 oder Zusatzpatenten 533 127, 560 685 u. 551 253 statt der in diesen D. R. PP. genannten einheitlichen Säurehalogenide gleichzeitig oder nacheinander verschiedene Säurehalogenide dieser Art oder Säurehalogenide dieser Art u. andere Säurehalogenide benutzt. Die erhaltenen Prodd. sind l. in aromat. KW-stoffen, in Chlor-KW-stoffen, stark quellbar in Ä. u. aliphat. KW-stoffen. (**D. R. P. 597 924** Kl. 12o vom 12/2. 1928, ausg. 1/6. 1934. Zus. zu **D. R. P. 515 106**; C. 1928. I. 1923.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung löslicher Celluloseester*, dad. gek., daß man in dem Hauptpatent 515 106 oder den Zusatzpatenten 533 127, 560 685, 551 253 oder 597 924 unvorbehandelte Cellulose durch ihre noch veresterungsfähige Hydroxylgruppen enthaltenden Derivv. ersetzt. (**D. R. P. 599 384** Kl. 12o vom 12/2. 1928, ausg. 3/7. 1934. Zus. zu **D. R. P. 515 106**; C. 1928. I. 1923.) Engeroff.

Henry Dreyfus, London, *Acylalkoxyacylcellulose*, insbesondere Acetylmethoxyacetylcellulose, erhält man durch Behandeln von 100 (Teilen) Baumwolle mit einem auf 0—5° gekühlten Gemisch von 600 Methoxyessigsäure, 400 Methoxyessigsäureanhydrid u. 0,4 H_2SO_4. Nach 20 Min., während die Temp. auf 15° gestiegen ist, preßt man ab, wäscht aus u. acetyliert die M. in 500 Eg., 150 Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4. Der Ester

kann in Form seiner Primärlsg. oder nach dem Ausfällen u. Hydrolysieren zu künstlichen *Fäden, Filmen, plast. Massen* u. dgl. verarbeitet werden. Nach teilweiser Verseifung können die Kunststoffe mit substantiven, S- u. Küpenfarbstoffen angefärbt werden. (**A. P. 1 940 710** vom 21/3. 1929, ausg. 26/12. 1933. E. Prior. 28/3. 1928.) Salzmann.

Franz Steimmig, Hermsdorf b. Kynast, *Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer gereiften Alkalicellulose für die Viscosefabrikation*, dad. gek., daß 1. die in an sich bekannter Weise fortlaufend durch Mercerisierlauge geführten u. abgepreßten Cellulosebahnen unmittelbar nach dem Austritt aus den Preßwalzen in der vorliegenden dünnen Schicht kontinuierlich durch einen Reiferaum geführt werden, — 2. die Temp. im Reiferaum auf über 30°, vorzugsweise über 40° gehalten wird, wobei die Durchgangsdauer durch den Reiferaum u. die angewandte Temp. nach dem gewünschten Reifegrad gegeneinander abzustimmen sind, — 3. die Luftfeuchtigkeit im Reiferaum entsprechend geregelt wird, — 4. die Cellulose nach Passieren des Reiferaumes bzw. im letzten Teil desselben durch eine Kühlzone geführt wird. (**D. R. P. 604 015** Kl. 12o vom 8/3. 1932, ausg. 17/10. 1934. **Schwz. P. 169 039** vom 6/3. 1933, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 7/3. 1932.) Engeroff.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Wuppertal-Elberfeld (Erfinder: **Rudolf Etzkorn**, Oberbruch, Bez. Aachen), *Vorreifen von Alkalicellulose zwecks Herstellung von Viscose und von Kunstfäden und Filmen* daraus, dad. gek., daß 1. die Vorreife der Alkalicellulose unter höherem Luftdruck als Atmosphärendruck vorgenommen wird, — 2. man den Verlauf der Vorreife durch Erhöhung des Überdruckes beschleunigt u. durch Heruntersetzen des Überdruckes verlangsamt, — 3. die Vorreife der Alkalicellulose durch gleichzeitge Erhöhung der Temp. über Zimmertemp. u. des Druckes über Atmosphärendruck beschleunigt wird, — 4. die einzelnen in der Fabrikation anfallenden Portionen an Alkalicellulose oder bestimmte Gruppen hiervon in gesonderten Druckgefäßen untergebracht sind, u. daß der Luftdruck auf die einzelnen Gefäße unabhängig von den anderen einreguliert sind. (**D. R. P. 597 897** Kl. 12o vom 21/2. 1931, ausg. 24/5. 1934.) Engeroff.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von künstlichen Fäden aus Viscose*, wobei Viscose die Form eines Fadens gegeben u. die so geformte Viscose vermittels Fällmitteln koaguliert wird, dad. gek., daß man auf die koagulierte Viscose ein sie plastizierendes Mittel einwirken läßt, wodurch Fäden von einer 2 g per Denier übersteigenden Trockenfestigkeit erhalten werden. Hierzu verwendet man z. B. H_2SO_4 mit einem Monohydratgeh. von mindestens 55%. (**Oe. P. 137 532** vom 5/2. 1927, ausg. 11/5. 1934.) Enger.

Viscose Co., Markus Hook, Pa., übert. von: **Frank H. Griffin**, Wawa, Pa., V. St. A., *Herstellung von Kunstseide* erhöhter Festigkeit, insbesondere aus *Viscose*. Die Fäden werden unmittelbar nach Verlassen des Fällbades von einer mit gesondertem Antrieb versehenen Walze (1. Streckung) aufgenommen u. gelangen nach einer zweiten, sich mit erhöhter Geschwindigkeit drehenden Walze (2. Streckung), bevor sie die Spinnzentrifuge erreichen. (**A. P. 1 950 922** vom 26/4. 1927, ausg. 13/3. 1934.) Salzmann.

Du Pont Rayon Co., New York, übert. von: **Harold Henry Parker**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Kunstseide* erhöhter Festigkeit aus regenerierter Cellulose, dad. gek., daß eine 12—20 Stdn. gereifte *Viscose* mit einem Geh. von 8% Alkali u. 10—25% CS_2 (berechnet auf Cellulose) in ein 10° w. Bad von 40—50% H_2SO_4 versponnen wird. Der Faden wird zweckmäßig im Anschluß an das Fällbad in einem W.-Bad gestreckt. Man erhält eine Kunstseide von 2,5 den. je Einzelfaser u. einer Festigkeit von 3 g trocken u. 1,8 g naß je den. (**A. P. 1 949 919** vom 10/12. 1930, ausg. 6/3. 1934.) Salzmann.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Kunstseide* von hoher Gleichmäßigkeit ihrer gesamten Eigg. aus trocken versponnenen Cellulosederivatlsgg. erhält man durch geregelte Wärmezufuhr während des ganzen Spinnprozesses. Zu diesem Zweck werden Spinnpumpe u. Kerzenfilter in gesonderten Kammern erwärmt; in der Spinnzelle wird der ganzen Länge nach ein Heizrohr spiralenförmig angeordnet. (**A. P. 1 937 614** vom 21/1. 1929, ausg. 5/12. 1933.) Salzmann.

Ruth-Aldo Co. Inc., N. Y., übert. von: **Raymond Alfred Joseph Thenoz**, Mailand, Italien, *Herstellung von matter Kunstseide* nach dem Trockenspinnverf. Die aus der Spinndüse tretenden Fäden werden im oberen Drittel des Spinnschachtes, während sie sich noch im plast. Zustand befinden, horizontal von einem Gasstrom angeblasen, der z. B. durch ein kleines Flügelrad an einer Seite der Kammer erzeugt wird. Auf diese

Weise findet eine Deformation des Fadenquerschnittes statt. (**A. P. 1 944 378** vom 24/1. 1930, ausg. 23/1. 1934. It. Prior. 16/7. 1929.) Salzmann.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Charles Dunbar** und **Leslie Gordon Lawrie**, Blackley, Manchester, England, *Mattieren von Kunstseide aus Cellulosederivaten.* Dieselbe wird mit wss. Lsgg. von Salzen *primärer, sekundärer, tertiärer Amine* oder *quarternärer Ammoniumbasen*, deren N nicht heterocycl. gebunden ist, u. die in ihrem Molekül mindestens einen höheren aliphat. Rest mit mindestens 6 C-Atomen enthalten, der an das N-Atom direkt oder mittels Brücken, wie —CO·C_6H_4—, —CO·NH·C_6H_4— oder —CO·NH·CH_2·CH_2—, gebunden ist, behandelt. Z. B. werden 1000 Teile *Acetatseide* mit einer Lsg. von 50 Teilen *Trimethylcetylammoniumbromid* in 20 000 Teilen W. $^1/_2$ Stde. lang bei 95° behandelt. Danach wird gespült u. getrocknet. Weiterhin können *Heptadecylaminchlorhydrat* oder *Trimethyloctadecylammoniumjodid* beispielsweise zur Hervorbringung von Matteffekten verwendet werden. (**E. P. 412 929** vom 3/1. 1933, ausg. 2/8. 1934. **Zus. zu E. P. 391 847; C. 1933. II. 2347.**) R. Herbst.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Charles Dunbar** und **Leslie Gordon Lawrie**, Blackley, Manchester, England, *Mattieren von Kunstseide.* Diese wird mit einer Flotte, in der ein *Amin* bzw. eine *quartäre Ammoniumbase* mit nichtheterocycl. gebundenem N u. wenigstens einem aliphat. KW-stoffrest mit mindestens 6 C-Atomen, der mit dem N-Atom direkt oder mittels einer Brücke, wie —CO·C_6H_4—, —CO·NH·C_6H_4— oder —CO·NH·CH_2·CH_2—, verbunden ist, sowie eine *Gerbsäure* oder *Tannin* gel. sind, in der Wärme behandelt. Hierfür sind beispielsweise *Trimethyloctadecylammoniumjodid* u. *Trimethylcetylammoniumbromid* geeignet. Z. B. werden 1000 Teile *Viscoseseide* in ein k. Bad aus 30 000 Teilen W. u. einer Lsg. von 80 Teilen Gerbsäure u. 20 Teilen Cetyltrimethylammoniumbromid gebracht. Alsdann werden 20 Teile einer 10%ig. Lsg. von Na_2CO_3 hinzugefügt u. wird innerhalb 20 Min. auf 70° angewärmt, wonach auf dieser Temp. 30 Min. lang gehalten wird. Im Abstande von 15 Min. werden zweimal je 50 Teile NaCl zugegeben. Nach dem Spülen u. Trocknen wird eine Mattseide von weichem Griff erhalten. Zur Erhöhung der Waschfestigkeit der Mattierung wird zweckmäßig mit einem Bad aus 50 Teilen *Brechweinstein* u. 30 Teilen W. $^1/_4$ Stde. bei 40° nachbehandelt. (**E. P. 412 930** vom 3/1. 1933, ausg. 2/8. 1934. **Zus. zu E. P. 391 214; C. 1933. II. 2347.**) R. Herbst.

British Celanese Ltd., London, *Mattieren von Kunstseide aus Celluloseestern oder Celluloseäthern.* Das Material wird in Ggw. von *hydroaromat. Verbb.*, wie *Terpentinöl, Pineöl, Limonen, Pinen, Sylvestren, Camphen, Dipenten, Campher, Menthol, Borneol, Terpineol, Terpin, Bornylacetat*, mit h. wss. Bädern oder feuchtem W.-Dampf behandelt. Z. B. wird ein *Acetatseidengewebe* $^1/_2$ Stde. lang in ein wss. Bad von 87° getaucht, in dem je l 15 g Pineöl mittels 5 g Seife emulgiert sind. Danach wird das Gut gespült u. getrocknet. Gemäß dem Verf. können auch gemusterte Matteffekte erzielt werden, indem das Gut in Mustern mit Pineöldispersionen imprägniert u. danach in geeigneter Weise der Einw. eines h. wss. Bades oder feuchten Dampfes beispielsweise ausgesetzt wird. (**E. P. 415 686** vom 21/11. 1932, ausg. 27/9. 1934.) R. Herbst.

George Taylor, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Roßhaargewebe* aus grobfaserigen, steifen Kunstseidefäden erhält man durch Strecken u. Trocknen der gedämpften Stränge zwischen zwei Spannleisten u. durch abwechselndes Kämmen u. Unterbinden der zu einzelnen parallelen Gruppen zusammengefaßten Bündel. Die Gewebe dienen, gegebenenfalls mit einer Trägerschicht versehen, als Versteifungslagen für Kleider u. dgl. (**A. P. 1 949 338** vom 9/5. 1931, ausg. 27/2. 1934.) Salzmann.

Frederick W. Hochstetter, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Cellulosehydratfilm.* Der als Schichtträger für photograph. Emulsionen oder als Windschutz-, Fensterscheibe oder dgl. dienende Film besteht aus 3 miteinander zu einem stärkeren Film vereinigten Cellulosehydratfolien. Zur Herst. führt man die erste Celluloschydratfolie durch ein *Glycerinbad* u. dann durch eine *Gelatinelsg.*, die *Citronensäure, A.* u. *Chromalaun* enthält. Durch Walzendruck wird diese Folie mit einer zweiten mittleren Folie vereinigt, die durch ein *Glycerinbad*, dann durch eine lichtempfindliche mit Hilfe von Ammoniak hergestellte *Caseinlsg.* geführt wurde, die *Kaliumbichromat, Citronensäure* bis zur Neutralisation des Ammoniaks u. *Glycerin* oder ein ähnliches Weichmachungsmittel enthält, u. zuletzt durch ein *Formalinbad.* Die dritte äußere Folie, die mit der zweiten Folie zusammengepreßt wird, läuft zuerst durch ein Glycerinbad u. dann durch eine Gelatinelsg. derselben Zus., wie sie zur Behandlung der ersten Folie dient. Diese dritte Folie wird nach Vereinigung mit der mittleren auf der Außenseite mit einer *Celluloselsg.* in *Kupferoxydammoniak* behandelt, wodurch der Film wasserfest werden soll. Während

der Vereinigung der Folien wird zur Härtung der Gelatineschichten *Formaldehyddampf* in die Apparatur geblasen. (**A. P. 1 972 383** vom 26/9. 1927, ausg. 4/9. 1934.) Fuchs.

Ernst Freund, Wien, *Herstellung von Transparentfolien, Filmen, Bändchen, Fäden, Hohlkörpern, kapselähnlichen Gebilden u. dgl. aus Celluloseхydrat*, wobei zunächst geformte Gebilde aus Cellulosexanthogenat hergestellt werden, diese sodann gesondert zu Celluloseхydrat zers. werden, dad. gek., daß die geformten Gebilde aus Cellulosexanthogenat unter Spannung getrocknet bzw. unter Spannung zers. werden. (**Oe. P. 138 379** vom 7/4. 1933, ausg. 25/7. 1934.) Engeroff.

Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Drahtglasersatz aus Gewebe mit einem Überzug aus Celluloseestern oder -äthern.* In Verbesserung der nach dem Hauptpatent 586 611 geschützten Erfindung sind an Stelle von Textilfäden als Schuß für die Gewebeeinlage durchsichtige u. evtl. gefärbte Bändchen in beliebiger Breite aus *regenerierter Cellulose* eingelegt. (**D. R. P. 602 560** Kl. 39 a vom 6/12. 1930, ausg. 11/9. 1934. **Zus. zu D. R. P. 586 611**; C. 1933. II. 4355.) Schlitt.

[russ.] M. A. Artemenko, Die Herst. von Viscose. 2. verb. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (134 S.) Rbl. 1.20.

E. Chatelain et G. Petit, Technologie. III: Industries du logement, du papier et des arts graphiques. 5e éd. ref. Paris: A. Hatier 1934. (375 S.) 16°.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. G. H. B. Boddy, *Die mikroskopische Struktur des Vitrits.* I. *Beschreibung eines in Glanzkohle vorkommenden Vitritstreifens.* (Fuel Sci. Pract. **13**. 326—32. 1934. Sheffield, Univ., Dep. of Fuel Techn.) Schuster.

Victor Skutl, *Über die Veränderung des Dampfdruckes lignitischer Braunkohle bei steigender Temperatur.* Während bisher bei Unterss. über den Dampfdruck der Kohle stets nur der Zusammenhang zwischen dem W.-Geh. der Kohle u. deren Dampftension bei konstanter Temp. in Form von Dampfdruckisothermen festgestellt worden war, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Veränderung des Dampfdruckes der Kohle mit der Temp. bei gleichbleibendem W.-Geh. Zur Dampfdruckbest. wird ein Taupunktstensitometer vorgeschlagen, bei dem durch Best. der Sättigungstemp. des über der Kohle befindlichen W.-Dampfes der Dampfdruck über der Kohle bestimmt wird. Die nach dieser Methode aufgenommenen Dampfdruckkurven verschiedener Kohlen zeigen, daß die lignit. Braunkohle plast. Eigg. u. die Fähigkeit zur Formänderung besitzt. Es werden hieraus eine Reihe von Rückschlüssen auf physikal. Vorgänge in der Kohle während der Entwässerung gezogen. (Braunkohle **33**. 705—09. 726—30. 1934. Leoben.) Benthin.

Victor Skutl, *Über den Zusammenhang zwischen der Wasserabgabe und dem Partialdruck der Kohlensäure bei der Dampfdruckerhitzung von lignitischer Braunkohle.* Da bei der Erhitzung von Braunkohlen die Huminsäuren unter Entw. von CO_2 u. H_2O die hydrophilen COOH- u. OH-Gruppen der Huminsäuren verlieren u. in ihre hydrophoben Anhydrite übergehen, lag die Vermutung nahe, in dieser Umsetzung die Ursache des Wasseraustrittes zu suchen, u. sie durch Änderung des Partialdruckes der über der Kohle befindlichen CO_2 zu beeinflussen, indem einerseits gegenüber der aus der Kohle entwickelten CO_2 der CO_2-Druck auf 10 atü erhöht, oder andererseits durch Anwendung von KOH im Autoklaven (ohne Berührung der Kohle durch KOH) der CO_2-Druck auf Null herabgesetzt wurde. Ein Einfluß des CO_2-Partialdruckes konnte jedoch nicht festgestellt werden, was zu der Vermutung veranlaßt, daß die Ursache des W.-Austrittes weniger in der Änderung der Benetzbarkeit der Kohlenoberfläche als in Schrumpfungserscheinungen zu suchen ist. (Braunkohle **33**. 744—46. 1934. Leoben.) Benthin.

Henry von Winkler, *Das Schwelwasser, ein Maßstab der Verwitterung.* Schwelanalysen verschiedener Brennstoffe ergaben, daß sie zwar alle Zers.-W. bilden, der Geh. an diesem jedoch kein Maß für verschiedenartige Ausgangskörper ergibt. Die Anreicherung an Zers.-W. geht der Verwitterung parallel. (Pharmacia **14**. 212—13. 228—35. 1934. Tallinn.) Schuster.

I. G. Antipka und **A. I. Marinin**, *Veränderung des Zerkleinerungsverfahrens für Kohlenmischungen zur Kokserzeugung.* Die Durchsatzleistung von Koksöfen konnte nach Fortfall der Zerkleinerung in Desintegratoren um 17% gesteigert werden. Da aber bei größerem Korn die Vermischung der Fett- u. Magerkohlen unvollständig bleibt, resultiert ein ungleichmäßiger Koks von schlechterer Qualität. Auch sind die Treib-

erscheinungen bei Verkokung der nicht zerkleinerten Kohlen größer. Es dürfte deshalb unmöglich sein, Standardkokssorten ohne Vermahlung der Kohlemischung herzustellen. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **3**. Nr. 1. 51—53.) Schönfeld.

B. L. Lorman, *Charakteristik des Schwefels im Koks der größten Kokereianlagen im Donbas und Dnieprgebiet.* Der S liegt in Form einer festen Lsg. im Koks vor; der S-Geh. nimmt von der Mitte des Kuchens zu den Enden zu, was mit der Gasbewegung im Ofen in Zusammenhang steht. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **3**. Nr. 4. 63—66. 1933.) Schönfeld.

Louis Schumann, *Beiträge zur Destillation von Kokereiteer.* Für die durchschnittliche spezif. Wärme von Kokereiteer u. einigen seiner Bestandteile verwendet Vf. die Gleichung: $S_m = a + b\,[(t_1 + t_2)/2]$, wobei für b in allen untersuchten Fällen 0,001 eingesetzt werden kann, während die in einer Tabelle zusammengestellten Werte für a bei 22 Prodd. zwischen 0,24 u. 0,45 (Durchschnitt 0,38) liegen. — Die latente Verdampfungswärme der einzelnen Fraktionen wird aus den durchschnittlichen Kpp. u. Mol.-Geww. der Bestandteile auf Grund der Troutonschen Regel näherungsweise ermittelt. — Unter Benutzung der erhaltenen spezif. u. Verdampfungswärmen wird der Wärmeverbrauch bei der Dest. von Rohteer unter Drucken von 760, 350 u. 150 mm errechnet. In gleicher Weise kann man den Wärmeinhalt der Dest.-Prodd. u. des Peches berechnen u. für die Vorheizung u. Entwässerung des Rohteers verwerten. (Chem. Obzor **9**. 123—24. 140—42. 31/8. 1934. Mähr. Ostrau, Labor. d. Julius Rütgers K. G.) R. K. Müller.

S. Caplan, J. Ross, M. G. Sevag und **T. M. Switz**, *Untersuchung der Phenole eines Tieftemperaturteers.* Die Phenole aus einem Tieftemperaturteer einer Doherty-Anlage wurden zwischen 220 u. 260° sorgsam fraktioniert. Die bei 220° sd. Anteile bestehen aus *Mesitol*, das als Dibromid $C_9H_{16}OBr_2$ mit F. 159—160° identifiziert wurde. Die Fraktion bei 234° besaß die niedrigste D. 0,995. Sie bestand im wesentlichen aus *3-Methyl-5-äthylphenol*, von dem die Verbb. mit Phenylurethan, Naphthylurethan, Brom, Methanol hergestellt wurden. Die Identifizierung erfolgt durch Oxydation des Äthers zu 5-Methoxy-1,3-benzoldicarbonsäure mit F. 274°. Auch die höhersd. (bis 260°) Anteile bestehen aus einfachen alkylierten Phenolen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 7—12. 1934. Linden, N. Y., Combustion Utilities Corp.) J. Schmidt.

H. Winter und **G. Free**, *Untersuchungen über den Vorgang der Waschölverdickung.* Durch katalyt. Hydrierung von frischem u. erschöpftem Waschöl konnte gezeigt werden, daß der Schwefelwasserstoff u. der Sauerstoff des Gases die Verdickung verursachen. Das erschöpfte Öl wird durch Hydrierung wiederbelebt. Die Wasserstoffbehandlung unter Druck erniedrigt zwar die Viscosität u. die D., hingegen läßt sich die Neigung zur Verharzung u. Asphaltierung nicht beseitigen. Auftreten von freiem Kohlenstoff. (Glückauf **70**. 1028—31. 1934. Bochum, Berggewerkschaftl. Lab.) Schuster.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie im Jahre 1933.* (Vgl. C. **1934**. II. 4045.) (Chemiker-Ztg. **58**. 589—91. 21/7. 1934.) K. O. Müller.

Hermann Schröder, *Deutsche Mineralölfragen.* Über Erdölvorkommen u. -förderung in Deutschland u. zur Frage der nationalen Eigenversorgung mit Mineralölen. (Kohle u. Erz **31**. 281—84. 1/11. 1934.) Pangritz.

Nikolaus Mayer, *Neuartige Rückflußanordnung für Erdöldestillationen.* Inhaltlich ident. mit der in C. **1934**. II. 3339 referierten Arbeit. (Öl u. Kohle **2**. 479—82. 15/10. 1934.) K. O. Müller.

A. Sachanen, *Die katalytischen Vorgänge in Spaltbenzinen, Alterung und Harzbildung.* Auszugsweise Wiedergabe der in C. **1934**. II. 1553 referierten Arbeit. (Chim. et Ind. **32**. 770—72. Okt. 1934.) K. O. Müller.

W. W. Tschelintzew und **A. P. Ssiwertzew**, *Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen in Brennschieferbenzinen.* Das Bzn. aus weimarnschem Schiefer (Kp. 60—200°) besteht aus 18,8% Paraffinen, 67,8% Olefinen, 5,4% Aromaten u. 8,0% alicycl. KW-stoffen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **4**. 573—77. 1933.) Schönfeld.

Lucien Maugé, *Die chemischen Lösungen des Problems der Treibstoffe.* (Vgl. C. **1934**. II. 174.) Chem. Verwendung der Nebenerzeugnisse der Hoch- u. der Tieftemp.-Verkokung u. der Holzverkohlung. (Ind. chimique **21**. 737—41. 1934.) Schuster.

D. P. Barnard, *Butan als Motortreibmittel.* Gegenüberstellung der physikal., chem. u. motor. Konstanten von Butan u. handelsüblichen Motortreibstoffen. Die Möglich-

keiten der stärkeren Heranziehung von Butan als Motortreibstoff werden erörtert. (S. A. E. Journal **35**. 399—401. Nov. 1934.) K. O. Müller.

Wendt von Rosenberg, *Der Erren-Wasserstoffmotor.* Beschreibung der Arbeitsweise an Hand von Abbildungen u. Diagrammen, Anwendungsgebiete. (Öl u. Kohle **2**. 468—70. 15/10. 1934.) K. O. Müller.

D. M. Wilson, *Asphalt, Bitumen und Teer und deren Verwendung im Straßenbau.* Überblick über Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. 924—29. 1934.) Consolati.

Wilhelm Geißler, *Die Bedeutung der Haftfestigkeit zwischen Mineral und Bindemittel für den bituminösen Straßenbau.* Die Haftfestigkeit der Bindemittel Bitumen u. Teer an den Mineralstoffen ist abhängig von der chem. Zus. der Mineralstoffe. An hydrophilen Gesteinen haften alle Bindemittel schlecht, während sie an hydrophoben gut haften. Die Best. der Haftfestigkeit wird so ausgeführt, daß Gestein, in feinster Körnung, u. das Bitumen vermischt mit W. oder Sodalsg. steigender Konz. im Reagensglas gekocht u. der Grad der Trennung beobachtet werden. Die Quellung von Bindemittel-Gesteinsgemischen unter Einw. von W. ist von der Haftfestigkeit abhängig. Bei hydrophilen Gesteinen ergibt sich eine starke Quellung, bei hydrophoben eine schwache. Der Charakter des Füllers ist bestimmend für den Grad der Quellung, während die Hohlräume von geringem Einfluß sind (vgl. hierzu C. **1933**. II. 2352). (Bitumen **4**. 191—97. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.) Consolati.

Hermann Kunde, *Der Einfluß des Füllers auf die Veränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Teeres in Feinmineralgemischen.* Entgegnung an Heydecke (C. **1934**. II. 4048). (Teer u. Bitumen **32**. 404. 10/11. 1934.) Consolati.

Henne, *Praktische Erfahrungen im Kaltmischverfahren unter Verwendung stabiler Bitumenemulsionen.* In Fortsetzung der C. **1934**. II. 2474 referierten Arbeit werden diesjährige Erfahrungen mitgeteilt. (Bitumen **4**. 197—200. 1934. Kaufbeuren.) Consolati.

J. T. Pauls, *Über Methoden zum Bau von wenig kostspieligen bituminösen Straßen.* I. Billige Straßenbauweisen erfordern eine besondere Berücksichtigung des an der Baustelle befindlichen Baumaterials. Es werden eine Reihe von Methoden besprochen. (Amer. City **49**. Nr. 9. 70—73. Sept. 1934.) Consolati.

I. Giordano und **G. Monti**, *Über eine Methode zur Feststellung der Backfähigkeit der Kohlen.* Versuchsergebnisse einer neuen Methode zur Feststellung der Backfähigkeit von Kohlen. Der Begriff „Backfähigkeitsindex" wird festgelegt. (Acqua e Gas **23**. 209—16. 1934. Mailand, Techn. Hochsch.) Consolati.

R. Rosen und **A. E. Robertson**, *Abgekürzte Methode der Analyse von Kohlenwasserstoffen.* II. *Anwendung auf die Analyse des Bodenablaufes von Stabilisierkolonnen.* (I. vgl. C. **1932**. II. 2573.) Die früher beschriebene Methode wird entsprechend abgeändert, auf die Analyse der Bodenabläufe von Stabilisierkolonnen für Gasolin aus Erdgas angewendet. An Hand von synthet. Mischungen wird eine graph. Auswertung der Analysendaten abgeleitet, die aber für die Übertragung in die Praxis einiger Korrekturen bedarf, für die ebenfalls graph. Methoden entwickelt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 12—18. 1934. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co.) J. Schm.

Oscar C. Bridgeman, *Das Verdampfungsgleichgewicht von Motortreibmitteln vom Standpunkt ihrer Verwendung in Verbrennungskraftmaschinen.* Vf. beschreibt eine Apparatur u. deren Arbeitsweise zur Messung des Verdampfungsgleichgewichts. Die Resultate von 38 verschiedenen Motortreibmitteln u. Gemischen werden tabellar. u. graph. angegeben. Eine Beziehung wird aufgestellt zwischen dem Verdampfungsgleichgewicht u. der Siedekurve nach der A. S. T. M.-Methode. Wird die Gleichung weiter abgeleitet, so ist es möglich aus den Dest.-Werten alle für das Verdampfungsgleichgewicht notwendigen Zahlen zu erhalten. (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 53—109. Juli 1934.) K. O. Müller.

Hans Wiencke, Helsingfors, Finnland, *Brikette aus Holzabfall, Torf o. dgl.* Die gegebenenfalls zuvor getrockneten Stoffe werden h. oder w. gepreßt. Unmittelbar nach dem Warmpressen werden die Formlinge einer Kaltpressung unterworfen, wobei die flüchtigen Bestandteile wieder kondensiert werden. Der hierdurch im Material bewirkte innere Unterdruck ruft eine noch innigere Bindung der einzelnen Teilchen hervor. (**Finn. P. 16 001** vom 10/2. 1933, ausg. 25/10. 1934.) Drews.

Camille Deguide, Frankreich, *Reinigung von Ölen*, gek. durch eine Behandlung des mit C, Asphaltstoffen, Säuren u. dgl. verunreinigten Öls mit 1—5% seiner Menge einer Barytseife unter Rühren bei 100—120°. Beim Abkühlen auf 50° bildet sich eine

kolloidale Suspension, die die Verunreinigungen mitreißt. (**F. P. 754 856** vom 17/8. 1932, ausg. 16/11. 1933.) Salzmann.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **James Craik**, Stevenston, *Schmieröl.* Zwecks Viscositätserhöhung wird Schmierölen mehr als 2% eines Cellulosesters, z. B. *Cellulosestearat* oder *-palmitat* zugesetzt. (**E. P. 416 513** vom 17/3. 1933, ausg. 11/10. 1934.) K. O. Müller.

Tide Water Oil Co., übert. von: **Leonard R. Churchill**, Bayonne, N. J., V. St. A., *Schmieröl.* 1 Teil S wird mit 8 Teilen fettes Öl auf 160° erhitzt u. die dabei eintretende exotherme Rk. andauern lassen, bis die Temp. von 205° erreicht ist u. das Rk.-Prod. nicht mehr korrosiv gegen Cu ist. 5—25% des so erhaltenen Rk.-Prod. wird Mineralölen zugemischt. (**A. P. 1 974 299** vom 3/2. 1932, ausg. 18/9. 1934.) K. O. Müller.

Pure Oil Co., übert. von: **Rudolph C. Osterstrom**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmieröl.* Dest.-Rückstände von der spaltenden Dest. von paraffinhaltigen Ölen werden mit ungesätt. KW-stoffen aus der Dampfphasenspaltung von Gasöl gemischt. Das Gemisch wird mit $AlCl_3$ bis 120° erhitzt. Der Katalysator u. die leicht sd. KW-stoffe werden abgetrennt, so daß ein Schmieröl zurückbleibt. (**A. P. 1 973 824** vom 25/2. 1932, ausg. 18/9. 1934.) K. O. Müller.

Tide Water Oil Co., Bayonne, N. J., übert. von: **Edward Ellsberg**, Westfield, N. J., V. St. A., *Entparaffinieren von Schmierölen.* Die zu entparaffinierenden Öle werden mit niedrig sd. KW-stoffen verd. u. soweit erwärmt, bis alles Paraffin gel. ist. Dann wird die Lsg. von etwa 100—110° F plötzlich (4° F pro Minute) auf 50° F abgekühlt, d. h. bis unterhalb des Trübungspunktes. Dann wird langsam weitergekühlt, so daß die Temp. pro Stunde nur um 2—4° F sinkt, bis 10° F erreicht sind. Die letzte Stufe des Temp.-Gefälles kann dann wieder rasch vor sich gehen. Das Paraffin soll sich dann besser abzentrifugieren lassen. (**A. P. 1 974 398** vom 15/8. 1931, ausg. 18/9. 1934.) K. O. Müller.

William Owen Cracknell, Hampshire, England, *Mittel zum Anzeigen von Wasser und wässerigen Dispersionen in Ölbehältern*, bestehend aus 14 (Teilen) Kreide, 4 Glucose, 4 Glycerin, 1 Rohterpentin u. 1 Methylenblaulsg. 10%ig. Das Prod. wird auf einen Tauchstab aufgestrichen. Beim Eintauchen in das Öl wird der Stand der W.-Schicht durch Farbänderung des Anstrichs angezeigt. (**E. P. 414 866** vom 20/5. 1933, ausg. 6/9. 1934.) M. F. Müller.

A. Coe, Science and practice of gas supply. Halifax: The Gas College 1934. (935 S.) 8°. Carleton Ellis, The chemistry of petroleum derivatives. New York: Chemical Catalog Co 1934. (1285 S.) 8°. 18.00.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

J. Davidson Pratt, *Der Chemiker und die nationale Verteidigung.* Vortrag über die Aufgaben des Chemikers im Kriegsfalle, insbesondere im Gasschutz. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. 861—64. 19/10. 1934.) R. K. Müller.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Alfred Weale**, Heswall, und **Archibald Renfrew**, Ardrossan, Ayrshire, England, *Sprengzünder*, dessen Beimengung von *Tetramethylendiperoxyddicarbamid* (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 2466) nicht mehr als 45% beträgt. Folgende 6 Mischungen in % sind angegeben:

	1	2	3	4	5	6
Knallquecksilber	20	30	20	20	—	—
$Ba(NO_3)_2$	45	—	—	25	—	50
$KClO_3$	—	40	20	—	45	—
Tetramethylendiperoxyd-dicarbamid	20	10	60	45	15	8
Antimonsulfid	15	20	—	10	—	8
Bleitrinitroresorcinat	—	—	—	—	40	30
Guanylnitrosaminoguanyltetrazol	—	—	—	—	—	4

(**E. P. 415 779** vom 2/3. 1933, ausg. 27/9. 1934.) Schindler.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Leucht- und Rauchkapsel für Schrotpatronen*, dad. gek., daß der Metallteil der Kapsel so zusammengesetzt oder gestaltet ist, daß er während des Fluges zerstört wird. Der Behälter für den Leucht-

oder Zündsatz besteht aus niedrig schm. Metall u. ist innerhalb oder außerhalb des Hartmetallbehälters angeordnet. Z. B. ist das Ende der Kapsel mit einem Pfropfen aus Pb oder einer niedrigschm. Legierung verschlossen. Ein die Schußbahn anzeigender Ladungssatz aus BaO_2, Mg, $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ u. Schießpulver wird in die Höhlung des Pfropfens gepreßt. Über diesem Anzeigesatz befindet sich der Zündsatz gleicher Zus. oder er besteht aus explosiven Hg-Verbb. entsprechend den in Aufschlagzündern verwendeten. (**Oe. P. 138 814** vom 24/11. 1931, ausg. 25/9. 1934. E. Prior. 29/11. 1930.) Schindler.

Walther **Doering**, Luftschutz und Gasschutz. Merkbuch f. den Wehrfähigen. Breslau: Völkischer Verl. Uttikal 1934. (48 S.) kl. 8°. = Wehrbücher H. 3. M. —.40.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Alfred Eckhardt, *Weißes Leder.* Vf. bespricht kurz die Herst. von weißem Leder für Schuhe, Handschuhe usw. Er erläutert die Vorzüge der Verwendung von Tanniganen (DX, LL, LLB, DLN, DLC, HN) für die Herst. weißer Leder gegenüber den alten weißen Ledern (hergestellt durch Alaun-, Glacé-, Formaldehyd- oder Sämischgerbung). (Gerber **60**. 84—85. 1934.) Mecke.

W. Moeller, *Die Einwirkung aggressiver Gase auf Leder.* Teil I. Vf. hat SO_3 u. Cl_2 auf trockenes u. feuchtes vegetabil. u. Chromleder einwirken lassen. In beiden Fällen fand Vf., daß Cr-Leder bedeutend stärker angegriffen wird. Z. B. wird feuchtes Cr-Leder nach 5-std. Einw. von Cl_2 vollständig aufgelöst gegenüber 10%ig. Abbau von feuchtem vegetabil. Leder. Der Abbau bei beiden Ledern besteht nur in einer Hydrolyse der Hautsubstanz des Leders. (Cuir techn. **23** (27). 324—27. 1934. Hamburg.) Mecke.

R. W. Frey und **C. W. Beebe**, *Vorläufige Untersuchungen über die Verhütung der Zerstörung von Leder.* Vff. behandelten verschiedene vegetabil. gegerbte Leder mit 3 verschiedenen Puffern: (1. 25 g Ca-Acetat pro Liter mit Essigsäure auf $p_H = 4{,}8$ gebracht; 2. 27,5 g Na-Phthalat pro Liter, mit NaOH auf $p_H = 4{,}9$ gebracht; 3. 25 g $NaNH_4HPO_4$ pro Liter auf $p_H = 4{,}8$ mit Essigsäure gebracht). Darauf wurden die so vorbehandelten u. unbehandelten Leder für 6, 12 u. 18 Wochen in der Gaskammer aufgehängt u. danach die Reißfestigkeit bestimmt. Die beste Reißfestigkeit besaßen die mit Phthalatpuffer behandelten Leder. Nach 12-wöchentlicher Behandlung waren die mit Acetatpuffer behandelten die besten, während die mit Phosphatpuffer behandelten Leder am schlechtesten abschnitten. Die p_H-Werte der unbehandelten Leder fielen stärker als die p_H-Werte der behandelten Leder. Ebenso war ein deutlicher Unterschied in der Zunahme des l. N bei den unbehandelten Ledern gegenüber den mit Puffer vorbehandelten festzustellen. Hierbei war die Reihenfolge der schützenden Wrkg. der Puffer sowohl für die p_H-Werte, wie auch den l. N, Acetat, Phthalat, Phosphat. Die Schutzwrkg. des Acetatpuffers konnte durch Zusatz von NaCl noch erheblich gesteigert werden. Bei Behandlung der Leder mit Lsgg. von Nichtgerbstoffen verschiedener Gerbstoffe stellten Vff. einen günstigen Einfluß der Nichtgerbstoffe in bezug auf die Reißfestigkeit der Leder fest. Allerdings wurde der p_H-Abfall u. die Aufnahme des Schwefels durch die Nichtgerbstoffe nicht verhindert. Dagegen war der l. N bei allen mit zugesetzten Nichtgerbstoffen behandelten Ledern ganz erheblich heruntergedrückt. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **29**. 528—43. 1934.) Mecke.

B. Köhler, *Die Einbadchrombrühen und ihre graphische Berechnung.* Vf. bringt 4 Diagramme, mit deren Hilfe die Werte für die Mengen aller Chemikalien, die bei der Bereitung von Chrombrühen in Frage kommen, unmittelbar entnommen werden können. Ebenso kann man aus den Diagrammen die Basizität der aus verschiedenen Mischungen hergestellten Chrombrühen ersehen. Mit Hilfe dieser 4 Diagramme können also ohne umständliche Rechnung alle in der Praxis vorkommenden Aufgaben bei der Chrombrühenherst. gel. werden. (Gerber **60**. 81—83. 1934. Königgrätz.) Mecke.

—, *Verfahren zur Herstellung von Abziehbildern auf Leder.* Genaue Angaben über die Vorbereitung der Leder für das Abziehen der Bilder, das eigentliche Abziehen u. die Herst. des Abziehbilderlackes. (Ledertechn. Rdsch. **26**. 90—92. 1934.) Mecke.

XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Zur Geschichte der Übersensibilisierung.* Nach einem Rückblick über die mehr als 30jährige Geschichte der Übersensibilisierung stellt Vf. fest, daß

auch die neuesten Erfahrungen nur die altbekannte Tatsache bestätigen, daß übersensibilisierte Platten nicht haltbar u. folglich nicht handelsfähig sind. (Photogr. Korresp. **70**. 161—62. Nov. 1934. Jena, Inst. für angew. Optik.) ROEDERER.

R. Mecke, *Zur Wirkungsweise der Ultrarotsensibilisatoren.* (Gemeinsam mit **G. Semerano**.) Die *Carbocyanine*, die als bas. Farbstoffe einer Deutung des Sensibilisierungsvermögens Schwierigkeiten bereiten, haben die Eig., aus Lsgg., die Ag-Ionen enthalten, diese unter gleichzeitigem Verschwinden der typ. Rotabsorption zu metall. Ag zu reduzieren. Die Analyse ergab, daß z. B. in neutraler $AgNO_3$-Lsg. pro Mol Farbstoff neben Halogensilber, das dem anion. Halogengeh. des Farbstoffs voll entspricht, stets noch ein Mol metall. Ag ausfällt. In ammoniakal. Farbstofflsg. bleibt diese sofortige Ag-Ausfällung wegen Bldg. des Komplexions aus; fügt man aber nachträglich NH_3 zu (Hypersensibilisierung), so tritt bei nicht zu starkem NH_3-Geh. langsam eine vermehrte Ausscheidung ein (bei Rubrocyanin z. B. 4 g Ag pro Mol). Schüttelt man eine Farbstofflsg. mit AgCl, so entfärbt sie sich infolge der Adsorption des Farbstoffs am AgCl sofort; Auflösen des Nd. mit NH_3 stellt die Farbe aber wieder her. Belichtet man hingegen den adsorbierten Farbstoff mit tiefrotem Licht, so wird er unter Ausscheidung von Ag zerstört. Die wichtigsten Eigg. eines Sensibilisators lassen sich somit leicht in vitro vorführen, u. aus den Verss. geht hervor, daß der Farbstoff am photochem. Primärprozeß nicht etwa als Energieüberträger, sondern unmittelbar durch eine Rk. beteiligt ist, d. h. daß die für die Entstehung des latenten Bildes notwendige Neutralisation des Ag-Ions im AgBr-Gitter nicht wie bei der unsensibilisierten Emulsion durch das Br-Ion erfolgt, sondern durch den Farbstoff. Untersucht wurden *Pinacyanol*, *Rubrocyanin* u. *Allocyanin* der AGFA. An Hand der Strukturformel läßt sich ein Rk.-Mechanismus angeben (im Original nicht angegeben), der die mitgeteilten Ergebnisse erklärt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 511. Juli 1934.) LESZ.

Karl Haidrich, *Desensibilisierende Wirkungen und kritische Konzentrationen des Pinacyanolblaus.* Die sensibilisierenden u. desensibilisierenden Wrkgg. des Pinacyanolblaus werden nach Verss. des Vf. von Konz. u. Dauer des Sensibilisierungsbades bestimmt. Bei gewissen, nur von der Konz. an sich abhängigen „krit. Sensibilisatorkonzz." treten die Filterwrkgg. des Sensibilisators in Erscheinung, die jedoch bei gesteigerter Konz. trotz zunehmender Anfärbung der Emulsion durch die desensibilisierende Kraft des Pinacyanolblaus unterdrückt werden. (Photogr. Korresp. **70**. 166—69. Nov. 1934. Wien.) ROEDERER.

Philip Lazenby, *Halbphysikalische Feinkornentwicklung.* Zur Feinkornentw. benutzte Vf. einen sulfithaltigen, aber bromidfreien Amidolentwickler, dem 15% NH_4Cl (als Bromsilberlösungsm.) zugesetzt war, u. erzielte gute Feinkörnigkeit bei genügendem Kontrast. Verdünnung des Entwicklers (bei gleichbleibendem NH_4Cl-Geh.) u. entsprechende Verlängerung der Entw.-Zeit ergab gleichfeines Korn u. besseren Kontrast. Dieser Entwickler hat vor Paraphenylendiamin u. Orthoaminophenol den Vorzug, aus nicht giftigen u. leicht erhältlichen Substanzen zu bestehen. (Brit. J. Photogr. **81**. 663. 9/11. 1934.) ROEDERER.

Clifton Tuttle, *Die Beleuchtung von Negativen beim Vergrößern.* Der Grad der Streuung des beim Vergrößern auf das Negativ fallenden Lichtes beeinflußt den Kontrast des Bildes, seine Körnigkeit, die Wiedergabe von Negativkratzern u. die Intensität der Beleuchtung der Kopie. Die mit gestreutem Licht erzielbare Minderung des Kontrastes läßt sich ebenso durch geeignete Wahl des Kopiermaterials u. der Entw.-Zeit erreichen. Für die Körnigkeit der Kopie u. die Abbildung von Kratzern läßt sich ungefähr ein Diffusionsgrad des Lichtes von 50% als für die allgemeinen Zwecke am günstigsten angeben. Stärkere Streuung des Lichtes ist im Hinblick auf die Herabsetzung der Beleuchtungsintensität der Projektionsebene ungünstig u. empfiehlt sich nur beim Kopieren sehr stark verkratzter Negative. (Photographische Ind. **32**. 1115—18. 1163—64. 31/10. 1934.) ROEDERER.

Kurt Foige, *Ein neues Sensitometer.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1934**. II. 2028 ref. Arbeit. (Z. techn. Physik **15**. 397—98. 1934. Harburg a. d. E.) LESZYNSKI.

W. Boehm, Berlin, *Blitzlicht*, bestehend aus Mg-Blättchen von 0,06—0,07 mm Dicke u. 1 mm Länge. (**Belg. P. 388168** vom 27/4. 1932, Auszug veröff. 30/11. 1932.) SCHINDLER.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Printed in Germany DA. IV. Vj. 1934: 2750 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig