

# Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I.

Nr. 15.

10. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. Zenneck**, *Kulturförderung durch Wechselswirkung von Technik und Wissenschaft*. Vortrag. (Naturwiss. **23**. 74—78. 1/2. 1935. München.) SKALIKS.

**E. Lau** und **J. Johannesson**, *Bemerkung zu der Mitteilung von Andrejew über die Beobachtung der Brownschen Bewegung mit unbewaffnetem Auge*. Vff. haben eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht wie ANDREJEW (C. 1934. II. 389), haben aber gefunden, daß der Effekt durch Strömung der Fl. u. nicht durch BROWNSCHE Bewegung hervorgerufen wird. (Physik. Z. **35**. 1013. 15/12. 1934.) SKALIKS.

**C. K. Ingold**, **C. G. Raisin** und **C. L. Wilson**, *Direkte Einführung von Deuterium in Benzol ohne heterogene Katalyse*.  $C_6H_6$  u. 90%ig.  $H_2SO_4$  mit derselben Anzahl von H-Atomen werden bei Zimmertemp. zusammen geschüttelt. Das  $C_6H_6$  wird dann neutralisiert, getrocknet u. verbrannt; die D. des Verbrennungswassers wird bestimmt. Sie ist mit derjenigen des gewöhnlichen W. ident., wenn die  $H_2SO_4$  das gewöhnliche H-Isotopenverhältnis besitzt (Genauigkeit der D.-Messungen 1:10<sup>6</sup>). Wenn jedoch die wss. Säure zu Anfang einen größeren D-Geh. besitzt, dann liefert die Verbrennung schweres W. Die D-Atome gehen also beim Schütteln zum Teil von der wss.  $H_2SO_4$  in das  $C_6H_6$  über. Die Zunahme der D. beträgt in einem Vers. nach 3-std. Schütteln 89 u. nach 24-std. Schütteln 950 Millionstel. Wie später gezeigt werden soll, tauschen gewisse Substitutionsprodd. des  $C_6H_6$  die H-Atome ihres Kerns noch viel leichter als  $C_6H_6$  selbst mit W. u. Säuren aus. Vorliegende Verss. zeigen erstmals das Vorhandensein einer aromat. Substitution, die im Gegensatz zur üblichen Annahme von der „n.“ Polarisation abhängt ( $H^+ \rightarrow SO_4H^-$ ), also der Ionisierung entspricht; sie erfolgt leicht, ist aber nur durch einen isotopen Katalysator nachzuweisen. (Nature, London **134**. 734. 10/11. 1934. London, Univ., College.) ZEISE.

**J. Horiuti** und **M. Polanyi**, *Direkte Einführung von Deuterium in Benzol*. Auf Grund der Austauschverss. von INGOLD, RAISIN u. WILSON (vorst. Ref.) u. der Wirkungsweise der Dehydrierungskatalysatoren schließen Vff., daß bei Anwesenheit eines solchen Katalysators in einem Gemisch aus einem Äthylenderiv. u.  $D_2O$  etwas Alkohol entstehen wird, der sich sofort wieder in die ungesätt. Verb. zers. Infolge der angenäherten chem. Äquivalente zwischen H u. D können die hierbei umgesetzten W.-Moll. mit gleicher Wahrscheinlichkeit HDO oder  $D_2O$  sein. Die Vff. deuten den Mechanismus dieser Vorgänge an. Nach einer solchen vorübergehenden Anlagerung von W. bleibt die Äthylenbindung in der stabileren ster. Form (cis oder trans) zurück. Ferner kann hierbei eine Verlagerung der Doppelbindung eintreten. Die gleichen Betrachtungen lassen sich auf die vorübergehende Addition von Halogenwasserstoffen an eine Äthylenbindung anwenden. Vorausgesetzt wird hierbei, daß die Abspaltung des W. oder Halogenwasserstoffes von dem Alkohol oder Alkylhalogenid durch die Anwesenheit der Rk.-Prodd. in den betrachteten Konz. nicht beeinflußt wird. Jenes Prinzip wird durch die Ergebnisse zweier Austauschverss. zwischen  $C_2H_4$  u. einer 96%ig.  $H_2SO_4$  bestätigt. (Nature, London **134**. 847. 1/12. 1934. Manchester, Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

**A. Eucken** und **F. Sauter**, *Über die intramolekularen Kräfte in Oktaedermolekeln, speziell im  $SF_6$ , auf Grund der Normalschwingungen*. Die Normalschwingungen eines Oktaedermol. werden zunächst allgemein nach dem Zentralkraftsystem, dann nach dem Winkelkraftsystem berechnet u. mit den von EUCKEN u. AHRENS (C. 1934. II. 3907) bestimmten Daten für das Mol.  $SF_6$  verglichen. Es zeigt sich, daß keines dieser Systeme allein zu einer befriedigenden Darst. der intramolekularen Kräfte des  $SF_6$  ausreicht. Vff. zerlegen daher versuchsweise die gesamten intramolekularen Kraftwrkgg. in 2 Teile, von denen der eine aus einem Zentralkraftsystem, der andere aus einem Winkelkraftsystem besteht. Da diese Zerlegung ziemlich willkürlich ist, werden 2 plausible Möglichkeiten zur Diskussion gestellt: a) Boliobiges Zentralkraftsystem u. vereinfachtes Winkel-

kraftsystem nach E. B. WILSON JR.; b) COULOMBSches Zentralkraftsystem u. beliebiges Winkelkraftsystem. Überraschend zeigt sich, daß das COULOMBSche Kraftsystem mit den für das Zentralkraftsystem erhaltenen Werten weitgehend übereinstimmt. Vff. ermitteln dann noch die Kraftkonstanten, die bei Verwendung des COULOMBSchen Kraftsystems für das Winkelkraftsystem übrigbleiben. Als Hauptergebnis folgt, daß sich die intramolekularen Kräfte, soweit man sie überhaupt als Zentralkräfte ansehen kann, hinsichtlich Vorzeichen u. Größenordnung zumindest ähnlich wie COULOMB-Kräfte verhalten, die in den Zentren der Atome angreifen, die als völlig ionisiert anzusehen sind. Daneben wirken allerdings noch eigentümlich Deformationskräfte, die sich nicht durch eine Zentralkraft darstellen lassen. So erhält das umstrittene elektrostat. Mol.-Modell von KOSSEL eine teilweise Stütze. (Z. physik. Chem. Abt. B. **26**. 463—72. 1934. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chem. u. theoret. Physik.) ZEISE.

**Karl Friedrich Jahr und Gerhart Jander**, *Über amphotere Oxyhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen. XXVI. Über die Polyvanadate, die aus wässrigen Kaliumvanadatlösungen verschiedener  $[H^+]$  auskrystallisieren.* (XXV. vgl. C. 1934. II. 2646.) Frühere Unters. der Vff. (vgl. C. 1934. I. 2708 u. früher) hatten gezeigt, daß 5-wertiges V je nach der  $H^+$ -Konz. stabil als Mono-, Di-, Tetra- u. Pentavanadinsäure auftreten kann. Aber nicht alle aus Lsgg. der Pentavanadinsäure erhaltenen Bodenkörper weisen die analyt. Zus. eines Pentavanadats auf, auch ist die Zus. sehr abhängig vom  $p_H$ , Temp., Rühren, Konz. usw. Systemat. Unters. der Krystallisationsbedingungen, Eigg. der Salze u. ihrer Lsgg. zeigt nun, daß das K neben zwei schon aus der Zus. als Pentavanadate erkennbaren Salzen noch ein Salz mit dem Verhältnis  $2K_2O : 6V_2O_5 (+ aq)$  bilden kann; aber aus dem gesamten Verh. ergibt sich, daß auch dieses Salz ein Pentavanadat ist, dessen höherer  $V_2O_5$ -Geh. durch das Vorhandensein von kation. V verursacht ist, analog wie früher (C. 1933. I. 3040) bei Na- u. Ba-Vanadaten festgestellt. Bemerkenswert ist, daß das genannte K-Salz auch wasserfrei auskrystallisieren kann; es folgt daraus, daß die Rolle des W. beim Aufbau der Isopolysäuren in der ROSENHEIMSchen Aquatheorie zumindest stark überschätzt worden ist. (Z. anorg. allg. Chem. **220**. 201—08. 27/10. 1934. Berlin-Dahlem.) LECKE.

**Gerhart Jander und Karl Friedrich Jahr**, *Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte (einschließlich der Iso- und Heteropolyverbindungen).* I. Vff. geben eine Übersicht über die Ergebnisse ihrer Arbeiten über „Amphotere Oxyhydrate, die Lsgg. ihrer hydrolysierenden Salze u. ihre hochmolekularen Verbb.“ (vgl. vorst. Ref. u. früher). Nach einer ausführlichen Besprechung der Grunderscheinungen der Hydrolyse u. Aggregation werden die angewandten Unters.-Methoden: Mol.-Gew.-Best. mit Hilfe der Diffusion, Messungen der Lichtabsorption, präparative u. analyt. Unters.; potentiometr., konduktometr. u. thermometr. Titrationsen — geschildert, u. von den Isopolysäuresystemen das der Wolframate, Molybdate, Vanadate, Tantalate u. Silicate besprochen, für die das Auftreten wohldefinierter Aggregationsprodd. in bestimmten  $p_H$ -Bereichen charakterist. ist. (Kolloid-Beih. **41**. 1—57. 15/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie.) LECKE.

**E. H. Riesenfeld und M. Tobiank**, *Über Polysäuren.* Vff. konstruieren Modellformeln aus Tetraedern u. Oktaedern, bei denen Tetraeder oder Tetraedergruppen untereinander oder gegebenenfalls mit einer zentralen Tetraeder- oder Oktaedergruppe gemeinsame Ecken haben u. sich die Grundkörper über gemeinsame Ecken band- oder ringartig zu größeren Komplexen zusammenlagern. Es wird eine Formel entwickelt, nach der aus der Zahl der Stammionen, der Sauerstoffionen, der Oktaeder u. der Bindestellen die in Frage kommenden symmetr. Anordnungsmöglichkeiten ausgerechnet werden können. Dabei wird die Annahme von PAULING (C. 1930. I. 169) zugrunde gelegt, daß die einzelnen Bausteine (Tetraeder u. Oktaeder) nur Ecken, aber nicht Kanten oder Flächen gemeinsam haben. In bezug auf die Heteropolysäuren entwickelte Vf. im wesentlichen Vorstellungen, die sich mit denen von ROSENHEIM decken u. finden auch Erklärungen für bekannte Isomeriefälle. Es werden jedoch auch andere Modelle konstruiert u. diskutiert, insbesondere auch solche, die für die nach der Ansicht von JANDER vorliegende Zus. für einige Polysäureanionen in Frage kommen. So leiten Vff. z. B. für ein Anion  $[W_6O_{21}]^{-4}$  (vgl. C. 1933. II. 2933) u.  $[V_5O_{15}]^{-5}$  (vgl. vorvorst. Ref.) u. für die Säure  $H_{12}[Mo_{24}O_{78}]$  Ringstrukturen ab. (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 287—317. 16/1. 1935. Berlin, Physik. Chem. Inst. d. Univ.) ELSTN.

**A. K. Vlček**, *Über zwei koexistierende Phasen. II. Über die Klassifizierung quaternärer Systeme aus flüssigen Komponenten und über die Mischbarkeit von Flüssigkeiten.* Aufbauend auf der Einteilung der ternären Systeme mit zwei Phasen nach den Mischbarkeitsverhältnissen (vgl. C. 1933. II. 1295) stellt Vf. 5 Typen von quaternären Systemen auf. (Chem. Listy Vědu Průmysl 27. 412—15. 433—38. 1933.) R. K. MÜ.

**A. K. Vlček**, *Über zwei koexistierende Phasen. 7. Mitt. Beitrag zur Entstehung und Diskussion der Langmuir-Perrinschen Adsorptionsisothermen.* (1.—6. Mitt. vgl. C. 1933. II. 1295; vgl. auch vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß sich die LANGMUIR-PERRINSche Adsorptionsisotherme als Folgerung aus den empir. in den früheren Mitteilungen abgeleiteten Beziehungen ergibt. Das Gültigkeitsgebiet der Adsorptionsisotherme u. des NERNSTschen Verteilungssatzes wird abgegrenzt. Die LANGMUIR-PERRINSche Gleichung läßt sich in einem System paralleler nomograph. Koordinaten darstellen. (Chem. Obzor 9. 46—48. 64—66. 1934. Prag, Tschech. T. H., Lab. f. Ledergerbung u. -färbung.) R. K. MÜLLER.

**Edit Erzsébet Roth**, *Hochverdünnte Flammen von K-J<sub>2</sub>.* Die K-J<sub>2</sub>-Flammen verhalten sich im wesentlichen ähnlich den K-Cl<sub>2</sub>- bzw. K-Br<sub>2</sub>-Flammen. Eine der wichtigsten Abweichungen besteht darin, daß bei den K-J<sub>2</sub>-Flammen die sekundäre Gasrk. infolge zu kleiner Wärmetönung zur Anregung des violetten K-Dubletts nicht genügend Energie liefert, so daß diese Rk. nur das rote Dublett anregt. Durch die genauere Analyse der Abnahme der Lichtstärke bei Überhitzung der Rk.-Zone ist es gelungen, die Dissoziationswärme der K<sub>2</sub>-Moll. zu berechnen: in sehr guter Übereinstimmung mit neuesten spektroskop. Daten ergibt sich 187 kcal. Aus den Verteilungskurven u. der Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Temp. u. dem K-Druck konnten die Konstanten der zur Rk. beitragenden Elementarprozesse bestimmt werden. (Magyar chem. Folyóirat 40. 65—81. Mai/Aug. 1934. Budapest, III. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**A. Popowitsch**, *Über den monomolekularen Charakter des Ammoniakprozesses.* Die thermodynam. u. kinet. Beziehungen bei der NH<sub>3</sub>-Synthese werden unter Hinweisen auf die neuere Literatur erörtert. Auf Grund der Auffassung des Prozesses als monomolekulare Rk. wird für die NH<sub>3</sub>-Konz.  $\alpha$  zur Zeit  $t$  folgende Gleichung abgeleitet:  $\alpha = (ekt - 1) Q / (ekt + Q)$ , wobei  $Q$  die theoret. Gleichgewichtskonz. ist; die mit dieser Gleichung erhaltenen Werte stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 6. 258—66. 1934.) R. K. MÜ.

**N. Maklakow und M. Archipowa**, *Kinetik der Reaktion  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  am Vanadinkatalysator.* Die Kinetik der Rk.  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  wird an BaO- u. CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysatoren untersucht. Im Temp.-Bereich 450—500° ist die Kinetik analog derjenigen bei Pt-Katalysatoren. Bei Temp. unterhalb 450° verlangsamt sich die Rk., der also ein anderer Mechanismus zugrunde zu liegen scheint als am Pt-Katalysator. Der BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysator ist bei 450—500° beträchtlich wirksamer als der CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysator. Nach der Formel von ARRHENIUS werden die Temp.-Koeff. berechnet. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 6. 318—21. 1934.) R. K. MÜLLER.

**R. Wiebe und T. H. Tremearne**, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Ammoniak bei 25, 50, 75 und 100° und bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären.* Nachdem Vf. die Löslichkeit von N<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> bei 25° u. Drucken bis zu 1000 at bestimmt haben (vgl. C. 1933. I. 2777), messen Vf. nun die Löslichkeit von H<sub>2</sub> ebenfalls in fl. NH<sub>3</sub> bei 25, 50, 75 u. 100° bei einem maximalen Gesamtdruck bis zu 1000 at. Aus den Tabellen u. der graph. Wiedergabe der Resultate ergibt sich, daß die Löslichkeit von H<sub>2</sub> mit der Temp. bei jeweils konstantem Druck anwächst. Die gemessenen Löslichkeitswerte liegen sämtlich etwas höher als die von IPATIEW u. TEODOROWICH (vgl. C. 1933. I. 2214) bei 25° u. Drucken bis zu 250 at gefundenen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2357—60. 8/11. 1934. Washington, D. C., Bureau f. Chem. u. Bodenunters. d. Vereinigten Staaten, Abt. f. Ackerbau.) E. HOFFMANN.

**Donald P. Smith und G. J. Derge**, *Die Rolle von intragranularen Rissen für die Okklusion und Evolution von Wasserstoff durch Palladium.* (Vgl. C. 1935. I. 350.) Mit Hilfe resistometr. Methoden, die ausführlich beschrieben sind (vgl. Original) zeigen Vf., mit welcher Leichtigkeit u. Mächtigkeit reine Pd-Folie H<sub>2</sub> absorbiert u. wieder entwickelt. Rein physikal. Vobehandlung der Folie, Erhitzen, Abkühlen, Deformation bewirken Veränderung der ursprünglich absorbierbaren u. wieder abgebbaren Gasmenge. Es wurden als Faktoren, die evtl. für die Wirksamkeit der Pd-Folie ver-

\*) Katalyt. Rkk. organ. Verbb. vgl. S. 2342.

antwortlich zu machen wären, untersucht: Verbrauchszeit, Glühtemp., Abkühlungsgeschwindigkeit, Korngröße, Lufteinfluß, Deformation u. der Grad derselben. Die Wrkg. von elektr. Ladung läßt sich mit der Ladung von Pd-Folie mit Gas vergleichen (vgl. E. H. HARDING u. D. P. SMITH, C. 1919. I. 803). Sämtliche Behandlungsmethoden der Metallfolien, die keine Deformation zur Folge haben, sind gleich in ihrer Wrkg. auf die Okklusion u. Entw. von  $H_2$ -Gas, sie begünstigen entweder sowohl die Adsorption als auch die Wiederfreigabe des Gases oder verzögern beide. Deformations-einflüsse wirken sich meist so aus, daß geringe Deformation beide Vorgänge in der gleichen Richtung, starke Deformation in der entgegengesetzten Richtung beeinflußt. Die Okklusionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temp. u. Atmosphärendruck ist unabhängig von der Zeit sowohl für bearbeitetes als auch nichtbearbeitetes Metall. Sämtliche Verss. zeigen wieder, daß Diffusion vor allem entlang von Rissen u. Schründen der Gitterebenen gehen u. daß die quer durch das Gitter hindurchgehende erst einen Sekundäreffekt darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2513—25. Dez. 1934. Princeton, N. J., FRICK Chem. Lab.)

E. HOFFMANN.

**J. D. Sauter und W. R. Ham**, *Die Diffusion von Wasserstoff durch hochentgast Palladium*. Ein Palladiumblättchen wurde so lange therm. behandelt, bis die Werte der Diffusionskonstanten bei Drucken von 1—74 cm u. Temp. zwischen 180—800° reproduzierbar waren. Trägt man den log der Konstante gegen den log des Druckes graph. auf, so erhält man gerade Linien bis auf die niedrigsten Druckwerte bei hohen Temp. bzw. für hohe Drucke bei niedrigen Temp. Die Abweichungen werden zurückgeführt auf Stickstoff, der sich noch ungelöst im Palladium vorgefunden hat. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 1. 18—19. 5/2. 1935. Pennsylvania State College.)

GOTTFRIED.

**Ichirō Iitaka**, *Unabhängigkeit von Korngröße und Dendritenfeinheit*. Bei Geschützguß, Bronze, Al-Bronze (5% Al), Messing (20% Zn), Konstantan u. einer Al-Legierung mit 5% Mg werden Korngröße u. Feinheit der Dendriten gemessen. Dabei sind die Legierungen in Metall- u. Sandformen bei verschiedenen Temp. vergossen worden; das Erstarren ist mit verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt. Es ergibt sich, daß die Korngröße der Dendritenfeinheit proportional sein kann. In manchen Fällen besteht umgekehrte Proportionalität. Ebenso wird bei konstanter Korngröße wechselnde Dendritenfeinheit beobachtet, oder es bleibt die Dendritenfeinheit konstant, während die Korngröße wechselt. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß Korngröße u. Dendritenfeinheit voneinander unabhängig sind. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 25. Nr. 536/38; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 81. Dez. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]

GLAUNER.

**Richard F. Miller**, *Der Einfluß einer Korngrenze auf die Verformung von Zink-einkristallen*. Die Korngrenze erhöht nicht die Schubfestigkeit des benachbarten Krystalls, sondern erniedrigt die auf ihn einwirkende Schubspannung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 135—45. 1934. New Haven, Connecticut, Yale Univ.)

GOLDBACH.

**W. Boas**, *Zum elastischen Verhalten von Zinn-Ein- und -Vielkristallen*. Die Orientierungsabhängigkeit des Elastizitäts- u. Torsionsmoduls des Sn wird mit Hilfe der VOIGT'schen Formeln u. unter Verwendung der von BRIDGMAN gemessenen Einkristallwerte ermittelt. Der von der Theorie gegebene Ausdruck für die Orientierungsabhängigkeit wird unter Verwendung des von HUBER u. SCHMID (C. 1934. II. 3354) angegebenen Mittelungsverf. über die gesamte Orientierungsmannigfaltigkeit integriert. Die so für den quasisisotropen Sn-Vielkristall berechneten Werte werden mit den in der Literatur genannten Beobachtungswerten verglichen. Für den Elastizitätsmodul wird 4480 kg/qmm berechnet; der beobachtete Wert beträgt 4650 kg/qmm. Somit ist die Abweichung etwa 4%. Der berechnete Wert für den Torsionsmodul ist 1570 kg/qmm der beobachtete 1700 u. 1810 kg/qmm. Ob der höhere beobachtete Wert durch die Textur bewirkt wird, oder ob die der Theorie zugrunde liegenden Vereinfachungen zu einem zu kleinen Wert führen, kann nicht festgestellt werden. (Helv. physica Acta 7. 878—83. 1934. Freiburg [Schweiz], Physikal. Inst. d. Univ.)

GLAUNER.

**Austin M. Patterson**, A German-English dictionary for chemists. 2nd ed. London: Chapman & H. 1935. (411 S.) 15 s.

**Ignacio Puig**, Manual de química elemental. Barcelona: Marin 1935. (XX, 386 S.) 8<sup>o</sup>. Ptas. 12.—.

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

**H. Kienle**, *Sterne und Atome*. (Umschau Wiss. Techn. 39. 81—83. 27/1. 1935. Göttingen, Univ.-Sternwarte.) LESZYNSKI.

**F. v. Krbek**, *Wellenmechanik und Kausalität*. (Z. Physik 93. 123—24. 17/12. 1934. Bonn.) LESZYNSKI.

**Karl Popper**, *Zur Kritik der Ungenauigkeitsrelationen*. Vf. gibt einen Vers. an, bei dem aus gleichzeitiger Messung von Zeit u. Impulsbetrag eines Elektrons Ort u. Impuls des an diesem Elektron gestreuten Lichtquants mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen seien. (Naturwiss. 22. 807—08. 30/11. 1934. Wien.) HENNEBERG.

**v. Weizsäcker**, *Zur Kritik der Ungenauigkeitsrelationen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist nach, daß die „gleichzeitige“ Messung unmöglich sei, daher Ort u. Impuls auch nur mit der nach HEISENBERG zu erwartenden Unbestimmtheit festgelegt werden könnten. (Naturwiss. 22. 808. 30/11. 1934.) HENNEBERG.

**C. D. Shane und Frank H. Spedding**, *Eine spektroskopische Bestimmung von  $e/m$* . Durch sehr genaue interferometr. Messungen der Wellenzahldifferenz zwischen den  $H_{\alpha}$ -Linien von leichtem u. schwerem Wasserstoff wird das Verhältnis der Ladung u. M. des Elektrons zu  $e/m = (1,7579 \pm 0,0003) \cdot 10^7$  bestimmt. Hieraus ergibt sich für das Verhältnis der Massen des H-Atoms u. des Elektrons  $m_H/m_e = 1835,6 \pm 0,25$ . Systemat. Fehler scheinen bei dieser Best. nicht vorhanden zu sein, so daß jene wahrscheinlichen Fehler als wirkliche Ungenauigkeiten aufgefaßt werden können. (Physic. Rev. [2] 47. 33—37. 1/1. 1935. Berkeley, Univ. of Californ., Depp. of Chem. and Astron.) ZEISE.

**N. F. Barber**, *Eine Bemerkung zur Fokussierung von Elektronenstrahlen*. In der früheren Arbeit (C. 1933. II. 3090) wurde derjenige Fall der Richtungsfokussierung von Elektronenstrahlen in magnet. Feldern behandelt, bei dem alle Elektronen senkrecht zur Begrenzung des Magnetfeldes aus diesem heraustreten. Die Brennweitebeziehungen werden hier für den allgemeineren Fall schrägen Austritts aus der Begrenzungsfläche aufgestellt. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. 3. 20—21. Jan. 1935. Univ. of Leeds.) KOLLATH.

**F. E. Myers, J. F. Byrne und R. T. Cox**, *Elektronenbeugung zwecks Auffindung einer Polarisation*. Elektronen von 80—225 kV geben nach Durchsetzung einer dünnen homogenen polykrystallinen Goldfolie ein Beugungsbild auf einem Fluoreszenzschirm. Durch ein Loch in diesem Schirm hindurch können beliebige Teile des Beugungsbildes auf eine zweite Folie fallen; das nach Durchsetzung der 2. Folie entstehende Beugungsbild wird photograph. festgehalten u. auf Unsymmetrie untersucht: Nach Korrektion gewisser apparativ bedingter Unsymmetrien wurde bestimmt keine mehr als 10% u. wahrscheinlich keine mehr als 5% betragende Unsymmetrie gefunden. (Physic. Rev. [2] 46. 777—85. 1/11. 1934. New York, Univ. Departm. of Phys.) KOLLATH.

**W. E. Laschkarew und G. A. Kusmin**, *Einfluß der Temperatur auf die Beugung langsamer Elektronen am Graphiteinkrystall*. Bei der Beugung langsamer Elektronen (1—140 V) an Graphit wird der Einfluß der Temp. auf die gestreute Intensität untersucht. Es wird eine Methode zur Best. des inneren Potentials angegeben, die unabhängig von der Zuordnung ist. Das in einer früheren Arbeit (C. 1934. I. 997) bestimmte innere Potential von 20 V wird innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 3$  V bestätigt. Es wird gezeigt, daß bei etwa 8 V Primärgeschwindigkeit die Gesamtzahl der am Graphit elast. gestreuten Elektronen ein Maximum hat, das mit der Beugungerscheinung nicht zusammenhängt. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 211—23. 1934. Leningrad, Phys.-techn. Inst.) KOLLATH.

**R. O. Jenkins**, *Oxydschichten auf flüssigen Metallen untersucht mit Hilfe von Elektronenbeugung*. Elektronenbeugungsdiagramme bei Elektronenreflexion an geschmolzenem Pb, Zn, Bi u. Sn zeigen, daß die Oberflächen dieser Metalle mit dünnen Oxydschichten bedeckt sind u. daß diese Schichten aus kleinen flachen Oxydkrystallen bestehen, die auf ihren [001]-Ebenen ruhen. Es wurden die inneren Potentiale u. Krystallstrukturen dieser Oxyde bestimmt; letztere werden auf diesem Wege als bestimmte chem. Verb. identifiziert: PbO in der rhomb. Form; ZnO in gewöhnlicher hexagonaler Struktur mit den c-Achsen senkrecht zur Oberfläche; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls mit hexagonaler Struktur ganz ähnlicher Art wie bei ZnO; SnO in tetragonaler Form. Es war möglich, diese Schichten von dem geschmolzenen Metall abzuheben u. an ihnen Elektronenbeugung bei Durchstrahlung zu erhalten. Die abgehobenen Schichten sind von gleicher chem. Beschaffenheit wie auf dem geschmolzenen Metall, aber ihre Ab-

hebung hat die Orientierung zerstört u. den einzelnen Krystallen eine angenähert MAXWELLSche Orientierungsverteilung um ihre ursprüngliche Richtung gegeben. (Proc. phys. Soc. 47. 109—24. 1/1. 1935. Imp. Coll. of Sci. and Technology.) KOLLATH.

**H. Lassen und L. Brück**, *Herstellung von dünnen Silbereinkrystallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen*. Durch Elektronenbeugungsunters. wird gezeigt, daß die Struktur der auf natürlichen Spaltflächen von Steinsalzkrystallen aufgedampften Silberschichten vom Steinsalzkrystall beeinflusst wird. Dieser Einfluß hängt von der Temp. ab. Hat der Steinsalzkrystall beim Aufdampfen des Silbers eine genügend hohe Temp., so bildet sich auf ihm ein Silbereinkrystall mit gleicher Orientierung. (Ann. Physik [5] 22. 65—72. Febr. 1935.) BRÜCHE.

**Franklin Miller jr.**, *Eine Vereinfachung der Prinsschen Formel über die Reflexion von Röntgenstrahlen an einem vollkommenen Krystall*. Reflexionsverss. an einem fast „vollkommenen“ Calcitkrystall hatten ergeben, daß die Voraussetzungen der Theorie von DARWIN-EWALD-PRINS nur in einem gewissen Wellenlängenintervall erfüllt sind. Durch eine Vereinfachung der PRINSSchen Formel soll erreicht werden, die Analyse für jeden beliebigen Krystall rechner. zu erleichtern. Es wird dies zunächst dadurch erreicht, daß die Absorption im Krystall vernachlässigt wird. Dadurch erhält man einen reellen, eindeutigen algebraischen Ausdruck für  $F(l)$ , wo  $F(l)$  das Verhältnis der Intensität ist bei einer Winkelabweichung  $l$  vom BRAGGSchen Gesetz zur einfallenden Intensität. Einen ähnlichen analyt. Ausdruck bekommt man jedoch nicht, wenn man die Absorption mit berücksichtigt. Einen angenäherten Wert für  $P(o)$  erhält man aber, wenn man  $F(l)$  in eine Potenzreihe von  $B/D$  zerlegt, die mit der Absorption verschwindet u. wobei  $B$  u.  $D$  Krystallkonstanten sind. (Physic. Rev. [2] 47. 209—12. 1/2. 1935. Chicago, Univ., Physik. Inst. Ryerson.) GOTTFRIED.

**Robert B. Jacobs und Alexander Goetz**, *Die Temperaturfunktion der Röntgenstrahlenreflexion in der Nähe des Schmelzpunktes eines Krystalles*. Mit einem BRAGGSchen Spektrometer u. einer stationären Ionisierungskammer wird die Reflexion der Mo  $K_{\alpha}$ -Strahlung in 3. Ordnung an den Ebenen [1 1 1] von Bi-Krystallen in der Nähe des E. ( $272^{\circ}$ ) untersucht. Während nach der Formel von DEBYE-WALLER die relative Gesamtintensität ( $I/I_0$ ) mit steigender Temp. kontinuierlich abnehmen sollte, geht sie bei ca.  $210^{\circ}$  durch ein Minimum, um dann mit steigender Temp. bis zu einem Werte (bei  $265^{\circ}$ ) zuzunehmen, der dem bei  $150^{\circ}$  gefundenen Werte entspricht. Die Umkehrbarkeit der Abhängigkeit zwischen  $I/I_0$  u. der Temp. wird weitgehend von der therm. Vorgeschichte des Krystalls beeinflusst, obwohl nur einwandfrei gebaute Krystalle verwendet werden. (Physic. Rev. [2] 47. 94—95. 1/1. 1935. Californ., Inst. of Technol.) ZEISE.

\*) **Ernst Alexander**, *Bemerkung zur Systematik der eindimensionalen Raumgruppen*. Die in der früheren Arbeit (vgl. C. 1929. II. 693) abgeleiteten Raumgruppen  $D_{rr'}$  u.  $D_{rr''}$  haben keine selbständige Bedeutung, sondern sind entweder als  $C_r$  bzw.  $C_r'$  oder als  $C_r^n$  bzw.  $D_r^n$  darstellbar. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 606—07. Dez. 1934. Jerusalem, Hebr. Univ.) BÜSSEM.

**G. E. Ziegler**, *Die Krystallstruktur von Lithiumsulfat-Monohydrat,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$* . Ausführlicher Bericht über die C. 1935. I. 355 referierte Unters. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 456—61. Nov. 1934. Chicago.) SKALIKS.

**W. H. Zachariasen**, *Die Atomanordnung im Kaliumtrithionat  $K_2S_3O_6$  und die Struktur des Trithionatradikals  $(S_3O_6)^{-2}$* . (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 529—37. Dez. 1934. Chicago, Ryerson Phys. Lab. Univ. — C. 1934. II. 719.) BÜSSEM.

**Walter Soller und A. J. Thompson**, *Die Krystallstruktur von Cuproferrit*. Bei der Darst. von Kupferferriten wurde ein Ferrit erhalten, der schwach magnet. war im Verhältnis zu dem kub. Cupriferrit. Chem. Analyse ergab die Zus.  $CuFeO_2$ . Röntgenunters. führte zu einer rhomboedr. Zelle mit  $a = 5,96 \text{ \AA}$  u.  $\alpha = 29^{\circ} 26'$  mit 1 Mol. in der Zelle. Raumgruppe ist  $D_{3d}^5 - R \bar{3}m$ . Die einzelnen Atome besetzen die folgenden Punktlagen: 1 Cu in (0 0 0), 1 Fe in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ , 2 O in  $\pm (u u u)$  mit  $u = \frac{1}{5}$ . (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 17. 5/2. 1935. Arizona, Univ.) GOTTFRIED.

**Eric R. Jette**, *Intermetallische, feste Lösungen*. Es wird angenommen, daß das für die Thermodynamik der Flüssigkeiten u. Gase geltende Gesetz von RAOULT auch auf feste Lsgg. übertragbar ist u. daß die dazu von lösenden wie gel. Atomen u. Molekeln

\*) Krystallstruktur organ. Verbb. vgl. S. 2341.

zu erfüllenden Bedingungen ident. sind mit den Bedingungen für VEGARDS Additivitätsgesetz (Z. Physik 5 [1921]. 17). Ist also Neigung zur Bldg. von Verb. vorhanden, so werden die Gitterkonstanten kleiner sein als die nach dem Additivitätsgesetz errechneten. Demnach entsprechen negative Abweichungen vom Additivitätsgesetz direkt negativen Abweichungen von RAOULTS Gesetz. — Die Ergebnisse mehrerer genauer Gitterkonstantenbest. an intermetall. Systemen mit großen Mischkristallbereichen werden überprüft, u. es wird gefunden, daß zwar eine Reihe intermetall. Systeme dem Additivitätsgesetz gehorcht, positive u. negative Abweichungen aber häufig u. von beträchtlichem Umfange sind. — Der Einfluß der Änderung der Koordinationszahl u. des Auftretens von Überstrukturen auf die Gitterkonstanten wird erörtert u. die wechselseitige Wrkg. ungleicher Atome im festen Zustand auf den effektiven Atomradius besprochen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 75—93. 1934. New York, N. Y., Columbia Univ.)

GOLDBACH.

**C. T. Lane**, *Die Form und die Anordnung von Wismutmikrokristallen, die aus der Dampfphase gebildet sind.* Es wurde der magnet. Widerstand von auf Glas oder Glimmer niedergeschlagenen Wismutfilmen bei  $+20^{\circ}$  u.  $-180^{\circ}$  gemessen, wobei das magnet. Kraftfeld verschiedene Winkel mit der Filmmormalen bildete. Für Dicken von  $0,1-0,4 \mu$  steigt das Verhältnis  $\Delta R_{-180}/\Delta R_{+20}$  steil an, von da ab allmählich bis zu einer Dicke von  $4 \mu$ . Der therm. Widerstandskoeff. zeigt keine solche Anomalie. Röntgenunters. ergab, daß die Krystallite mit (111) parallel zur Unterlage liegen. Es wird angenommen, daß erst von einer Dicke von  $0,4 \mu$  die Mikrokristalle n. Verteilung erlangen. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 17. 5/2. 1935. Yale Univ.)

GOTTFRIED.

**W. Lenz**, *Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Krystalloberflächen.* Die Beugung an einer starren, period. sanft gewellten Fläche wird betrachtet. Die strenge, meist unhandliche RAYLEIGHsche Methode wird durch zwei Näherungsverf., ein geometr.-opt. u. ein wellenopt., ersetzt. Bei dem letzteren wird das Verh. der Welle direkt an der Oberfläche als Superposition der einfallenden u. der an der betreffenden Stelle regulär reflektiert gedachten Welle beschrieben. Die in Anlehnung an die experimentellen Verhältnisse eingeführte Beschränkung auf den Fall  $\lambda/d \leq 1/5$  ( $\lambda$  = Wellenlänge des Molekularstrahls,  $d$  = Gitterkonst. des Krystalls) bringt eine Vereinfachung. Diese ist wesentlich für die Möglichkeit, Näherungsverf. zu entwickeln, die gestatten, für eine sanft gewellte, aber sonst beliebig gestaltete Oberfläche die Intensitäten der Beugungsmaxima zu berechnen, falls eine ebene Welle bzw. ein Strahlenbündel von kleinem Öffnungswinkel einfällt. (Z. Physik 92. 631—39. 7/12. 1934. Hamburg.)

Schnurmänn.

**E. Brandt**, *Geometrisch-optische und wellentheoretische Methode zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Krystalloberflächen.* Die von LENZ skizzierte geometr.-opt. Methode (vorst. Ref.) wird durchgeführt u. mit dem nach RAYLEIGH wellentheoret. durchführbaren Sonderfall sinusförmig gewellter Gitteroberflächen auf ihre Brauchbarkeit verglichen. Prakt. Näherungslsgg. werden angegeben. Die Bedingungen für vollkommene Übereinstimmung werden untersucht. (Z. Physik 92. 640—60. 7/12. 1934. Berlin.)

Schnurmänn.

\*) **David M. Dennison** und **Manfred Johnston**, *Die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation bei symmetrischen Molekülen.* TELLERS (Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik 9 [1934]. 125) Berechnung der Wechselwrkg. zwischen Schwingung u. Rotation von symm. Moll. wird erweitert. Für das Trägheitsmoment  $C$  parallel zur Figurenachse von  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$  berechnen die Vff. aus den bekannten Werten des Trägheitsmomentes  $A$  senkrecht zu jener Achse die Werte 5,90, 5,65, 5,55 u.  $5,55 \cdot 10^{-40}$ . Hiernach betragen die H—H—Abstände in diesen Moll. 1,88, 1,84, 1,83 u.  $1,83 \cdot 10^{-8}$  cm. Für  $\text{CH}_4$  berechnen die Vff. aus den von COOLEY (Astrophysic. J. 62 [1925]. 73) gemessenen Linienabständen das Trägheitsmoment  $I = 5,47 \cdot 10^{-40}$  u. die Kernabstände H—H = 1,81 Å, C—H = 1,11 Å. Hiernach scheint die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in  $\text{CH}_4$  u. den Halogeniden wesentlich dieselben Dimensionen zu haben. Vorausgesetzt wird bei dieser Berechnung, daß die Schwingungen rein harmon. erfolgen. Ferner ermitteln die Vff. die in dem allgemeinen Potentialansatz von ROSENTHAL (C. 1934. II. 2501) für das  $\text{CH}_4$ -Mol. auftretenden Konstanten aus den Grundfrequenzen zu  $A = 7,670$ ,  $B = 0,476$ ,  $C = 0,341$ ,  $D = \pm 1,278$  u.  $E = 0,313$  (sämtlich mal  $10^9$ ) Dyn/cm. Damit werden die Grundfrequenzen der Moll.  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$  u.  $\text{CD}_4$  berechnet. Die dem positiven Vorzeichen der Konstante  $D = 1,278$  entsprechenden

\*) Opt. Unters. organ. Verb. vgl. S. 2338, 2373, 2379.

Frequenzen sind im Einklang mit neueren Unterss. von BARKER u. GINSBURG (C. 1934. II. 1253) über die Absorptionsspektren der schweren CH<sub>4</sub>-Arten. Die bei 1090 cm<sup>-1</sup> gefundene Bande gehört wahrscheinlich zum CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>. (Physic. Rev. [2] 47. 93—94. 1/1. 1935. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) ZEISE.

D. H. Weinstein, *Die abgeänderte Ritzsche Methode*. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 20. 529—32. Sept. 1934. California Inst. of Technol.) SKALIKS.

J. K. L. Mac Donald, *Über die abgeänderte Ritzsche Variationsmethode*. Die theoret. Ergebnisse von WEINSTEIN (vgl. vorst. Ref.) werden in anderer Weise abgeleitet u. erweitert. (Physical Rev. [2] 46. 828. 1/11. 1934.) ZEISE.

Paul C. Cross, *Die Analyse der Schwefelwasserstoffbande bei 10 100 Å*. Einzelheiten u. Ergänzungen der früheren (C. 1934. II. 3903) Analyse der H<sub>2</sub>S-Bande bei 10 100 Å werden mitgeteilt. Von den 91 gemessenen Rotationslinien werden 84 eingeordnet. Die Rotationssterme des Mol. H<sub>2</sub>S lassen sich durch die Theorie des starren Rotators mit einer Korrektur bzgl. der Störung infolge der Rotation (Änderung des Kernabstandes u. des Valenzwinkels) im allgemeinen gut annähern. Jedoch treten zahlreiche Abweichungen auf, die größer als die wahrscheinlichen experimentellen Fehler u. von derselben Größenordnung wie beim H<sub>2</sub>O sind. Auch im Falle des H<sub>2</sub>S erfüllen die „effektiven“ Trägheitsmomente die Gleichung  $I_A + I_B = I_C$  nicht. Für letztere werden folgende genauere Werte angegeben (Grundzustand):  $I_A = 2,667 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_B = 3,076 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_C = 5,845 \cdot 10^{-40}$  g·cm. Der genauere Wert des H—S-Abstandes ist 1,345 Å. (Physic. Rev. [2] 47. 7—14. 1/1. 1935. Californ., Inst. of Technol., Gates Chem. Lab.) ZEISE.

Dana T. Warren, *Ultraviolette Absorption von Joddampf*. Ausführliche Arbeit zu der C. 1934. II. 723 ref. kurzen Mitteilung. Die „lange dünne Brücke“ zwischen den von PRINGSHEIM u. ROSEN einerseits u. KIMURA u. MIYANISHI andererseits untersuchten Banden wird vom Vf. durch das Zusammenfallen der Werte von  $\Delta G' = 70$  cm<sup>-1</sup> u.  $\Delta G'' = 210$  cm<sup>-1</sup> gedeutet, so daß die  $\nu'$ -Serien ebenfalls koinzidieren. Eine ähnliche Deutung gilt vielleicht für die einzelne Serie mit Abständen von 90 cm<sup>-1</sup> am roten Ende der von PRINGSHEIM u. ROSEN untersuchten Banden, die sich bei 2850 Å in die Banden auflöst, die mit dem bei 3413 Å in Fluoreszenz, Emission u. Absorption beobachteten Kontinuum zusammenhängen. Dieses Kontinuum bildet das Absorptionsmaximum an der langwelligen Grenze des Spektrums. Daher stellt es weder ein Elektronenaffinitäts-, noch ein Rekombinations- oder sonstiges Atomspektrum dar. Dies steht im Einklang mit MULLIKENS (C. 1935. I. 19) Theorie dieses Systems. (Physic. Rev. [2] 47. 1—6. 1/1. 1935. Yale Univ., Sloane Phys. Lab.) ZEISE.

M. Romanowa und A. Ferchmin, *Über die Hyperfeinstruktur der roten Linie (6438) des Cadmiums, der gelb-grünen (5649) und der grünen (5562) Linien des Krypton.* Mit dem FABRY-PEROTschen Etalon wurden die Hyperfeinstrukturen folgender Linien bestimmt. Für die grüne Linie des Kr (5562) wurden 5 intensive Komponenten (+0,0020; +0,0040; 0; -0,0016 u. -0,0033 Å) u. 4 schwache Komponenten (+0,0060; +0,0075; -0,0060 u. 0,0079 Å) beobachtet. Für die gelb-grüne Linie des Kr (5649) ergaben sich 4 intensive (+0,0014; +0,0034; 0; -0,0020) u. 3 schwache Komponenten (+0,0068; +0,0092 u. -0,0080), für die rote Linie des Cd (6438) ergaben sich 3 intensive (-0,0034; 0; +0,0035) u. eine schwache breite Linie +0,0092 Å. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] [N. S.] 1933. 55—59. Leningrad, Opt. Inst.) KLEVER.

M. Romanowa und A. Ferchmin, *Über die Hyperfeinstruktur der grünen Kr-Linie 5570*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Hyperfeinstruktur der Linie 5570 Å des Kr mit dem FABRY-PEROT-Etalon bei einem Spiegelabstand von 2 u. 6,25 cm, bei Abkühlung der Kr-Röhre mit fl. Luft, ergab die Anwesenheit von 11 Komponenten. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem Termschema von KOPFERMANN u. WIETH-KNUDSEN (C. 1933. II. 3810). Nur wurde eine neue Komponente (+0,003 Å) u. anstatt der Komponente 0,053 eine andere bei 0,0130 Å gefunden. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] [N. S.] 1. 546—48. 1934. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) KLEVER.

Frank H. Spedding, C. D. Shane und Norman S. Grace, *Die Feinstruktur von H<sub>α</sub>*. Die früheren (C. 1934. I. 174) Feinstrukturunterss. werden mit verbesserter Apparatur u. verfeinerter Analyse der Photometerkurven bei verschiedenen Drucken wiederholt. Die Interferometeraufnahmen ergeben bei H<sub>α</sub> u. D<sub>α</sub> je 3 Komponenten, die direkt beobachtbar sind, während die beiden anderen von der Theorie geforderten Komponenten nicht aufgel. werden können. Aus den Beobachtungen folgt endgültig

die Gleichheit der relativen Intensitäten jener Komponenten für  $H_\alpha$  u.  $D_\alpha$ . Jedoch weichen die gefundenen relativen Intensitäten merklich von den theoret. Werten ab. Diese Abweichungen sind im Einklange mit der Hypothese einer verminderten Anzahl von Atomen in den 3D-Zuständen. Für die Feinstrukturkonstante ergibt sich der Wert  $1/\alpha = 137,4 \pm 0,2$ . Dieses Ergebnis scheint in systemat. Weise von den Anregungsbedingungen abzuhängen, so daß jener wahrscheinliche Fehler eine etwas größere Genauigkeit vortäuscht als der Wirklichkeit entspricht. Jedoch liegt der genaue Wert wahrscheinlich zwischen 137 u. 138. (Physic. Rev. [2] 47. 38—44. 1/1. 1935. Berkeley, Univ. of Californ., Depp. of Chem., Astron. & Physics.) ZEISE.

F. H. Crawford und T. Jorgensen jr., *Die L-Entkoppelung im Molekül LiH*. Für den anomalen oberen Zustand der  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ -Banden von LiH kann man nach VAN VLECK u. DIEKE für nicht zu starke Entkoppelung die Rotationsenergie durch die Gleichung  $F(K) = X_v K(K+1) + Z_v K^2(K+1)^2 + \dots$  darstellen, wobei aber die Koeff.  $X_v$  u.  $Z_v$  ihre übliche mechan. Bedeutung verlieren. Es gilt:

$$X_v = B_v(1 - 4/Y_v - 2), \quad Z_v = D_v + 16 B_v/(Y_v - 2)^3 \text{ u. } Y_v = A_v/B_v,$$

wo  $A_v$  den Abstand des oberen  ${}^1\Sigma$ -Terms von dem vermutlich darüber liegenden  ${}^3\Pi$ -Term ist. Vff. nehmen das Spektrum des LiH erneut auf u. finden ein neues System (vielleicht  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ ) im Ultrarot u. dehnen das alte System vom Grün bis 7000 Å aus. Für kleine Werte von  $v'$  gilt nach diesen Messungen:

$$Y_v = 32,7 + 4,65 v + 3,15 v^2 + \dots,$$

so daß  $B_0 = 3,277 \text{ cm}^{-1}$  wird, während der gemessene Wert  $X_0 = 2,851 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. (Physic. Rev. [2] 45. 737—38. 1934. Harvard-Univ.) ZEISE.

F. H. Crawford und T. Jorgensen, *Bandenspektrum von LiH und LiD*. Die kürzlich (vorst. Ref.) mitgeteilten Beobachtungen über die  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ -Banden von Li<sup>7</sup>H werden durch Aufnahmen in Absorption bei Temp. bis hinauf zu 900° erheblich erweitert. Ähnliche Aufnahmen werden in sehr reinem D<sub>2</sub> gemacht. Das hierbei gefundene Bandenspektrum des LiD erstreckt sich von ca. 3175 Å bis zur Absorptionsgrenze des Mol. Li<sub>2</sub> im Rot u. ist viel linienreicher als das Spektrum des LiH. 34 Banden, die nur einen Teil der neuen Linien umfassen, können dem Li<sup>7</sup>D zugeordnet werden. Nächst dem HD zeigen Li<sup>7</sup>H u. Li<sup>7</sup>D die größten Isotopieverschiebungen, die für Hydridmoleküle zu erwarten sind; die Verschiebung beträgt z. B. im Falle der Bande (17; 0) ca. 147 Å. Die beobachteten LiD-Banden liegen etwas weiter nach kurzen Wellen als die nach der gewöhnlichen Isotopentheorie berechneten Banden. Dies beweist für den oberen  ${}^1\Sigma$ -Term, daß die Potentialkurven des Hydrids u. Deuterids verschieden sind (entgegen der bisher üblich gewesen. Annahme). (Physic. Rev. [2] 46. 746. 15/10. 1934. Harvard-Univ., Jefferson-Phys. Lab.) ZEISE.

William W. Watson, *Vergleich der Spektren von CaH und CaD*. Das Bandenspektrum von CaD wird mit hoher Dispersion aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein in schwerem H<sub>2</sub> brennender Ca-Bogen. Die B- u. C-Banden des Übergangs werden analysiert u. folgende Rotationskonstanten für den Grundzustand der B-Banden CaD gefunden (die Werte für CaH sind vergleichshalber mit angegeben):

	$B_0''$	$\alpha''$	$B_e''$	$D_0''$	$\gamma''$
CaD . . .	2,1777	0,035	2,196	$-4,8 \cdot 10^{-5}$	0,032
CaH . . .	4,2296	0,096	4,2776	$-1,84 \cdot 10^{-4}$	0,045

Für die Rotationskonstanten des Anregungszustandes ergeben sich infolge der Wechselwrgg. mit anderen Zuständen nur angenäherte Werte; genaue Korrekturen können nicht angebracht werden. Die Rotationskonstanten u. Spinaufspaltungen jener Banden werden miteinander verglichen. Für den Grundzustand ergibt sich das Verhältnis  $B_e''/B_0'' = 0,51337$ , während das Verhältnis der reduzierten Massen 0,51276 beträgt. Die Abweichung entspricht einem um 0,059% kleineren Kernabstand im CaD (ähnlich wie im AlD). Die Spinaufspaltung im  $B^2\Sigma$ -Zustand von CaD zeigt nicht die bei CaH beobachtete unregelmäßige Änderung mit der Rotationsquantenzahl  $K$ . Im  $C^2\Sigma$ -Zustand von CaD treten zahlreiche starke Störungen auf, die in dem entsprechenden Zustand von CaH fehlen. (Physic. Rev. [2] 47. 27—32. 1/1. 1935. Yale-Univ.) ZEISE.

J. H. Manley und O. S. Duffendack, *Stöße zweiter Art zwischen Magnesium und Neon*. In einem Gemisch aus Mg-Dampf u. Ne wird durch einen bei kleinen Spannungen brennenden Bogen das Mg-Spektrum angeregt. Die relativen Intensitäten einer Gruppe von Mg II-Linien werden bei verschiedenen Ne-Drucken gemessen. Hieraus wird die Form derjenigen Kurven, die den Wirkungsquerschnitt in Abhängig-

keit von der Energiedifferenz ( $\sigma$ ) zwischen Anfangs- u. Endzustand darstellt, für die Serien  $s$ ,  $d$  u.  $f$  bestimmt. Auf diesem Wege ergeben sich einige Aufschlüsse über den Wirkungsquerschnitt für die Stöße 2. Art zwischen Ne-Ionen u. Mg-Atomen: Der Wirkungsquerschnitt hat einen endlichen Maximalwert für  $\sigma = 0$ . Mit wachsenden negativen Werten von  $\sigma$  nimmt er schneller ab als mit wachsenden positiven Werten. Er hängt von dem  $L$ -Wert des durch Stoß angeregten Zustandes ab u. ist im vorliegenden Falle von der Größenordnung  $10^{-11}$  qcm. (Physic. Rev. [2] 47. 56—61. 1/I. 1935. Univ. of Michigan.) ZEISE.

**P. K. Sen-Gupta**, *Absorptionsspektrum von Mercurisulfid*. In Erwiderung der Kritik von IREDALE u. GIBSON (C. 1934. II. 2799) glaubt Vf. feststellen zu können, daß bei den Vers. jener Autoren das Absorptionsspektrum des HgS nicht von demjenigen des Schwefeldampfes getrennt worden ist, im Gegensatz zu den eigenen Unters. (C. 1934. I. 1284). Ferner geht Vf. nochmals auf die Elektronenstruktur des Mol. HgS ein (Ionenbindung;  $^1\Sigma$ -Grundzustand). (Nature, London 134. 498. 29/9. 1934. Kollhapur, Indien, Rajaram-College, Phys. Dep.) ZEISE.

**Stanley S. Ballard**, *Die Kernmomente von Niobium aus der Hyperfeinstruktur*. Ausführliche Mitteilung über die C. 1935. I. 668 referierte Arbeit. Der Faktor  $g$  des Kerns wird nach den Formeln von GOUDSMIT zu 0,83 ermittelt, so daß für das magnet. Moment ein Wert von 3,7 Kernmagnetonen folgt. (Physic. Rev. [2] 46. 806—11. 1/11. 1934. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

**A. v. Hippel**, *Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenidkrystalle*. Diskussion der UV-Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkrystalle auf Grund der Daten von HILSCH u. POHL (C. 1930. I. 2846). Für CsJ wird eine 2. Doppelbande nachgewiesen, deren Energiedifferenz genau wie bei der 1. Doppelbande durch die beiden Grundzustände des J-Atoms gegeben wird. Beim CsJ ist die langwellige Komponente der Doppelbande bis in die 1. Doppelbande hineingerückt u. das kurzwellige Maximum ins zugängliche Spektralgebiet gelangt; es liegt der Schluß nahe, daß die 2. Doppelbande auch im Spektrum der anderen Jodide u. der Bromide auftritt. Zur Deutung wird angenommen, daß durch die kristallograph. verschiedenen Raumgruppen von Kationen, die ein Anion umgeben, Bandenmaxima erzeugt werden. Es ist möglich, daß das 5. Maximum im CsJ-Spektrum durch Elektronensprünge zu entfernteren Kationen zu deuten ist, die wegen der immer geringer werdenden Energiedifferenzen in ein Maximum für den Sprung des Elektrons „in das Gitter“ zusammenlaufen. (Z. Physik 93. 86—89. 17/12. 1934. Istanbul, Inst. f. Elektrizität d. Univ.) LESZYNSKI.

**J. Frenkel**, *Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronenfarbzentren in Krystallen*. Es wird der Mechanismus von als Farbzentren wirkenden Elektronen in Krystallen (vgl. POHL, C. 1934. I. 2402) betrachtet. Die Betrachtung gründet sich auf die Vorstellung einer teilweise ionisierten festen Lsg. des Alkalimetalls im entsprechenden Salze, die sich durch Entgegenwanderung der dissoziierten Alkaliionen u. deren Vereinigung mit den Elektronen bildet. Es wird ferner eine einfache Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit abgeleitet. Der Vergleich dieser Formel mit der Erfahrung erlaubt es, den Ionisationsgrad der Metallsg., d. h. den Bruchteil der tatsächlich freien Elektronen zu bestimmen. Dieser Bruchteil ergibt sich zu etwa  $10^{-4}$ . Die Dispersion der Wanderungsgeschwindigkeiten unterhalb der Temp. des Knickpunktes der Leitfähigkeitskurve wird durch die Annahme einer teilweisen Ausscheidung (Auskristallisation) der Metallatome in Form einer Kolloidlg. erklärt. (Physik. Z. Sowjetunion 5. 911—18. 1934. Leningrad, Physik.-Techn. Inst.) LESZYNSKI.

**Ostap Stasiw**, *Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen in Alkalihalogenidkrystallen*. Um eine Nachprüfung der an nichtdurchsichtigen Krystallen mittels der Hallkonstante ermittelten Werte für die Elektronenbeweglichkeiten zu ermöglichen, versucht Vf., diese Methode auf die durchsichtigen Alkalihalogenidkrystalle anzuwenden, für die Bestst. der Elektronenbeweglichkeiten nach anderen Methoden (Wanderung der Farbzentrenwolken, gleichzeitige Beobachtung von Stromstärke u. opt. gemessener Zahl der Farbzentren im ganz von Farbzentren erfüllten Krystall) vorliegen. Die Vers. waren nicht durchführbar, da das Magnetfeld die Verteilung der Farbzentren im Krystall verändert u. dadurch zwischen den „Hallelektroden“ ein Konz.-Element entsteht. Da die Ausbildung von Konz.-Unterschieden nur möglich ist, wenn die positiven Ladungen eine Beweglichkeit von der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen besitzen, bestimmt Vf. direkt die Beweglichkeit dieser Ladungen. Die

Beweglichkeit der positiven Ladungen steigt exponentiell mit der Temp. an. Bei Temp. zwischen 600 u. 700°, d. h. am Ende des Störleitungsintervalles, erreicht die Beweglichkeit der positiven Ladungen die der Elektronen. Die Gleichheit der Beweglichkeiten beider Partner der Farbzentren, der Alkalikationen u. der Elektronen, bringt die Bremsung der Elektronenwanderung durch die positiven Ladungen in Fortfall u. macht so die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Farbzentren in h. Krystallen verständlich. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] 1. 147—52. 1935. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Johannes Bärish**, *Die spektrale Verteilung und die Temperaturabhängigkeit des Krystallphotoeffektes an Pyrrargyrit- und Stephanitkrystallen.* Unters. im Bereich von +48 bis —125,5° u. 0,6—1,0  $\mu$ . Das Maximum des Effektes steigt mit abnehmender Temp. nach einer e-Funktion u. verschiebt sich linear mit der Temp. in Richtung der kürzeren Wellen. In der Abhängigkeit des Maximalwertes von der Temp. zeigt sich bei allen Krystallen ein Funktionswechsel. Es wird vermutet, daß es sich hier um eine Erscheinung handelt, die auf Absorption von W.-Dampf zurückzuführen ist. Die Unsicherheit vieler Messungen wird durch eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen primärem u. sekundärem Krystallphotoeffekt beseitigt. An Pyrrargyritkrystallen wurde eine bei Belichtung zunehmende piezoelektr. Kraft festgestellt. (Ann. Physik [5] 21. 804—12. 12/1. 1935. Freital.) LESZYNSKI.

**K. Mitchell**, *Die Theorie des äußeren lichtelektrischen Effektes in Metallen.* I. Der äußere Photoeffekt von Metallen wird vom theoret. Standpunkt aus besprochen; gegen die Theorie von WENTZEL (C. 1929. II. 2537) u. FRÖHLICH (C. 1931. I. 227) werden Einwände erhoben. Die Emission an einer einzelnen Oberfläche wird auf zwei Wegen berechnet, die zu demselben Ergebnis führen. TAMM u. SCHUBIN (C. 1931. II. 17) erhielten auf gleichem Wege ein abweichendes, nach Vf. unrichtiges Resultat. Die Ergebnisse einer allgemeineren Berechnung des Effektes an einer Einzelfläche, bei der die Wrkg. der Lichtreflexion u. -brechung berücksichtigt wird, werden angegeben. Die theoret. Spektralverteilungskurve für *K* wird berechnet u. mit empir. Befunden verglichen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 146. 442—64. 1/9. 1934. Cambridge, Peterhouse.) ETZRODT.

**Franz Hlucka**, *Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle.* Bisher wurde nach den Beobachtungen an den Alkalien angenommen, daß allgemein bei allen Metallen die selektiven Maxima des äußeren lichtelektr. Effektes durch die Normalkomponente des Lichtvektors bzgl. der Kathodenoberfläche bedingt seien. Vf. bestimmt nun die selektiven lichtelektr. Maxima für die Metalle Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Zn für beide Polarisationsrichtungen des Lichtes. Ferner wird für beide Richtungen der lichtelektr. Strom als Funktion des Einfallswinkels gemessen u. näherungsweise berechnet. Es ergibt sich, daß auch die Parallelkomponente ein selektives Maximum liefert. Jeder opt. Eigenschwingung entsprechen zwei nahe beieinander liegende lichtelektr. Maxima, deren jedes je einer der Komponenten des Lichtvektors zugehören. Das Ausbleiben des Effektes für die Parallelkomponente bei den Alkalien wird auf die dort beobachtete Abhängigkeit der opt. Daten von der Polarisationsrichtung zurückgeführt. (Vgl. C. 1933. I. 3420.) (Z. Physik 92. 359—66. 26/11. 1934. Brünn, Physikal. Inst. d. Dtsch. Techn. Hochsch.) ETZRODT.

**H. Greinacher**, *Über einen hydraulischen Zähler für Elementarstrahlen und Photoelektronen.* (Vgl. C. 1934. II. 473. 3096.) Nachtrag über den Auslösungsvorgang der Entladung bei Elementarstrahlen u. Photoelektronen. (Helv. physica Acta 7. 641. 18/10. 1934. Bern.) G. SCHMIDT.

**J. Genard**, *Fluorescence des vapeurs dans le champ magnétique (spectres de fluorescence moléculaire.)* Paris: Hermann 1934. (47 S.) 8°. 12 fr.

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

**Fred Fairbrother**, *Die Bestimmung von Dipolmomenten in Lösung.* Ausführliche Mitt. über die C. 1935. I. 1342 referierte Arbeit. — Die Mol.-Polarisation des Nitrobenzols in *Düsoamyl-* u. *p-Xylollsg.* bei 20, 40, 60, 80, 100 u. 120° wurde gemessen. Aus den Neigungen der Geraden berechnet sich für das Moment des Nitrobenzols ein Mittelwert von  $4,24 \times 10^{-18}$  e. s. E., der sehr gut mit dem Wert für Nitrobenzoldampf 4,23 (GROVES u. SUGDEN, C. 1935. I. 360) übereinstimmt. Mit Hilfe der auf  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 0$  extrapolierten Werte von *P* für die verschiedenen Temp. erhält

man ein viel zu hohes Moment, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die einfache Gleichung von SUGDEN streng gültig wäre. Auch bei Anwendung der Gleichung von RAMAN u. KRISHNAN (vgl. GOSS, C. 1934. II. 2183) erzielt man in diesem Falle kein besseres Resultat. (J. chem. Soc. London 1934. 1846—49. Nov. 1934. Manchester, Univ.) THEILACKER.

**Paul Jaeger**, *Raumladungsmessungen in Bienenwachs während der Erstarrung und im festen Zustand*. Die Unterss. des Erstarrungsvorganges von Bienenwachs unter Spannung (10 u. 20 kV) ergaben beträchtliche Raumladungen u. Gesamtladungen. Die Messung erfolgte in der Weise, daß die durch den Erstarrungsvorgang festgehaltene Raumladungsverteilung durch elektrometr. Messung von durch Zerschneiden erhaltenen Schichten bestimmt wurde. Die Unterss. an festem Bienenwachs unmittelbar nach der Erstarrung (Spannung meist 10 kV) ergaben, ebenfalls unter Verwendung des Schnittverf., daß je nach der Spannungsrichtung die Ergebnisse verschiedene waren infolge der ungleichmäßigen Abkühlung der Probe. An ungeschnittenen Proben wurde ferner auf eindeutige Weise das Vorhandensein von Gesamtladungen bei Zimmer-temp. u. Spannungen von 10, 20, 30 kV festgestellt. Hier wurden außerdem Kommutierungs- u. Kurzschlußverss. ausgeführt. (Ann. Physik [5] 21. 481—502. Dez. 1934. München, Elektrophys. Lab. d. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochsch.) ETZ.

**W. Elenbaas**, *Die Temperaturänderung des Quecksilberbogens bei Zufügung von Cadmium*. Der Gradient eines Hg-Hochdruckbogens steigt bei Hinzufügung von Cd an, u. zwar um bzw. 1; 5; 7,5; 9; 13; 16% bei Zumischung von bzw. 0,22, 0,55, 1, 2,1, 3,9, 7,8 Gewichts-% Cd, obgleich die Ionisierungsspannung des Cd kleiner ist (8,95 V) als die des Hg (10,38 V). Die Erscheinung wird erklärt durch die Temp.-Erniedrigung des Bogens bei Cd-Zusatz: Es wird die Temp.-Änderung bei Zusatz von Cd durch die Messung der Intensitätsunterschiede der Hg-Linien bestimmt u. unter Benutzung der SAHAschen Formel daraus die Änderung des Gradienten berechnet; diese stimmt mit der gemessenen gut überein. (Physica 2. 45—54. Jan. 1935.) KOLLATH.

**Gerhard Gille**, *Untersuchungen an der Kunsman-Anode*. Vf. mißt die Geschwindigkeit konstant beschleunigter Cs-Ionen in Abhängigkeit von der Temp. der Ionenquelle zwischen 650 u. 1300°. Bis 900° ist die Geschwindigkeit konstant, steigt bis 1100° um 0,5 V u. bleibt dann wieder konstant. Die Geschwindigkeitsänderung wird auf eine Änderung der Austrittsarbeit zurückgeführt, u. deren möglicher Zusammenhang mit der  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlung des in der KUNSMAN-Anode vorhandenen Fe diskutiert. Die Austrittsarbeit von Cs-Ionen wird aus Sättigungsstrommessungen bestimmt. Es ergibt sich eine Neigungsänderung der RICHARDSON-Geraden im  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlungspunkt des Fe; die Austrittsarbeit bei der  $\gamma$ -Modifikation ist mit 3,15 V etwa doppelt so groß wie diejenige der  $\beta$ -Phase. — Weiter wird eine modifizierte Form der KUNSMAN-Anode angegeben, die aus einem mit Alkalisalz gefüllten Fe-Röhrchen besteht. Sie zeichnet sich durch starke Emission u. definierte Oberfläche aus. Auch hier ist der Knick im Umwandlungspunkt festzustellen. Die Meßergebnisse werden mit anderen Arbeiten verglichen. Eine befriedigende Erklärung für die Änderung der Austrittsarbeit wird nicht gefunden. Es wird ein starker Einfluß der Oberflächenbedeckung vermutet u. ein Weg zur Unters. dieses Einflusses angegeben. (Ann. Physik [5] 21. 443—56. Dez. 1934. Danzig-Langfuhr, Theoret.-physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) ETZRODT.

**Ludwig Bergmann**, *Ein einfache Methode zum Nachweis der Piezoelektrizität von Krystallen*. Das Prinzip der vom Vf. benutzten Methode zum Nachweis der Piezoelektrizität ist folgendes: Der Krystall, der sich zwischen zwei Metallelektroden befindet, wird period. Druckänderungen unterworfen. An den Elektroden entstehen dadurch period. Ladungsschwankungen, welche in einem über einen Verstärker angeschlossenen Telefon als Ton zur Beobachtung gelangen. Die period. Druckänderungen werden in der Weise erzeugt, daß eine Stimmgabel mit bestimmtem Druck auf den Krystall aufgesetzt u. zum Schwingen gebracht wird. Stimmgabel u. Unterlage des Krystalls bilden die Elektroden, an welche der Verstärkereingang angeschlossen wird. Die Methode ermöglicht den Nachweis der piezoelekt. Erscheinungen an beliebigen großen Krystallstücken u. in gewissen Fällen auch die Festlegung der piezoelekt. Achsen. Verss. zur quantitativen Ausbildung der Methode sind im Gange. (Physik. Z. 36. 31—32. 2/1. 1935. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) ETZRODT.

**Gerald W. Fox und George A. Fink**, *Die piezoelektrischen Eigenschaften von Quarz und Turmalin*. Mit Hilfe der Unters. des umgekehrten piezoelekt. Effektes wurden die piezoelekt. Eigg. von Quarz u. Turmalin studiert. Beim Quarz wurde die

piezoelekt. Konstante von Punkt zu Punkt durch die ganze Probe gemessen, wobei beträchtliche Schwankungen der Konstanten in verschiedenen Quarzstücken beobachtet werden konnten. Es wird auf den Unterschied zwischen den Bewegungen piezoelekt. Platten bei der Belastung mit einem stat. elektr. Feld u. einem Wechselstrom hingewiesen. (Physics 5. 302—06. 1934. Iowa State College, Physics Lab.) WOECKEL.

**S. R. Khastgir und Apil Kumar Das Gupta**, *Eine Gleichrichterwirkung von Pyrosulfitkrystallen*. Im Verlaufe von Unterss. über die Spitzen- u. die Krystallgleichrichtung beobachteten Vff. an gewöhnlichen mineral. Pyrosulfitkrystallen eine eigentümliche gleichrichtende Wrkg., wenn der Krystall in Hg getaucht u. ein Wechselstrom hindurchgeschickt wird. Unter gleichen Bedingungen zeigen Kupferkies-, Pyrit-, Bleiglanz-, Magnetit- u. Molybdänglanzkrystalle keine derartige Wrkg. Der in das Hg tauchende Krystall hatte einen großen-Kontaktbereich, so daß der beobachtete Effekt nach Ansicht der Vff. nicht auf eine Spitzen- oder Krystallgleichrichtung zurückgeführt werden kann. Sie glauben, daß die zwischen Krystall u. Hg-Oberfläche befindliche Luftschicht von großer Wichtigkeit für den Effekt ist, da sich bei Verwendung von anderen Kontakten mit großem Kontaktbereich kein Effekt zeigte. (Current Sci. 3. 153. 1934. Dacca Univ., Physics Lab.) WOECKEL.

**Georges Déchéne**, *Über den Johnson-Rahbeck-Effekt*. In früheren Arbeiten über den JOHNSON-RAHBECK-Effekt wird eine Formel verwendet, nach der die anziehende Kraft  $F$  proportional dem Quadrat der äußeren Spannung  $V$  geht u. sich bei einer Verminderung des Abstandes zwischen Halbleiter u. Elektrode stärker ändert als  $V^2$ , während die meisten Autoren finden, daß  $F$  langsamer als  $V^2$  wächst. Nach neueren Arbeiten ist im Halbleiter selbst ein wesentlicher Spannungsabfall lokalisiert u. die Anziehungskraft hängt vom Quadrat der Feldstärke zwischen Halbleiter u. Metall ab. Die entsprechende Formel, welche außerdem die Oberflächenladungsdichte u. die DE. der Substanz enthält, gibt die Messungen des Vf. an Kreide als Halbleiter-substanz, sowie diejenigen anderer Autoren gut wieder. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 266—68. 1934.) ETZRODT.

**A. Papapetrou**, *Bemerkungen zur Supraleitung*. Eine qualitative Erklärung der Supraleitungserscheinungen ist auf Grund der einfachen Cosinusverteilung der Energie im Wellenzahlraum möglich, wenn man eine fast vollbesetzte Energiezone annimmt, u. den Einfluß der Wärmeschwingungen des Gitters berücksichtigt. Man erhält so auch das TUNNSche Gesetz für den Schwellenwert des Magnetfeldes. Bei der numer. Auswertung entstehen aber Schwierigkeiten, welche auf eine Abflachung des Energiegefälles in der Nähe des Zonenrandes hinweisen. Weitere Schwierigkeiten bei der Abschätzung des Einflusses mechan. Deformationen auf den Sprungpunkt zeigen, daß ein Ersatz der Wrkg. der Wärmebewegungen durch stat. Einfluß nicht gestattet ist. (Z. Physik 92. 513—22. 30/11. 1934. Stuttgart.) ETZRODT.

**E. F. Burton, J. O. Wilhelm und A. D. Misener**, *Die Supraleitfähigkeit von dünnen Filmen*. Zur Unters. der Supraleitfähigkeit von dünnen Filmen (vgl. C. 1934. I. 3565) wurden diese nach einigen ungünstig verlaufenen Vorverss. auf elektrolyt. Wege auf Drähten aus nicht supraleitendem Material erzeugt. Es wurde zunächst festgestellt, daß Proben aus nicht supraleitenden Kernen, die mit einem dünnen Sn-Film bedeckt sind, den allgemeinen Gesetzen der Elektrizitätsleitung bis hinunter zur Temp. des fl. He folgen. Aus der Reproduzierbarkeit der Resultate geht hervor, daß man durch die Elektrolyse gleichmäßige Filme erzeugen kann. Das Verh. des Sn-Films ist nicht abhängig von irgendwelchen Zufälligkeiten der Struktur. Es wurde jedoch gefunden, daß die Umwandlungstemp. abhängig von der Dicke der Filme ist u. daß es für die Dicke einen Grenzwert (etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  cm) gibt, bei der die Supraleitfähigkeit nicht über  $2^\circ$  K einsetzt. Als wichtigstes wurde gefunden, daß das Verh. von supraleitenden Filmen sehr stark von einer Bedeckung durch nicht supraleitende Überzüge beeinflußt wird. Die Supraleitfähigkeit kann oberhalb  $2^\circ$  K bei Schichten unterhalb  $40 \cdot 10^{-5}$  cm unterdrückt werden. Da die experimentellen Bedingungen eine Legierungsbdg. im gewöhnlichen Sinne des Begriffes ausschließen, läßt sich aus den Resultaten folgern, daß für die Erscheinung der Supraleitung eine freie Oberfläche (frei von metall. Berührung) von großer Bedeutung sein muß. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III [3] 28. 65—79. 1934.) WOECKEL.

**F. G. A. Tarr und J. O. Wilhelm**, *Die effektive Permeabilität von Supraleitern*. Es konnten durch einige Messungen an einem Sn-Zylinder die von MEISSNER u. OCHSENFELD (C. 1934. I. 514) erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden. (Trans. Roy. Soc.

Canada. Sect. III [3]. 28. 61—64. 1934. Univ. of Toronto, The MC LENNAN-Lab.) WOECKEL.

**W. Lehfeldt**, *Zur Elektronenleitung in Silber- und Thalliumhalogenidkrystallen. I. Die Elektronenausbeute bei der Lichtabsorption in Spektralgebieten hoher Absorption.* In *TlBr*-Krystallen lassen sich die Erscheinungen des lichtelektr. Primärstromes bei  $-70^\circ$  ebenso vorführen, wie in *AgCl*-Krystallen bei  $-170^\circ$  (für *AgBr* bei  $-185^\circ$  läßt sich — ebenso wie für *TlCl* — die Feldstärke aus techn. Gründen nicht soweit erhöhen, daß man gute Sättigung für den Primärstrom erhält). Alle vom Licht abgespaltenen Elektronen laufen bei genügend hohem Feld zur Anode. Die positiven Ladungen bleiben stehen. Infolgedessen kann man in diesen Krystallen sichere Angaben über den Schubweg der vom Licht abgespaltenen Elektronen machen u. deren Quantenausbeute elektr. messen. Man findet diese auch im Gebiet der hohen ultravioletten Eigenabsorption der Krystalle von der Größe 0,1—0,5.

II. *Untersuchungen über den lichtelektrischen Sekundärstrom.* Krystalle mit großen Schubwegen der Elektronen im lichtelektr. Primärstrom zeigen gleichzeitig eine starke Neigung zur Ausbildung des lichtelektr. Sekundärstromes. Im lichtelektr. Sekundärstrom treten Elektronen aus der Kathode in den Krystall ein u. wandern zur Anode (die Elektronenleitung im Sekundärstrom wird durch Überführungsmessungen an *AgCl*- u. *AgBr*-Krystallen sichergestellt). Die Temp.-Abhängigkeit des Sekundärstromes ist jetzt für *AgCl*, *TlCl*, *AgBr* u. *TlBr* zwischen 0 u.  $-258^\circ$  bekannt. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] 1. 171—86. 1935. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Md. Sharf Alam**, *Die Änderung des Widerstandes von Kobalt in einem longitudinalen Magnetfeld.* Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen (CORKLE, *Physic. Rev.* 22 [1923]. 271) findet Vf. bei Unters. des Widerstandes eines Streifens Co-Metalles von 95% Co-Geh. in einem longitudinalen Magnetfeld eine einem Endwert zustrebende Vergrößerung dieser Größe bei zunehmender Intensität des Magnetfeldes. Bei Abnahme der Intensität wird eine deutliche Hysteresis des Widerstandes festgestellt. Der Endwert des Widerstandes scheint gleichzeitig mit der magnet. Sättigung des Metalles bei einem Feld zwischen 1200 u. 1300 Gauß erreicht zu werden. (*Current Sci.* 3. 155—56. 1934. Patna, Science College, Physics Lab.) WOECKEL.

**Md. Sharf Alam**, *Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld.* Ausführlichere Darst. der vorst. referierten Arbeit. (*Z. Physik* 93. 556—60. 7/2. 1935.) WOECKEL.

**Francis Bitter**, *Eine elementare Diskussion des Ferromagnetismus.* (Vgl. C. 1934. I. 1622.) Die statist. Theorie der spontanen Magnetisierung wird behandelt. Als Grundlage dient das Modell einer geometr. Anordnung magnet. Elemente, in der nur die nächsten Nachbarn sich beeinflussen. Nimmt man an, daß jedes Element der nächste Nachbar irgendeines anderen Elementes ist, so liefert die gewöhnliche WEISS-HEISENBERGSche Gleichung die strenge Lsg. für dieses Modell. Für wirkliche dreidimensionale Krystalle kann eine korrekte Lsg. nicht gegeben werden; sie ist indessen sehr wahrscheinlich charakterisiert durch eine unendlich steile Magnetisierungskurve bei kleinen Feldern bis zum Sättigungswert nach der WEISSschen Gleichung. Die Anwendung eines neuen Verf. auf den Sättigungsteil der Magnetisierungskurve gibt annähernd die beobachtete Abhängigkeit von der Anzahl der nächsten Nachbarn bei nicht zu tiefen Temp. Schließlich wird versucht, quantitativ zu zeigen, daß die Unterschiede zwischen der eben vorausgesetzten Magnetisierungskurve bei kleinen Feldern u. den an Fe- u. Ni-Krystallen tatsächlich beobachteten Kurven von Krystallfehlern herrühren. (*Proc. Roy. Soc., London. Ser. A.* 145. 629—44. 1934. Cambridge, Cavendish Lab.) ETZRODT.

**Clarence Zener**, *Ferromagnetismus und Flüssigkeitsgemische.* Vf. zeigt die enge Analogie zwischen der Entw. der Magnetisierung bei Erniedrigung der Temp. unter den CURIE-Punkt mit dem Phänomen der Ausscheidung zweier Phasen aus einem homogenen Fl.-Gemisch bei Temp.-Erniedrigung (vgl. auch BITTER, vorst. Ref.). (*Physic. Rev.* [2] 46. 824—25. 1/11. 1934. Bristol, Wills Phys. Labor. u. Princeton, Inst. f. advanced Study.) KOLLATH.

**L. W. Mc Keehan**, *Ferromagnetismus in metallischen Krystallen.* Zusammenstellung der Vers.-Ergebnisse u. der daraus abgeleiteten Theorien über das Auftreten von Ferromagnetismus in Fe, Ni, HEUSLER-Legierungen u. hexagonalem Co. (*Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* 111. 11—52. 1934. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Sloane Physics Labor.) GOLDBACH.

**H. Jordan**, *Was ist vom Ferromagnetismus bei kleinen Feldänderungen bekannt? Erwiderung auf die kritischen Bemerkungen in den neueren Arbeiten von Gans und Witke.* Nach der empir. begründeten Aufstellung einfacher Gesetze für den Ferromagnetismus bei kleinsten Feldern, die hauptsächlich in der Fernmeldetechnik Bedeutung erlangten u. sich bewährten, bleiben noch eine Anzahl rein physikal. Fragen ungeklärt. Nach Vf. ist die Wiedergabe der schon bekannten Tatsachen in den Arbeiten von GANS u. von WITKE (C. 1934. I. 1293) unvollständig, u. die Kritik, die daran angeknüpft wird, abwegig, so daß eine geschlossene Wiedergabe der älteren Ergebnisse wünschenswert erscheint. Anschließend wird auf verschiedene Irrtümer und Unvollständigkeiten der genannten Autoren eingegangen. Behandelt werden im einzelnen: Beziehungen der Schleifenform, Oberwellen, Wechselfeld bei überlagerterem konstantem Feld, Desakkomodation, Wirbelströme, Nachwirkungsverluste, Brückenmessungen von WITKE. Definition für reversible Vorgänge, die GANSSche Schleifengleichung, RAYLEIGH-Messungen u. Aufteilung der Verluste in Nachwirkg. u. Hysteresc. (Ann. Physik [5] 21. 405—24. Dez. 1934. Berlin, Karlshorst.) ETRZRODT.

**Richard Gans**, *Bemerkung zur Arbeit von Jordan: Was ist vom Ferromagnetismus bei kleinen Feldänderungen bekannt?* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt eine Veröffentlichung mit Stellungnahme zu den Ausführungen von JORDAN, im Zusammenhang mit einer in Arbeit befindlichen Unters. von WITKE, in Aussicht. (Ann. Physik [5] 21. 425. Dez. 1934. Königsberg, II. Physikal. Inst.) ETRZRODT.

**R. K. Reber**, *Die Wirkung von naszierendem Wasserstoff auf die magnetischen Eigenschaften von Eisen.* An flachen Ringkathoden aus magnet. weichem Fe wurde in 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. KOH elektrolyt. H<sub>2</sub> erzeugt. Die Fe-Ringe wurden aus Blechen aus k. gewalztem Stahl bzw. Armco-Fe hergestellt. Vor dem Vers. wurden die Proben bei 1500° in reinem H<sub>2</sub> zur Reinigung längere Zeit geglüht u. darauf einige Zeit bei 850° im Vakuum gehalten u. dann abgekühlt. Die magnet. Messungen konnten unmittelbar in der Elektrolysezelle ausgeführt werden. Wenn viele Stdn. mit einer bestimmten Mindeststromdichte elektrolysiert wurde, erhielt man eine magnet. Härtung; die Härtung stieg bis zu einem Endwert, über den hinaus keine weitere Zunahme erfolgte. Diese durch die Elektrolyse erzeugte Härte verschwand nicht beim Entfernen des H<sub>2</sub> durch fünfmonatiges Lagern oder durch Glühen der Proben bei 400° im Vakuum. Man muß annehmen, daß durch ungleichmäßige Verteilung des H<sub>2</sub> im Fe eine Übersättigung u. dadurch eine Art „Kaltbearbeitung“ erfolgt u. daß gleichmäßig verteilter H<sub>2</sub> kaum eine Einw. auf die magnet. Eigg. hat. (Physics 5. 297—301. 1934. Yale Univ., Sloane Physics Lab.) WOECKEL.

**Théodore Kahan**, *Thermische Änderung des strukturellen Entmagnetisierungsfaktors in Nickel und Kobalt.* Kurzer Bericht über die C. 1935. I. 29 referierte Arbeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 349—51. 1934.) ETRZRODT.

**S. Ramachandra Rao**, *Der Magnetismus von Zinn.* Die magnet. Suszeptibilität von kolloidalem Sn wird nach der Methode von CURIE untersucht. Weißes, kompaktes Sn hat die Suszeptibilität 0,0360, die bis 220° konstant bleibt. Beim F. (233°) fällt dieser Wert schnell auf —0,0455. Beim Abkühlen erhält man bei 30° wieder den Wert +0,0360. Bei der magnet. Unters. kolloidalen Pulvers wird die Suszeptibilität bei abnehmender Teilchengröße diamagnet. Der Diamagnetismus kann bei weiterer Teilchenverkleinerung beträchtliche Werte annehmen. Durch Schmelzen u. Rekristallisieren werden die Materialien wieder paramagnet. Auf Grund der Vers.-Bedingungen ist der Einfluß von chem. oder ferromagnet. Verunreinigungen ausgeschlossen. Sowohl nach theoret. Erwägungen als auch nach experimentellen Befunden ist der Paramagnetismus des weißen Sn wahrscheinlich keine Eig. des Atoms, sondern er hängt von der Kristallstruktur des Metalles ab. Die atomare Suszeptibilität von Sn kommt dem für graues Sn experimentell gefundenen Wert von  $-41,54 \cdot 10^{-6}$  nahe. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. 123—42. 1934. Annamalainagar, Annamalai Univ.) WOECKEL.

**W. J. de Haas** und **E. C. Wiersma**, *Weitere Versuche über die adiabatische Abkühlung von magnetischen Stoffen.* (Vgl. C. 1934. II. 3735.) Vff. kühlen Kaliumchromalaun mit Helium auf ca. 1,2° K ab u. legen Felder bis zu 24000 Gauss an, die sie bei fast absol. Vakuum ( $6 \cdot 10^{-6}$  mm) bis auf 6—28 Gauss reduzieren. Im extremsten Fall kommen sie so auf 0,017° K; die Temp. bleibt 20 Min. fast konstant. Wegen der apparativen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Physica 2. 81—86. Febr. 1935. Leiden, Univ., KAMERLINGH-ONNES-Lab.) W. A. ROTH.

**H. Zeise**, *Spektralphysik und Thermodynamik. Die Berechnung von freien Energien, Entropien, spezifischen Wärmen und Gleichgewichten aus spektroskopischen Daten und*

die Gültigkeit des dritten Hauptsatzes. IV. Teil. Die aus spektroskopischen Daten berechneten homogenen Gasgleichgewichte. (III. vgl. C. 1934. II. 3911.) (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 885—90. Dez. 1934. Berlin.) LESZYNSKI.

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew, Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. Auf Grund von bekannten thermodynam. Beziehungen werden verschiedene Formen der Zustandsgleichung abgeleitet, die gewissen vorgegebenen Bedingungen entsprechen. Als allgemeinste Formen ergeben sich folgende: 1.  $p v = R \psi + v \cdot f_v(t, v)$ ; 2.  $p v = R \psi - p \cdot f_p(t, p)$ . Im ersten Falle wird der Virialteil der Zustandsgleichung mit Hilfe des explizite eingeführten Zusatzdruckes  $\Delta p = f_v(t, v)$  dargestellt. Im zweiten Falle ist dieser Kohäsionsdruck  $\Delta p$  durch das Aggregationsvolumen („Volumendeviation“)  $\Delta v = f_p(t, p)$ , also durch eine explizite Funktion der Celsius temp. u. des Druckes ersetzt ( $\psi$  stellt die absol. Temp. dar). Somit lassen sich die Abweichungen vom CLAPEYRONschen System ( $p v = R \psi$ ) entweder mit Hilfe einer  $K r a f t$  vorstellung („Kohäsion“) oder  $R a u m$  vorstellung („Aggregation“) beschreiben. Jene beiden Ausdrücke können leicht ineinander übergeführt werden. Die gleichzeitige Verwendung beider Vorstellungen ist entbehrlich. Die Raumvorstellung bietet manche theoret. u. prakt. Vorteile. (Z. Physik 90. 331—41. 1934. Leningrad.) ZEISE.

Witold Jacyna (Jacyno), Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminären Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung. Vf. geht kurz auf einen Hinweis von KOJALOWITSCH ein, wonach der vom Vf. (vgl. vorst. Ref.) angegebene Beweis seines Theorems nur dann vollständig ist, wenn die hierin auftretende Temp.  $\psi$  unendlich sein kann. (Z. Physik 91. 353. 5/10. 1934. Leningrad.) ZEISE.

Witold Jacyna (Jacyno), Die Eigenschaften der realen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Die kürzlich (vgl. vorst. Ref.) aufgestellte Zustandsgleichung wird für He bei nicht zu tiefen Temp. vereinfacht u. zur Berechnung des JOULE-THOMSON-Effektes des He zwischen  $-150$  u.  $500^\circ$ , sowie  $0$ — $150$  kg/qcm angewendet. Hierbei wird die spezif. Wärme des He im untersuchten Gebiete als konstant angenommen. Für die beiden Reihen von Extremzuständen bei konstantem Druck bzw. konstanter Temp. ergeben sich aus jener Beziehung die Gleichungen  $t = -2/b \sqrt[4]{p}$  (Isobare des JOULE-THOMSON-Effektes) bzw.  $p = (-1/b t)^4$  (Isotherme des JOULE-THOMSON-Effektes). Die zusammengehörigen Wertepaare  $p, t$  werden hiermit berechnet. Diese Extremzustände fallen mit den Inversionspunkten zweiter Ordnung nur annähernd zusammen. — Aus den graph. Darst. der Ergebnisse läßt sich die Erklärung für die von ROEBUCK u. OSTERBERG (C. 1933. II. 3398) beobachtete Unabhängigkeit des JOULE-THOMSON-Effektes vom Druck u. von der Temp. bei mäßigen Werten dieser Zustandsgrößen entnehmen: Im gewöhnlichen Temp.-Bereiche tritt nämlich eine merkliche Druckabhängigkeit des Effektes nur bei äußerst kleinen u. hier schwer zugänglichen Drucken auf; ähnliches gilt für die Temp.-Abhängigkeit. (Z. Physik 91. 349—52. 5/10. 1934. Leningrad.) ZEISE.

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. II. Der Jouleeffekt bei Helium. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit den von SCHEEL u. HEUSE (Ann. Physik 40 [1913]. 473) gemessenen spezif. Wärmen des He werden der JOULE-Effekt  $\mu_V = (\delta t / \delta p)_V$ , wobei  $U$  die innere Energie bezeichnet, sowie die isotherme Änderung von  $U$  mit dem Vol.  $(\partial U / \partial V)_t$  bzw. die „calor. Nahwrkg.“ gemessen; hierbei handelt es sich um überwiegend negative Größen. Ferner werden die so bestimmte Inversionslinie erster Ordnung ( $\mu_V = 0$ ) sowie die  $\mu_V$ -Isothermen u. Isobaren tabellar. u. graph. dargestellt. Einige Ergebnisse werden mit denen von ROEBUCK u. OSTERBERG (C. 1935. I. 364) verglichen. Wenn das von diesen Autoren bei  $200^\circ$  vermutete Minimum von  $\mu_V$  überhaupt existiert, dann könnte es nur bei einer höheren Temp. liegen. (Z. Physik 92. 204—11. 12/11. 1934. Leningrad.) ZEISE.

K. Jablczynski, Über die Zustandsgleichung für Gase. II. (I. vgl. C. 1932. II. 2605; vgl. auch C. 1935. I. 30.) Während nach den früheren Überlegungen des Vf. die Volumenkorrektur  $b$  in der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung konstant bleibt, soll der Druckkoeff.  $a$  eine Funktion  $f(v, T)$  des Vol. u. der Temp. sein, die folgende lineare Form hat:  $f(v, T) = f_1(v) - f_2(v) \cdot T$ . Das hierdurch in der Zustandsgleichung entstehende 1. Zusatzglied  $f_1(v)/v^2$  entspricht dem VAN DER WAALS-

schen Kohäsionsdruck, das 2. Zusatzglied  $-f_2(v) \cdot T/v^2$  dem Abstoßungsdruck zwischen den Gasmoll. Bei genügend hoher Temp. überwiegt das 2. Glied das 1. u. macht so den inneren Druck negativ. Das ist in den Fällen H<sub>2</sub> u. He schon bei gewöhnlichen Temp. verwirklicht. Auch die anderen Gase müssen bei hinreichend hohen Temp. in diesen Zustand übergehen. Wenn  $f_1(v) = f_2(v) \cdot T$  ist, dann geht das Gas durch den  $\alpha$ -Inversionspunkt. Eine Berechnung von  $f_1(v)$  aus den vorliegenden  $T, v, p$ -Werten für CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zeigt, daß diese Funktion hier tatsächlich in weiten Temp.- u. Druckgrenzen konstant ist. Die andere Funktion  $f_2(v)$  läßt sich nicht in einfacher Weise theoret. ermitteln. Vf. entwickelt sie in eine Reihe:

$$f_2(v) = A + B/v + C/v^2 + \dots,$$

die folgende Bedingungen erfüllen soll: 1. Sie soll mindestens vom 2. Grade sein, also 2 Inversionspunkte auf jeder Isotherme liefern; 2. ihr Maximum soll an derselben Stelle wie das Maximum von  $p v^2$  (bei  $v = 2b$ ) liegen. Wenn nur die ersten 3 Glieder berücksichtigt werden, dann ergibt sich nach der 2. Bedingung:  $f_2(v) = A + B(v-b)/v^2$ . Diese Beziehung wird ebenfalls an vorliegenden Versuchsdaten geprüft. Hierbei erhält Vf. einige weitere Beziehungen. (Physik. Z. 35. 731—37. 1934. Warschau, Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) ZEISE.

\*) **Gerhard Naeser**, *Die spezifische Wärme des Eisencarbides Fe<sub>3</sub>C*. Über die spezif. Wärme von Fe<sub>3</sub>C liegen wenig direkte Messungen vor. Elektrolyteisen wird auf 0,9% hochgekohlt, u. der Zementit (mit nur 0,16% Verunreinigung) durch Elektrolyse gewonnen u. in einer evakuierten Platinhülle untersucht. Gemessen wird die mittlere spezif. Wärme zwischen 25 u. —188 bzw. +765°, wobei keine Zers. zu bemerken war. Die Zahlen von LEVIN u. SCHOTTKY (1913) schließen sich den Werten des Vf. gut an, während UMINOS Daten (1926) einen ganz anderen Verlauf zeigen. Die mittleren spezif. Wärmen steigen rasch zu einem Maximum (25—250° 0,1558), um dann fast konstant zu bleiben. Bei der *magnet. Umwandlung* (ca. 210°) werden ca. 0,3 kcal/Mol frei, doch wird die gesamte Umwandlung, die sich über ein großes Gebiet erstreckt, mehr Wärme entwickeln. Der Verlauf der wahren spezif. Wärmen ähnelt dem bei Ni beobachteten. Die KOPP-NEUMANNsche Regel versagt bei Fe<sub>3</sub>C. Die *Bildungswärmen* des Zementits aus reinem Graphit oder amorphem Kohlenstoff werden bis 800° berechnet: sie gehen bei 300—400° durch ein flaches Maximum. Die wahren spezif. Wärmen werden tabelliert. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 16. 207—10. 1934. Düsseldorf.) W. A. ROTH.

**R. Jessel**, *Die Wirkung von gelöster Luft auf die spezifische Wärme des Wassers*. Gel. Luft erhöht die spezif. Wärme von Fl. CALLENDAR u. BARNES fanden (1902), da sie das W. luftfrei untersuchten, die niedrigsten Werte. Vf. arbeitet wie CALLENDAR u. BARNES nach der Strömungsmethode: W. fließt durch ein enges Rohr, das einen elektr. beheizten Manganindraht enthält; die Temp.-Differenz am Ein- u. Austritt wird bei konstantem Strom bestimmt, wobei der Wärmeverlust durch die Kombination von mehreren verschieden angesetzten Verss. eliminiert wird. Die gel. Luft wird in Stufen durch Erhitzen u. Kochen entfernt. Zur Best. der hineingeschickten Energie werden  $i$  u.  $e$  durch Kompensation gemessen. Die Temp.-Differenz des ein- u. austretenden W. wird mit Hilfe von zwei gegeneinander geschalteten Pt-Widerstandsthermometern bestimmt, die bei 0, 100 u. 444,6° geeicht werden. Die Zeitmessungen sind auf  $1/5000$ , die Temp.-Messungen auf 0,001° genau. — Vf. arbeitet zwischen 10 u. 68° u. gibt die Resultate in absol. Joules an. Die Resultate für luftfreies W. sind bis auf  $1/2000$  mit denen von BARNES ident. (Minimum bei ca. 37°). Die Form der Kurve wird nach CALLENDAR durch den natürlichen Zuwachs von  $C_p$  mit der Temp., das Auflösen der Eismoll. u. die Bldg. von Dampfmoll. erklärt. Treten Luftbläschen auf, so verdampft W. in den Gasraum u. die scheinbare spezif. Wärme steigt; in lufthaltigem W. tritt das Minimum bei merklich tieferer Temp. auf (25°). Da der Luftgeh. bei 15° die spezif. Wärme um 1‰ erhöht, muß man die Cal. als die Wärmemenge definieren, die 1 g luftfreies W. von 14,5 auf 15,5° erwärmt. Die Werte von BARNES werden umgerechnet, ebenso die Daten von JAEGER u. v. STEINWEHR (1921), bei denen die benutzten Temp.-Erhöhungen reichlich klein sind (Minimum von  $c_p$  zwischen 30 u. 35°); ihr W. scheint etwas Luft enthalten zu haben. Auch die Werte von HERCUS u. LABY bei 15 u. 20° (1927) sind höher als die von BARNES u. dem Vf., während die von ROWLAND-DAY (1898) ihnen sehr nahe liegen. BOUSFIELDS fanden 1926 das Minimum bei 25°: ihr W. wird mit Luft gesätt. gewesen sein, was auch das Maximum bei 80°

\*) Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 2341.

erklären könnte. Die Messungen der älteren Beobachter scheinen exakter zu sein, als man bisher glaubte, aber sie sind durch wechselnde Mengen gel. Luft etwas gefälscht. (Proc. phys. Soc. 46. 747—63. 1/11. 1934.) W. A. ROTH.

**A. Basilewitsch**, *Die Wärmekapazität mineralischer Rohstoffe*. Mit einem N-Calorimeter werden die Wärmekapazitäten (Wärmeabsorption von 20 bis 300—1000°) von Proben folgender Stoffe bestimmt: *Kaolin, Ton, Diatomit, Talk, Zirkon, Calcit, Magnesit, Chromit*. Die Ergebnisse sind tabellar. dargestellt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyryje] 9. Nr. 3. 48—50. 1934.) R. K. MÜLLER.

**J. R. Roebuck** und **H. Osterberg**, *Der Joule-Thomson-Effekt in Argon*. (Vgl. C. 1935. I. 865; vgl. auch C. 1933. II. 2653. 3398; He.) Das Ar enthält nur 0,5% N<sub>2</sub>. Gemessen wird zwischen —130 u. 300°, 1 u. 200 at. Die Kurven ähneln den für Luft u. N<sub>2</sub> erhaltenen. Der Inversionspunkt ( $\mu = 0$ ) steigt mit fallendem Druck von —119,6° bei 300 at bis —146,2° bei 60 at. Da  $C_p$  bei höheren Temp. nicht gemessen ist, können weitere thermodynam. Berechnungen nicht angestellt werden. Die zahlreichen Tabellen u. Kurven müssen im Original eingesehen werden. (Physic. Rev. [2] 46. 785—90. 1/11. 1934. Univ. of Wisconsin, Dept. of Phys.) W. A. ROTH.

**Missenard-Quint**, *Über die Gesetze der Verdampfung*. Durch Analogieschlüsse mit den Gesetzen der Konvektion gelangt Vf. zu der Formel: pro Zeit- u. Oberflächeneinheit verdampfende  $M = \beta (F - f) / (H - F)$ , wo  $F$  die Tension des Dampfes an der verdampfenden Oberfläche,  $f$  die Tension in der Umgebung,  $H$  der Gesamtdruck ist. Der Wert von  $\beta$  hängt von den Versuchsbedingungen ab. Ist  $\alpha$  der entsprechende Konvektionskoeff., so ist  $\beta = \alpha \cdot D$  des Dampfes/ $c_p$  des Dampfes. Für W. ist  $\beta = 2,6 \cdot \alpha$ . Die Schlußfolgerungen werden durch Verss. gestützt; Versuchsdaten werden nicht angegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1023—24. 12/11. 1934.) W. A. ROTH.

**Malcolm P. Applebey**, **Franzo H. Crawford** und **Kenneth Gordon**, *Dampfdrucke von gesättigten Lösungen. Lithiumchlorid und Lithiumsulfat*. Die Dampfdrucke von Lsgg. von LiCl u. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind nach der stat. Methode noch nie bestimmt worden. Die *D.D. der gesätt. Lsgg.* werden bis zu 155 bzw. 104° in Pipetten aus Borosilicatglas bestimmt, zugleich werden die *Löslichkeiten* genau festgestellt. Die Dampfdrucke werden bei hohen Temp. direkt manometr. gemessen, bei tiefen mit einem Differentialtensimeter. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. greifen wie solche von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Glas langsam an. Meßbereich bei LiCl 60—180, bei Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25—110°. LiCl · 1 H<sub>2</sub>O + LiCl · 2 H<sub>2</sub>O sind bei +19,1 ± 0,25° im Gleichgewicht mit der gesätt. Lsg. Der *Umwandlungspunkt* von LiCl · 1 H<sub>2</sub>O u. Anhydrid ist +93,5 ± 0,5°. Der Dampfdruck der gesätt. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 1 H<sub>2</sub>O-Lsgg. ist innerhalb des ganzen Meßbereiches durch die Formel:

$$\log p = -2230/T + 8,794$$

darzustellen; Kp.<sub>700</sub> 103,8°;  $d p/d t = 27,49$  mm pro Grad. *Verdampfungswärme* von 1 Mol W. aus der gesätt. Lsg. beim Kp. 9,98 kcal; *Lösungswärme* von 1 Mol Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O —5,50 kcal (THOMSEN in verd. Lsgg. —3,41). Für LiCl ist die Dampfdruckkurve nur oberhalb 120° linear:  $\log p = -2293/T + 8,075$ ; Kp.<sub>700</sub> 168,6°;  $d p/d t$  beim Kp. 20,58 mm pro Grad; *Verdampfungswärme* von 1 Mol W. aus der gesätt. Lsg. 10,40 kcal; *Lösungswärme* von 1 Mol LiCl in der gesätt. Lsg. ca. 350 cal. Der osmot. Druck der Lsgg. beim Kp. wird berechnet.  $P/c$  ist für Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weit höher als für die etwa gleich l. Sulfate von Na u. Rb; das gleiche gilt in verstärktem Maße für LiCl. *Hydratationswärme* LiCl → LiCl · H<sub>2</sub>O bei 93,5° + 4,95 kcal. (J. chem. Soc. London 1934. 1665 bis 1671. Nov. Oxford, St. John's Coll.) W. A. ROTH.

**Ewald Plake**, *Ein verbessertes Differentialebullioskop*. Zu den im nachst. Ref. behandelten Messungen mußte ein App. konstruiert werden, der in einer 0,001-n. Lsg. auf 10<sup>-4</sup> Grad genau arbeitet. Zu dem Zweck wird das SWIETOSLAWSKISCHE Differentialebullioskop verbessert. Die zu untersuchende Lsg. (ca. 150 g) siedet in einem niedrigen, von unten elektr. beheizten, versilberten Metallgefäß, dem seitlich Salz, W. oder Lsg. zugeführt werden kann. Durch ein 40 cm langes, silbernes Steigrohr spritzt ein Gemisch von Lsg. u. Dampf gegen ein mit Hg gefülltes Gefäß, in dem sich die acht Thermolemente befinden. Zwei solche Ebullioskope (W.-W.; Lsg.-W., Lsg.-Lsg.) sind durch Thermolemente miteinander verbunden. Die Thermosäule wird mit einem BECKMANN geeicht. Die herabtropfende Lsg., die die Thermolemente beheizt, ist um 3,9% verdünnter, als sich aus der Einwaage ergibt. Die Messung ist bei einer Siedepunkterhöhung von 5 · 10<sup>-3</sup> Grad u. darüber auf 1% genau, bei 10<sup>-3</sup> Molen in 1000 g W. kann der Fehler auf 10% ansteigen. Geprüft wird der App. an *Rohrzucker* u. *Resorcin* (0,0008—0,33-n.). Im Mittel wird in den verd. Lsgg. eine *molare Siedepunkterhöhung* von 0,52° gefunden. In größeren Konz. besteht guter Anschluß

an fremde Messungen: der osmot. Koeff. ist bei Rohrzucker etwas größer, bei Resorcin etwas kleiner als 1, genau wie bei kryoskop. Verss. (Z. physik. Chem. Abt. A. 172. 105—12. Febr. 1935. Berlin, Univ., I. physik. Inst.) W. A. ROTH.

**Ewald Plake**, *Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte.* (Zur Apparatur vgl. vorst. Ref., zur Theorie C. 1932. II. 573 [Verdünnungswärmen.])  
 Untersucht werden  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $CuSO_4$  (das sich beim Sieden langsam zers.),  $MnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ; *Ca-Acetat*,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ; *K-Oxalat*,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$ . Konz.-Grenzen meist 0,0008—0,30-molar. Bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle ist der osmot. Koeff. stets kleiner als der aus Gefrierpunkts-erniedrigungen folgende. Die nach DEBYE ohne Berücksichtigung des Ionenradius berechneten osmot. Koeff. überschneiden sich mit den beobachteten. Von ca. 0,1-mol. Lsgg. ab ist die molare Siedepunktserhöhung  $< 0,5$ , was nach ARRHENIUS Assoziation bedeuten würde, während die gel. Stoffe sicher ganz dissoziiert sind. Die gegenseitige Hemmung der Ionen durch die doppelte Ladung ist also sehr groß. Die DEBYE'sche Gleichung, nach GRONWALL, LA MER u. SANDVED erweitert, befriedigt erst von einem Ionendurchmesser von 4 Å an ( $MgSO_4$ ); für  $CdSO_4$  ( $a = 3-3,5$  Å) ist die Übereinstimmung schlechter.  $da/dT$  ist zu vernachlässigen, da sich aus kryoskop. u. ebullioskop. Daten gleiche Werte ergeben. Bei den genannten Sulfaten liegt keine Assoziation vor. In der gleichen Spalte des period. Systems hat das Element mit dem größeren At.-Gewicht den kleineren Ionendurchmesser. — Bei den 2—1- u. den 1—2-wertigen Salzen sind die aus Gefrierpunktniedrigungen u. Siedepunktserhöhungen abgeleiteten osmot. Koeff. weniger verschieden als bei der  $Me^{II}SO_4$ -Salzen; Ausnahmen bilden *Ca-Acetat* u.  $Pb(NO_3)_2$ . Für die verdünntesten Lsgg. der anderen Salze gilt das DEBYE'sche Grenzgesetz ungefähr. Bei Berücksichtigung der weiteren Glieder ergeben sich Ionendurchmesser zwischen 3 u. 5 Å, ähnlich wie aus kryoskop. Daten folgt, so daß auch für die unsymm. Salze  $da/dT$  zu vernachlässigen ist. Auffallend ist, daß *Ca-Acetat* u.  $Pb(NO_3)_2$  abnorm kleine osmot. Koeff. geben, während sich das *K-Oxalat* u. verhält.  $Pb(NO_3)_2$  zeigt auch Verdünnungswärmen, die auf die Ggw. von viel nichtdissoziierten Anteilen schließen lassen. Bei 100° ist der DEBYE-Effekt wegen der weit kleineren DE. des W. größer als bei 0°, andererseits zerfallen nichtdissoziierte Anteile bei 100° leichter als bei 0°. Sind also undissoziierte Anteile vorhanden, so muß die Differenz der osmot. Koeff. bei beiden Temp. kleiner sein, als wenn die Salze ganz in die Ionen zerfallen sind. Die Differenz wird für  $m = 0,0065$  u. 0,16 für die 15 untersuchten Salze tabelliert. Danach ist (in Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Verdünnungswärme) bei  $Ca(NO_3)_2$ , *K-Oxalat*,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$  u.  $Pb(NO_3)_2$  bei tiefen Temp. Assoziation vorhanden, bei  $Pb(NO_3)_2$  auch noch bei 100°. Die Hypothese von NERNST wird also auch durch die Siedepunktserhöhungen verifiziert. Auf einige Abnormitäten im Verlauf der osmot. Koeff. mit der Konz. wird hingewiesen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 172. 113—28. Febr. 1935. Berlin, Univ., I. phys. Inst.) W. A. ROTH.

**Josef Harand**, *Die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen.* Die krit. Erscheinungen u. ihre Deutung werden ganz ausführlich dargestellt (viel Literatur!). Vf. will eine einfache, schnelle u. gefahrlose Methode zur Best. der krit. Temp. mit wenig Substanz ausarbeiten u. den Einfluß von Verunreinigungen untersuchen. Eine Al-Kugel von 56 mm Durchmesser ist mit einer 1 mm weiten senkrechten Bohrung, daneben mit einer Bohrung für das Thermometer u. einem waagerechten Schaufkanal von  $5 \times 1$  mm Weite versehen. Die Kugel wird elektr. beheizt. Beobachtet wird mit dem EMICH'schen Schlierenmikroskop. Bestst. von FF. ergeben die Brauchbarkeit des App. zwischen 120 u. 285°. Metallblöcke sind App. mit Fl. vorzuziehen. Die Vers.-Röhrchen haben 0,3—0,5 mm lichte Weite, 0,05—0,08 mm Wandstärke u. 5—8 mm Länge. Es kommt sehr auf den richtigen Füllungsgrad an: Füllung des Röhrchens zu etwas mehr als ein Drittel, ohne daß die Luft entfernt wird. Die Handhabung wird genau beschrieben. Von 500 Verss. traten nur zwei (gefahrlose) Explosionen ein. — Gefunden wird für Ä. im Heizblock 193,8°, in Fl.-Bad 193,5°, *Methylchlorid* 141,8 bzw. 141,3°, *Methylenchlorid* 237,7 bzw. 237,3°, *Chlf.* 263,5 bzw. 263,3°,  $CCl_4$  282,9 bzw. 282,6°.  $T_{krit.}/T_{760}$  ist für Methylchlorid merklich kleiner als für die anderen Verbb. *n-Butan* 151,2 bzw. 150,7, *Isobutan* 133,6 bzw. 133,8°, *techn. Butan* 139,0 bzw. 139,6°. Man sieht den Einfluß von Verunreinigungen. Dieser wird weiter an den Systemen *Bzl.-Toluol* u. *Chl.-CCl<sub>4</sub>* studiert. Der Verlauf ist fast geradlinig. 2% Toluol erhöhen die krit. Temp. des Bzl. um 1°. Die PAWLEWSKISCHE Mischungsregel (1882) stimmt auf etwa 1°. — Zur Unters. von W. dienen Quarzcapillaren. Vf. findet 374,6°;

die krit. Temp. des schweren W. wäre leicht mit der Mikroapparatur zu bestimmen. — Nachwort von F. Emich (S. 181—184). Lsgg. sollten eingehender untersucht werden; der Einfluß der Luft im Röhrchen ist zu prüfen. Die Mikromethode mit zugeschmolzenen Röhrchen ist eines weiten Ausbaus fähig. (Mh. Chem. 65. 153—84. Jan. 1935. Graz, Techn. Hochsch., Inst. f. physik. Ch.) W. A. ROTH.

Nelson P. Nies und Don M. Yost, *Die thermodynamischen Konstanten von Jodtrichlorid*. Vff. bestimmen bei 24,8 u. 34,8° den Dampfdruck u. das Verhältnis  $Cl_2/JCl$  im Dampf über dem Zweiphasengemisch von fl.  $JCl$  u. festem  $JCl_3$  u. berechnen die Wärmetönung der Rk.  $(Cl_2) + (JCl) = (JCl_3) \cdot (Cl_2)/(JCl)$  ist bei 24,8°  $0,888 \pm 0,005$  ( $p = 49,3 \pm 0,2$  mm), bei 34,8°  $1,320 \pm 0,026$  ( $p = 100,0 \pm 0,3$  mm).  $K$  ist bei 25°  $1,09 \cdot 10^{-3}$ , bei 35°  $4,36 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Delta H = -25,30$ ,  $\Delta F_{298} = -4,04$  kcal. Aus den Daten für  $(JCl)$  folgt für  $[J] + \frac{3}{2}(Cl_2) = [JCl_3]$   $\Delta H = -21,15$ ,  $\Delta F_{298} = -5,41$  kcal. BERTHELOT fand 16,3 kcal als Bildungswärme. Die virtuelle Standardentropie von  $[JCl_3]$  ist bei 25° 41,1 cal/Grad. (J. Amer. chem. Soc. 57. 306—07. Febr. 1935. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates chem. Lab.) W. A. ROTH.

J. Errera, *Le moment électrique en chimie et en physique. Généralités et méthodes*. Paris: Hermann et Cie. 1935. (48 S.) 14 fr.

J. Errera, *Le moment électrique en chimie et en physique. Moment électrique et structure moléculaire*. Paris: Hermann et Cie. 1935. (62 S.) 15 fr.

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

J. Pryce-Jones, *Thixotropie*. (Vgl. C. 1935. I. 802.) Vortrag. Nach einer kurzen histor. Übersicht bespricht Vf. ausführlich das Wesen der Thixotropie u. beschreibt einige bekannte thixotrope Systeme, darunter Heidehonig, ZnO in Paraffin, Pigmente in Leinöl usw. Eine Mischung von  $TiO_2$  mit Leinöl ist typ. thixotrop, Al-Stearat ruft eine besondere Art von Thixotropie hervor („false body“).  $TiO_2$  in Paraffinöl wird durch Al-Stearat dispergiert. Oleinsäure ruft immer Dispersion hervor, im System  $TiO_2$ /Leinöl/Oleinsäure kann aber durch Zusatz von Al-Stearat die Thixotropie wieder hervorgerufen werden, wenn der Oleinsäuregeh. nicht zu groß ist. Ähnliche Effekte treten in hochdispersen Emaillelacken auf, wo Gummi der dispergierende Bestandteil ist. — Das Auftreten von Thixotropie in Farben u. Lacken hängt von vier Faktoren ab: Pigmentkonz., Benetzbarkeit des Pigments, Ggw. von Seifen u. von W.; außerdem spielen die Dimensionen des Untersuchungsgefäßes eine große Rolle. Alle thixotropen Systeme sind plast., aber durchaus nicht alle plast. Systeme thixotrop. — Vf. untersucht 5 Mischungen von  $TiO_2$  mit 0—100% Oleinsäure bzw. Paraffinöl, bei konstantem Verhältnis  $TiO_2/Fl$ . Die Viscosität, Absetzgeschwindigkeit, Sedimentdichte u. Benetzbarkeit sind in reiner Oleinsäure am größten, die Thixotropie ist aber in Paraffinöl am ausgeprägtesten; erst nach ca. 5 Wochen wird Gleichgewicht in den Systemen erreicht. Ähnliche Ergebnisse lieferte Blanc fixe. — Vf. untersucht die Viscosität von Farben in einem modifizierten COUETTE-Viscosimeter (vgl. z. B. FREUNDLICH, C. 1927. II. 2048) bei einer Umdrehung des äußeren Zylinders in 2 Min.; typ. ist die Zunahme der Viscosität mit der Zeit des ruhigen Stehens, Abnahme der Viscosität während der Messung auf einen minimalen Wert u. Ansteigen auf einen von der Vorbehandlung unabhängigen konstanten Wert. Je länger das Gel vor der Messung sich selbst überlassen war, desto länger dauerte es, bis der konstante Endwert erreicht ist. Da aber auch in frischgerührtem Gel der Endwert erst in ca. 15 sec erreicht wird, eignet sich das COUETTE-Viscosimeter prinzipiell nicht zur Unters. der Thixotropie, desgleichen nicht das von MC MILLEN (C. 1932. II. 2437) gebrauchte KÄMPF-Viscosimeter, was Vf. ausführlich begründet. — Im „elektromagnet. Viscosimeter“ des Vf. wird die Bewegung eines in die zu untersuchende Fl. eintauchenden Zylinders gemessen, indem ein am Aufhängedraht angebrachter Spiegel einen Lichtstrahl auf eine sich drehende Trommel mit lichtempfindlichem Papier wirft. Die Torsion (35°) wird elektromagnet. durch Ablenkung eines Magneten eines am Aufhängedraht befestigten astat. Paares bewirkt. Die Bewegung des Zylinders wird 0, 1, 5 u. 25 Min. nach Durchrühren des thixotropen Gels gemessen; Erschütterungen müssen peinlich vermieden werden. Mit Hilfe dieses App. werden sowohl NEWTONSche (Glycerin), elast. (Agar-Agar, Bentonit in W., usw.) als auch thixotrop erstarrende Fl. (z. B. h. bereitete Stärkelsg., Heidehonig, Traganthgummilsg. usw.) untersucht, dazu ca. 240 Farben; die Meßwerte sind gut reproduzierbar. — Die untersuchten 240 Farben ließen sich auf 8 Typen verteilen, die sich durch die Form der mit dem elektromagnet.

Viscosimeter erhaltenen Kurven unterscheiden: I. Nicht thixotrope Emaillelacke u. -farben mit geringer Konz. an dispergierten Stoffen u. hoher an Gummi oder anderen dispergierenden Medien. Sedimente entstehen leicht u. sind hart. II. Wenig thixotrop, Sedimente zäh, anhaftend. III. Thixotropie ausgeprägt, Sedimentation schwach. IV. Thixotropie ausgeprägt, kaum Sedimentation, die leicht rückgängig zu machen ist. I.—IV. bilden eine kontinuierliche Reihe mit abgestuften Eigg. V. Starke Thixotropie; einige hierher gehörige Farben zeigen keine Sedimentation, andere aber Synärese. VI. steht zwischen IV. u. V. VII. Rasches Absetzen, Synärese. VIII. Ölgebundene W.-Farben; rascher Anstieg der Viscosität, ausgeprägte Elastizität. — Vom streich-techn. Gesichtspunkt aus ist das Verh. der Klasse III am günstigsten; IV. V. u. VI. erstarren zu schnell u. fließen nicht glatt unter dem Pinsel; I. bleibt zu dünn u. fließt an senkrechten Flächen unter der Wrkg. der Schwerkraft. Das elektromagnet. Viscosimeter gestattet zwischen thixotropen u. „false bodied“ Farben zu unterscheiden: bei thixotropen erfolgt das Erstarren zuerst langsam, später schneller; bei „false bodied“ ist der Erstarrungsvorgang zuerst schnell, zum Schluß langsamer. — Außer der Elastizität läßt sich auch der „yield-value“, d. h. die Mindestkraft, die notwendig ist, um einen Körper in einer zähen Fl. zu bewegen, nach kleiner Abänderung in der Apparatur messen. Es ergibt sich, daß bei allen thixotropen Systemen eine endliche Kraft erforderlich ist, nicht aber bei NEWTONSchen Fl. — In der Diskussion erklärt Vf., daß eine ganze Reihe weiterer Meßinstrumente sich nicht zur Messung der Thixotropie eignen. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 17. 305—75. 1934.) LECKE.

**Wo. Ostwald und R. Riedel**, *Beiträge zur Kolloidchemie der Metallseifen. II. Über Strukturviscosität von Metallseifen in benzolischer Lösung.* (= „Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation u. Dipolmoment in kolloiden Systemen.“ XI.) (I. vgl. C. 1935. I. 1511.) In X. hatten Vf. festgestellt, daß D., dielektr. Mol.- u. Refraktionspolarisation der Aluminiumseifen linear von der Kettenlänge abhängen, die dielekt. Polarisation u. Dipolmoment des Myristats u. Laurats jedoch aus der Reihe der übrigen herausfallen. In der vorliegenden Arbeit wird durch Vers. im Überlaufviscosimeter von OSTWALD u. AUERBACH (C. 1927. I. 1617) nachgewiesen, daß die beiden genannten Seifen auch bzgl. der Viscositätseigg. der Bzl.-Lsgg. eine besondere Stellung einnehmen. Alle untersuchten fettsauren Al-Salze zeigen Strukturviscosität, Laurat u. besonders Myristat jedoch in außerordentlich viel höherem Maße, ebenso wie auch die absol. Viscosität u. ihr Anstieg mit der Konz. sehr viel größer ist. Alle Viscositätseigg. der homologen Reihe erreichen beim Myristat u. Laurat ein Maximum. — Geringe W.-Mengen in den Präparaten setzen die Viscosität der Bzl.-Lsgg. stark herab, die Lage des Maximums wird aber dadurch nicht beeinflußt. — Das Auftreten des Maximums in der Mitte der homologen Reihe, das aber in wss. Lsg. noch nicht aufgefunden ist, scheint die WO. OSTWALDSche Regel (vgl. C. 1931. I. 239) zu bestätigen, wonach die Viscosität bei mittlerem Dispersitätsgrad ein Maximum hat, wenn auch die Assoziation, Solvation u. Strukturblgd. nicht vernachlässigt werden dürfen, die ebenfalls beim Myristat u. Laurat am ausgeprägtesten sind. Auch die Oberflächenaktivität erreicht nach LASCARAY (Kolloid-Z. 34 [1924]. 73) beim Myristat das Maximum, bei höheren Temp. nach WALKER (J. chem. Soc. London 119 [1921]. 1521) jedoch erst beim Palmitat. Eine Literaturübersicht über die Abweichungen von der STAUDINGERSchen Regel von der Proportionalität von Viscosität u. Mol.-Gew. zeigt, daß auch bei anderen homologen oder polymerhomologen Reihen (Paraffinen, Nitrocellulosen, Polyacrylsäureestern, Polystyrolen etc.) das Auftreten eines Maximums nicht unwahrscheinlich ist. — Die Viscositätsanomalien des Laurats u. Myristats erklären genügend die Abweichungen im dielekt. Verh., denn die Einstellung eines Teilchens im elektr. Feld hängt ab von der Viscosität, der Solvation u. Strukturblgd., welche drei Eigg. bei den genannten Seifen anomal sind. (Kolloid-Z. 70. 67—74. Jan. 1935. Leipzig.) LECKE.

**Wolfgang Ostwald und R. Riedel**, *Einige dielektrische Messungen an Eukolloiden.* (= „Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation u. Dipolmoment in kolloiden Systemen.“ XII.) (XI. vgl. vorst. Ref.) Vf. messen die dielekt. u. opt. Polarisation an Bzl.-Lsgg. von Äthyl- u. Benzylcellulose u. von Kautschuk, also typ. Eukolloiden, die nicht durch Assoziation kleinerer Primärteilchen zu Kolloiden geworden sind. Um den Einfluß der Assoziation der Eukolloidteilchen untereinander auszuschließen, wird extrapolator. die Polarisation bei der Konz. 0 bestimmt; die erhaltenen Werte sind (ebenso wie die Mol.-Gew.) als Mittelwerte über Teilchen verschiedener Größe zu betrachten. Da für die Berechnung des Dipolmoments das (unbekannte) Mol.-Gew. nötig ist, berechnen Vf. die Momente für verschiedene Mol.-Gew.;

die Dipolmomente bewegen sich dann je nach dem angenommenen Mol.-Gew. zwischen 10 u.  $40 \cdot 10^{-18}$  e. s. E. für die Cellulosederivv., zwischen 10 u.  $50 \cdot 10^{-18}$  e. s. E. für mastizierten Kautschuk, liegen also in der Größenordnung der für Eiweiß u. Fettsäuren gefundenen Werte. — Die Viscosität von Äthylcellulose lsgg. steigt bei höheren Konz. viel rascher an als die von Benzylcellulose; bei kleinen Konz. verschwinden die Viscositätsunterschiede im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Seifen. — Unmastizierter Kautschuk ergab (vielleicht wegen der Anwesenheit unveränderter Latextröpfchen) sehr schwankende Werte, die eine Extrapolation unmöglich machen. Mastizierter Kautschuk läßt sich gut messen; beim Mastizieren steigt die Refraktionspolarisation wenig, die dielekt. stärker, was wahrscheinlich auf die unvermeidliche partielle Oxydation des Kautschuks zurückzuführen ist. (Kolloid-Z. **70**. 75—79. Jan. 1935. Leipzig.)

LECKE.

**Nic. Peskoff und Elisabeth Preis**, *Reversible Opalescenzveränderungen in Gummiguttsolen*. Vff. hatten irreversible Veränderungen in Harzsolen bei Temp.-Erhöhung u. Zugabe von A. festgestellt (C. **1938**. II. 3548), die als Rekondensationserscheinungen gedeutet wurden. Bei mittlerem A.-Geh. (37—44%) schien jedoch die Opalescenzänderung bei Temp.-Veränderung reversibel zu sein. Jetzt wird durch Opalescenzmessungen an Gummiguttsolen festgestellt, daß auch diese Veränderungen komplexer Natur sind, wie sich schon aus der S-Form der Opalescenzintensitäts/Temp.-Kurve, die mit abnehmendem A.-Geh. immer gekrümmter wird, entnehmen läßt. Vff. nehmen an, daß von den möglichen Vorgängen: Keimblgd., Wachstum, Rekondensation u. Aggregation nur die Rekondensation so stark temp.-abhängig ist, daß diese die bei genügend rascher Temp.-Änderung auftretende Verschiedenheit der Opalescenz bei Abkühlung u. Erhitzung bedingen kann. Beim Erhitzen überlagert sich die Opalescenzabnahme durch Löslichkeitserhöhung der Opalescenzzunahme durch die raschere Rekondensation; Aggregation spielt prakt. kaum eine Rolle. Die Lsg. des Problems wurde durch Diskussion der theoret. möglichen Ursachen (Teilchenzahländerung etc.) einer Opalescenzveränderung durch Temp.-Änderung erreicht; nur unter obigen Annahmen ist Übereinstimmung von Theorie u. Experiment zu erzielen. Die Änderung der Opalescenz gestattet eine Berechnung der Löslichkeit des Gummigutts, die mit der unmittelbar gemessenen genügend gut übereinstimmt. (Kolloid-Z. **70**. 62—67. Jan. 1935. Moskau, Kolloidchem. Lab. d. MENDELEJEWSCHEN Chem.-Technolog. Inst.)

LECKE.

**Erich Heymann**, *Dünne Schichten*. Vf. berichtet über einige neuere Forschungsergebnisse LANGMUIRS bzgl. der Fettsäureschichten auf W. (Umschau Wiss. Techn. **39**. 104—05. 3/2. 1935.)

ZEISE.

**S. G. Mokruschin**, *Experimentelle Untersuchungen über laminare Systeme*. I. *Mono- und polymolekulare Sulfid- und Hydroxydschichten auf Phasengrenzflächen*. Nach einer sehr ausführlichen Darst. der ein- u. mehrdimensionalen difformen Systeme u. ihrer Untersuchungsmethoden beschreibt Vf. einige neue Verss. an Filmen. In Abwandlung älterer Techniken läßt Vf. auf  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. verschiedener Konz.  $\text{H}_2\text{S}$  einwirken; die entstehenden Filme lassen sich mittels Filtrierpapier abheben. Mehrere so erzeugte Filme (bis 5000 qcm) wurden zur Best. der Dicke nach Überführung in  $\text{CuO}$  gewogen. 2—3 Molekularschichten dicke Filme sind schon deutlich sichtbar, solche aus 5—10 sind wegen des starken Metallglanzes leicht zu beobachten. Filme über 20—25 Mol.-Schichten sind nicht mehr spiegelglatt, da  $\text{CuS}$  in dickeren Schichten für  $\text{H}_2\text{S}$  undurchlässig ist (DEVAUX, Bull. Soc. franç. phys. 1921, 20. Mai) u. die weitere Verdickung nur an zufällig entstandenen Rissen stattfindet, die tiefschwarz werden, so daß eine Adlineation der  $\text{Cu}^{++}$  an den Filmkanten anzunehmen ist. Auf reines W. gebracht, breitet sich ein kleines Filmstück zunächst unsichtbar über die gesamte Oberfläche aus, wobei das ursprüngliche Stück immer kleiner u. die Oberflächenspannung des W. immer größer wird. Eine unregelmäßige Fadenschlinge wird durch den sich ausbreitenden Film straff gespannt, woraus man folgern muß, daß auch die Moleküle eines Stoffes ohne Dampfdruck zweidimensional beweglich sind. — Filmstücke als solche zeigen keine kataphoret. Beweglichkeit, doch konz. sich der Film gleichmäßig an der Anode u. verschwindet an der Kathode. Nach dem äußeren Anschein sieht es aus, als ob einzelne der nur mit geringer Mol.-Attraktion aneinanderhaftenden Schichten des Films sich auf den anderen bewegten: „filmophoret.“ Bewegung. — Die dem W. zugewandte Seite ist lyophil, die der Luft zugewandte typ. lyophob, auch in trockenem Zustande (vgl. DEVAUX, Bull. Soc. franç. phys. 1925, 19. Juni), jedoch läßt sich der Zustand der Flächen umkehren. — Filme bis 25 Mol.-Schichten dick sind klar durch-

sichtig mit grünlich-hellbrauner oder schwacher Sepiafarbe, was vielleicht mikrorometer zur Dickenbest. benutzt werden kann. In reflektiertem Licht sind die Filme hellgelb bis braun. Beim Austrocknen gefaltete Filme zeigen intensive Farben NEWTONScher Ringe u. ähneln stark den Schmetterlings- u. Käferfarben, die wahrscheinlich auch durch Aufeinanderliegen dünnster Plättchen zustandekommen. —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Filme entstehen durch Abdunsten von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ ; da sie für  $\text{NH}_3$  durchlässig sind, lassen sie sich beliebig dick machen. Auch sie zeigen NEWTONSche Ringfarben, bis zur dritten Farbordnung geht die Bldg. glatt vor sich. Die Filme lassen sich durch Aufblasen von  $\text{NH}_3$  reversibel abbauen. Die Filmphorese verläuft umgekehrt wie bei  $\text{CuS}$ -Filmen. (Kolloid-Z. 70. 48—55. Jan. 1935. Swerdlowsk [U. S. S. R.] Ural. Physikal.-Chem. Forschungsinst. u. Labor. d. Kolloidchemie d. Ural. Chem. Technolog. Inst.)

LECKE.

**Richard v. Dallwitz-Wegner**, *Oberflächenspannung und molekularer Aufbau der Flüssigkeiten und festen Körper im Sinne der „Raumenergetik“*. Mit Hilfe seiner Theorie der „Raumenergetik“, deren Grundaxiom die Konstanz der Gaskonstanten  $R$  u. ihre Gültigkeit für alle Stoffe ist, behandelt Vf. einzelne Fragen der allgemeinen Chemie. Ein im Sinne dieser Theorie definierter Kohäsionsdruck  $K$ , der der Härte parallel geht, wird für einzelne Stoffe angegeben; oberhalb einer gewissen Grenze von  $K$  sind die Stoffe fest. Auch Gase besitzen einen Kohäsionsdruck, der nicht von NEWTONScher Anziehung herrührt. — Die Theorie führt Vf. zu der Annahme, daß der Radius der molekularen Wirkungssphäre ident. ist mit dem Radius des Mol. selbst; die chem. Bindung stellt sich dann als Durchdringung der Moleküle dar, die elektr. Anziehungskräfte, den „Kohäsionsdruck“, auslöst u. deren Temp.-Abhängigkeit in Formeln wiedergegeben wird. Die Theorie der Durchdringung der Moll. wird auf die Oberflächenspannung u. das Gefüge der Fl. angewandt, die durch Einfügung der Begriffe der elektr. Bindungsfuge u. der Gefügezahl der raumenerget. Berechnung zugänglich gemacht werden. Auch die elast. Eigg. fester Stoffe sollen der Rechnung zugänglich sein. Weiter werden Zustandsänderungen, mögliche u. unmögliche Stoffeigg. besprochen, sowie der Zusammenhang zwischen „Gefüge“ u. Benetzung. Ein besonderer Abschnitt ist dem Verh. des W. gewidmet. — Die theoret. Erörterungen u. die zur Beleuchtung der Theorie aufgestellten Tabellen lassen sich nicht im Rahmen eines Ref. wiedergeben. (Kolloid-Z. 70. 39—48. Jan. 1935. Heidelberg.)

LECKE.

**A. Lottermoser und Bernhard Baumgürtel**, *Über den Einfluß der Luftkohlen-säure auf die Oberflächenspannung wässriger Lösungen fettsaurer Natriumsalze*. BAUMGUERTEL (Diplomarbeit, Dresden 1933) hatte gezeigt, daß die früher behauptete Alterung der Oberfläche von Lsgg. fettsaurer Salze bei Ggw. größerer  $\text{OH}'$ -Mengen oder Ausschluß von  $\text{CO}_2$  ausbleibt. — Vff. messen nun in einem neu konstruierten App. Konz. u. Temp.-Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Lsgg. fettsaurer Salze ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{18}$ ) unter sorgfältigem Ausschluß von  $\text{CO}_2$  mittels der Ringabreißmethode nach u. finden, daß  $\text{CO}_2$  durch Freisetzung der capillaraktiveren Säure die Oberflächenspannung stark erniedrigen, beim Myristat u. den noch C-reicheren Salzen jedoch erhöhen kann, da die freien Säuren zu wl. sind.  $\text{O}_2$  erniedrigt die Oberflächenspannung nur sehr wenig. Konz. Lsgg. u. die der niederen Homologen sind weit weniger empfindlich als verd. u. die der höheren Homologen. — Bei Ausschluß von  $\text{CO}_2$  ist die Abnahme der Oberflächenspannung (mit Ausnahme des Formiats) streng proportional der Temp.; der Temp.-Koeff. wird mit steigender C-Atomzahl u. steigender Konz. der Fettsäure kleiner; er ist also um so kleiner, je niedriger der absol. Betrag der Oberflächenspannung ist. Die Löslichkeitsgrenze (z. B. bei Na-Stearat) u. die Hydrolyse (z. B. bei Na-Abietinat) kann das einfache Bild etwas verschleiern. Das Oleat besitzt einen wesentlich kleineren Temp.-Koeff. — Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Logarithmus der Konz. ist bei 20, 40 u. 60° für die niedrig-mol. Salze (wieder mit Ausnahme des Formiats, das capillar-inaktiv ist) sehr ähnlich; die Kurven bestehen aus wenig abfallenden Geraden, an die sich mit einem scharfen Knick stärker geneigte anschließen. Je größer die C-Atomzahl, desto größer ist die Neigung beider Stücke u. bei desto kleineren Konz. liegt der sich schärfer ausprägende Knick. Vom Kaprinat ab wird der Knick wieder schwächer u. würde beim Palmitat u. Stearat schon unterhalb der niedrigsten untersuchten Konz. ( $10^{-5}$  g/ccm W.) liegen. Oberhalb des Palmitats nimmt die Neigung der Geraden wieder etwas ab. Bei höheren Konz. ( $5 \cdot 10^{-3}$  g/ccm) tritt vom Laurat ab ein zweiter Knick auf, indem die Oberflächenspannung mit steigender Konz. wieder zunimmt, gleichzeitig wird die Trübung erheblich stärker; auch dieser zweite Knick verschiebt sich mit steigender C-Zahl zu kleineren Konz.,

ist aber vom Palmitat ab wegen zu geringer Löslichkeit der Salze nicht mehr zu verifizieren. — Die Verss. zeigen, daß die TRAUBESche Regel bis zum Palmitat gültig ist. Die (ausführlich besprochenen) Messungen anderer Autoren dürften alle mehr oder weniger durch Nichtberücksichtigung des Luft-CO<sub>2</sub>-Einflusses gefälscht sein. — Messungen der Einstellungsgeschwindigkeit der Oberflächenspannung ergaben, daß erst vom Laurat ab die Einstellung meßbar verzögert ist, was mit der kleineren Diffusionskonstante u. der größeren Zähigkeit des Mediums bei den höheren Homologen zusammenhängt; je verdünnter die Lsg., desto langsamer stellt sich der Endzustand ein, die Verzögerungen liegen jedoch im Gegensatz zu älteren Befunden durchweg unter 1 Min. Oleatlsgg. erreichen bemerkenswert langsam das Gleichgewicht, was wohl mit der komplizierten Form der Moleküle an der Grenzfläche (taschenmesserartig geknickt) zusammenhängt. Temp.-Steigerung beschleunigt durchgängig die Einstellung. — Entsprechend der viel größeren Acidität der Säuren werden Lsgg. der Na-Salze von Fettalkoholschwefelsäureestern nicht von CO<sub>2</sub> beeinflusst. (Kolloid-Beih. 41. 73—94. 15/12. 1934. Dresden, Inst. f. Kolloidchemie d. Sachs. Techn. Hochschule.) LECKE.

**A. Lottemoser**, *Über den Einfluß der Luftkohensäure auf die Oberflächenspannung wässriger Lösungen fettsaurer Na-Salze*. (Nach Verss. von **B. Baumguertel**.) Im wesentlichen ident. mit der vorst. ref. Arbeit. (Trans. Faraday Soc. 31. 200—08. Jan. 1935. Dresden.) LECKE.

**Tokuzo Tonomura** und **Kimi Ishihara**, *Die Oberflächenspannung von Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff bei tiefen Temperaturen*. Vff. messen nach der früher (C. 1932. II. 2942) beschriebenen Methode die Oberflächenspannung u. D. von A. u. CS<sub>2</sub> zwischen +30 u. —93° bzw. +20 u. —42,4°. Die molekulare Oberflächenenergie läßt sich bei A. ausdrücken durch die Formel:

$$\sigma(M/D)^{1/2} = 703,09 - 1,3901 T + 0,0,4318 T^2;$$

bei CS<sub>2</sub> durch: = 2,0007 ( $\tau - 9,28$ ), wobei  $\tau$  die vom krit. Punkt des CS<sub>2</sub> (277,7°) aus gerechnete Temp. bedeutet. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 439—41. 28/10. 1934. Sendai, Labor. of Theoret. Chemistry, Faculty of Science, Tohoku Imperial Univ. [Orig.: engl.]) LE.

**Hans Funk** und **Hans Steps**, *Molekulare Rauigkeit und Oberflächenstruktur*. Sammelreferat über ca. 100 Arbeiten. Vff. behandeln zunächst die Natur der Fl.-Oberflächen, die infolge der Unregelmäßigkeit der Bewegung der Moll. nicht ideal glatt sein können. Die Oberflächenspannung strebt die „mol. Rauigkeit“ zu verringern, die durch opt. Methoden (diffuse Reflektion u. Totalreflektion von Röntgenstrahlen) erfaßbar ist, besonders an der Grenzfläche zweier Fl. Neben der Rauigkeit der Fl.-Oberflächen durch die Mol.-Bewegung ist auch ein treppenartiger Aufbau, z. B. an Oleatfilmen, beobachtet worden. — Ein weiterer Abschnitt behandelt die Oberflächenstrukturen fester Körper u. deren Unters. auf opt. Wege, mit Röntgenstrahlen u. besonders den Materiewellen. Die Mosaikstruktur der Krystalle, die Veränderung der Oberfläche durch mechan. Bearbeitung u. Alterung (z. B. Glas durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S), Güteprüfung reflektierender u. absorbierender Oberflächen, Unters. zylindr. Körper, die zeitliche Veränderung polierter Flächen durch BROWNSche Bewegung der beim Polieren herausgerissenen Teilchen usw. werden im letzten Teil besprochen. (Kolloid-Z. 70. 109—19. Jan. 1935. Jena, Inst. f. angewandte Optik.) LECKE.

**H. R. Kruyt**, *Ionenmicelle oder elektrische Doppelschicht*. Die Elektrophorese kann als eine Umkehrung der Elektrosmose aufgefaßt u. dementsprechend die HELMHOLTZ-GOUYSche Theorie der elektr. Doppelschicht auf das Kolloidteilchen angewandt werden. Eine andere Analogie ist die elektr. Leitfähigkeit; aus dieser Betrachtungsweise gelangt man zur Auffassung des Teilchens als Ionenmicelle mit Eigenionisation. Beide Anschauungen sind im Wesen Extrapolationen u. Vf. diskutiert die Zulässigkeit u. ihre prakt. Brauchbarkeit. Beide lassen sich heute noch nicht bis in ihre letzten Konsequenzen durchführen, weder mit Hilfe der HELMHOLTZ-GOUYSchen Theorie einerseits, noch mit der DEBYE-HUECKELschen andererseits. Die Quelle des  $\zeta$ -Potentials ist in einzelnen Fällen unsicher; so zeigt das völlig nichtionogene Naphthalin (oder auch Paraffin) ein hohes elektrokinet. Potential gegen W. u. gibt doch kein stabiles Kolloid. — An zwei typ. Beispielen zeigt Vf., daß die Quelle des  $\zeta$ -Potentials verschieden sein kann, nämlich bei den Ag-Haloiden u. Gummi arabicum. Bei ersteren findet sicher eine Adsorption statt, wenn auch die Aufnahme von z. B. J' durch AgJ nicht einer einfachen Adsorptionsisotherme folgt, denn es werden nicht mehr J' angelagert, als Ag' an den K a n t e n des Teilchens vorhanden sind, es handelt sich also um die Ausldg. einer linearen Doppelschicht (vgl. VERWEY u. KRUYT, C. 1934. I. 1464). In diesem Falle hat es also wenig Bedeutung, das Teilchen als Ionenmicelle aufzufassen.

Auch beim Gummi arabicum stimmt die Anzahl der Ladungen nicht mit der der ionogenen Stellen überein; stets ist in W. negative Ladung im Überschuß vorhanden, die aber nicht von OH' herrührt, denn H' üben keinen spezif. Einfluß aus. Zusammenfassend kommt Vf. zum Schluß, daß ein kolloidales Teilchen als mit einer HELMHOLTZ-GOUYSchen Doppelschicht behaftet aufgefaßt werden sollte; sicherlich ist häufig Eigenionisation der Teilchen beim Aufbau der Doppelschicht beteiligt, aber niemals ausschließlich. (Trans. Faraday Soc. 31. 28—31. Jan. 1935.) LECKE.

**J. J. Bikerman**, *Zur Theorie der Kataphorese und Elektrosmose*. Die SMO-LUCHOWSKISCHE Formel für die kataphoret. Beweglichkeit fußt auf der unwahrscheinlichen Annahme, daß die Ladungsverteilung in der Doppelschicht um das Teilchen durch das äußere Feld nicht verändert wird. Vf. gelingt es, unter gewissen vereinfachenden Annahmen diese Voraussetzung durch Einführung eines dem „Relaxationsglied“ der DEBYESchen Elektrolyttheorie entsprechenden Korrektionsgliedes zu vermeiden. Die zur Ausbildg. der Doppelschicht erforderliche Zeit ergibt sich durch Rechnung als sicher so klein, daß nur in sehr starken Feldern ( $\sim 10^4$  Volt/cm) erhebliche Störungen zu befürchten sind, was qualitativ mit den Verss. von SCHIELE (C. 1933. II. 676) übereinstimmt. Die Oberflächenleitfähigkeit der Kolloidteilchen bedingt Anhäufungen entgegengesetzt geladener Ionen vor u. hinter den Teilchen; das dadurch erzeugte zusätzl. elektr. Feld bremst die Kataphorese bzw. Elektrosmose. Vf. gelingt es, die Größe dieses Feldes quantitativ zu errechnen, ebenso den Einfluß der Verdünnung, so daß es nunmehr möglich ist, eine Deutung für die bisher unerklärliche Tatsache zu geben, daß bei geringen Elektrolytkonz. ein Maximum der Kataphoresegeschwindigkeit u. der elektrosmot. Überführung auftreten kann. Auch die Abhängigkeit des Bremsgliedes von der Teilchengröße (je größer die Länge, desto kleiner die Bremsung) wird erklärbar, desgleichen der experimentelle Befund (vgl. THON, C. 1930. I. 3754), daß das Maximum der elektrosmot. Geschwindigkeit bei viel kleineren Konz. liegt als das der kataphoret. Die Anwendung der neuen Theorie auf Elektrosmose in engporigen Diaphragmen ist wegen der Unkenntnis der absol. Porenweite noch unsicher. Das Bremsglied ist bisher nur für solche Teilchen zu errechnen, deren drei Dimensionen die der Doppelschicht übertreffen. Für Teilchen von Molekülgröße ist es gleich dem DEBYESchen Relaxationsglied. Zum Schluß untersucht Vf. noch den Einfluß der Wandnähe. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 209—20. Dez. 1934.) LECKE.

**H. Brintzinger** und **H. Osswald**, *Cellophan und Kuprophan als Membranen für die Dialyse und Elektrodialyse*. Die für die Dialyse u. Elektrodialyse bisher benutzten Pergamentmembranen haben den Nachteil übergroßer Dichtigkeit, so daß die Vorgänge häufig zu langsam verlaufen; die in ihrer Dichtigkeit abstufbaren Kollodiummembranen müssen umständlich selbst hergestellt werden. Vff. finden, daß käufliches Cellophan (z. B. von KALLE & CO., Wiesbaden-Biebrich, Qualität 300, Dicke ca.  $20 \mu$ ) ausgezeichnet Pergament etc. zu ersetzen vermag, noch besser eignet sich das Kuprophan der BEMBERG A.-G., Wuppertal-Elberfeld (Dicke  $10 \mu$ ). Die Durchlässigkeiten für Glucose von Kuprophan, Cellophan 300 u. Pergament stehen im Verhältnis 100:51:13 zueinander. Außerdem sind die Dialysekoeff. K (vgl. C. 1934. II. 2966 u. früher) für Stoffe mit verschiedenem Mol.-Gew. bei Pergament sehr verschieden [z. B. K (Glykol):K (Maltose) = 1,30:0,65], während sie bei den dünneren Membranen bedeutend besser konstant sind (z. B. bei Kuprophan K (Glykol):K (Maltose) = 7,10:6,47), so daß Pergamentmembranen bei Bestst. der Dialysekoeff. prinzipiell vermieden werden sollten. Die neuen Materialien eignen sich auch vortrefflich für die Elektroschneldialyse. (Kolloid-Z. 70. 198—200. Febr. 1935. Jena, Chem. Lab. d. Univ.) LECKE.

**Hans Bauer**, *Übersättigungstheorie der räumlichen und zeitlichen Abstände Liesegangscher Niederschläge*. Vf. hatte gefunden, daß die von ihm entwickelte Theorie der räumlichen u. zeitlichen Abstände rhythm. Fällungen (C. 1933. II. 1852) nicht vollständig mit den Versuchsergebnissen von MORSE u. PIERCE (Z. physik. Chem. 45 [1903]. 589) in Einklang zu bringen ist u. erweitert deshalb die Grundlagen, indem er u. a. für die früher gebrauchte Verknüpfung der örtlichen mit der zeitlichen Periodizität strengere Formeln ableitet u. die in der Umgebung des Nd. auftretenden Konz.-Störungen genauer berücksichtigt. Die exaktere Rechnung gestattet nunmehr eine befriedigende Wiedergabe der Experimente, insbesondere der Abstandsquotienten, durch die Theorie. — Die umfangreichen mathemat. Ableitungen entziehen sich der Wiedergabe im Rahmen eines Referats. (Z. physik. Chem. Abt. B. 27. 145—60. 1934. Wien, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) LECKE.

**Ken Sugawara**, *Liesegangsche Streifung in Diatomeengyttia vom Harunasee und verwandte Probleme*. In längere Zeit aufbewahrten Sedimenten aus dem Harunasee traten rötliche Streifen auf, die aus der Regelmäßigkeit der Ringabstandszunahme, die nur an wenigen Stellen unterbrochen war, als typ. LIESEGANGsche Streifen erkannt werden konnten. Die Grundsubstanz besteht aus 17% W., 63% SiO<sub>2</sub>, ca. 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 3,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; in den Streifen ist das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis auf ca. 10% angereichert, in den Zwischenschichten auf 5,6%; im streifenlosen Teil ist der Geh. nur 1,3%. Wahrscheinlich sind die Ringe durch Oxydation wanderungsfähiger Fe(II)-Verb. entstanden; der PO<sub>4</sub>-Geh. ist zu gering, als daß der Nd. aus Phosphat bestehen könnte. — Im Anschluß diskutiert Vf. das Auftreten von Schichtung, insbesondere LIESEGANGscher, in natürlichen Sedimenten. Wenn auch häufiger die Schichtenbildg. durch jahreszeitliche oder langdauernde klimat. Schwankungen bedingt ist, so ist doch in einzelnen Fällen, z. B. an Sandstein (LIESEGANG, Kolloid-Z. 16 [1914]. 21) echte LIESEGANGsche Struktur beobachtet worden. Die jahreszeitlich wechselnden, die Oxydations-Reduktions- u. damit die Löslichkeitsverhältnisse des Fe am Boden umkehrenden Strömungen in Seen können nach Vf. Anlaß zu echten LIESEGANG-Strukturen geben; ebenso sind diese möglich, wenn wanderungsfähiges Fe an gewissen Stellen bevorzugt adsorbiert u. dann oxydiert wird. Schließlich entwirft Vf. ein Schema des Fe-Kreislaufes in Seen unter natürlichen Bedingungen, das der Tatsache Rechnung trägt, daß unl. Fe(III) unter gewissen Bedingungen wieder gelöst u. wanderungsfähig werden kann. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 402—09. 28/9. 1934. Tokyo, Chem. Labor., High School. [Orig.: engl.])

LECKE.

**Eugene C. Bingham** und **Charles E. Coombs**, *Viscosität und molekulare Komplexbildung*. Es wird eine neue Formel für organ. Substanzen vorgeschlagen, die die Beziehungen zwischen Viscosität u. molekularer Komplexbildg. wiedergeben soll. Der Ausdruck erscheint in verschiedenen Formen, je nachdem man bei dem Vergleich der Verb. das freie Vol. oder die Viscosität als konstant annimmt. Bei Anwendung auf nur eine Substanz geht die Gleichung in die BATSCHEWITSCHsche Gleichung über. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 18. 5/2. 1935. Lafayette College.)

GOTTFRIED.

**Foumio Hirata** und **Toru Daimon**, *Über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität sirupöser, hochkonzentrierter Lösungen lyophiler Kolloide*. Zur Messung der Viscosität hochviscöser Fl. verwenden Vff. eine Capillarmethode. Die Messung der kleinen Strömungsgeschwindigkeiten wird dadurch ermöglicht, daß der Fl. Carborundumteilchen beigemischt werden, deren Bewegung im Mikroskop beobachtet wird. Man erhält dadurch unmittelbar die mittlere Strömungsgeschwindigkeit u. daraus unter Voraussetzung laminarer Strömung die Viscosität. Untersucht wird eine Lsg. von Nitrocellulose in Aceton (N-Geh. 11,4%, Konz. 22,9%) bei Temp. von 8—40°. Es wurden 5 mg Carborundum zu 100 ccm Lsg. zugesetzt, die Teilchengröße betrug ca. 5,3 μ. Die Messung ergab für die Viscosität bei 8,5° 8790 cgs, bei 40,0° 2071 cgs. Die bei 7 Temp. gemessenen Viscositäten werden durch eine exponentielle Temp.-Abhängigkeit erfaßt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 459 B—62 B. 1934. École Technique Sup. de Kiriu. [Nach franz. Ausz. ref.]

EISENSCHITZ.

**A. R. Matthis**, *Die Maße der Viscosität und Fluidität in den chemischen Industrien*. Zusammenfassender Bericht über die gebräuchlichsten techn. Viscosimeter, die Beziehungen zwischen den verschiedenen Maßeinheiten u. ihre Umrechnung in das cgs-System. (Ind. chim. belge [2] 6. 3—23. Jan. 1935.)

EISENSCHITZ.

**H. W. Kohlschütter**, *Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Deuterium an Chrom-(3)-oxyd*. 2. Mitt. zur Chemie fester Oberflächen. (I. vgl. C. 1934. II. 3714.) Amorphes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde durch stufenweises Trocknen des entsprechenden Hydroxydels hergestellt, bei einer Höchsttemp. von 380° im Hochvakuum getrocknet, bei derselben Temp. in H<sub>2</sub> reduziert u. vor Beginn der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verss. zu zahlreichen Adsorptionsmessungen mit H<sub>2</sub> bei 155, 184 u. 218° benutzt. Vor Beginn der eigentlichen Verss. wird das Adsorbens jeweils 7 Stdn. lang bei 375° abgepumpt. Dann wird die Aufnahme von H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub> bei 184° (Anilinbad) u. beim konstanten Druck von 1 at ca. 3 oder 2 Stdn. lang messend verfolgt. In dieser Zeit nimmt das Adsorbens insgesamt ca. 25 ccm Gas (red. auf 0° u. 1 at) auf. Hiernach wird das in der Apparatur befindliche Gas nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode auf seinen Geh. an H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub> hin untersucht. Nach der Ermittlung der Kurve für die Adsorptionsgeschwindigkeit von H<sub>2</sub> werden 4 Verss. mit 450 ccm D<sub>2</sub> (Adsorption u. Desorption bei 350° u. 1 at), dann 2 Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit von D<sub>2</sub> u. eine Messung mit H<sub>2</sub> durchgeführt. Zuletzt wird das Adsorbens mit 450 ccm H<sub>2</sub>

in derselben Weise wie mit  $D_2$  behandelt u. die Adsorptionsgeschwindigkeit des  $H_2$  nochmals gemessen. Ergebnisse: 1. Die Oberflächeneigg. des trotz des Trocknens noch wasserhaltigen akt. Oxyds sind bzgl. der Aufnahme- u. Geschwindigkeit von  $H_2$  unter den vorliegenden Bedingungen auffallend unveränderlich. 2.  $H_2$  u.  $D_2$  werden von dem verwendeten  $Cr_2O_3$  bei  $184^\circ$  u. 1 at prakt. stets mit derselben Geschwindigkeit aufgenommen, unabhängig von den vorausgegangenen Adsorptionen (abgesehen von geringen Schwankungen). Die von der Theorie geforderten großen Unterschiede in den Rk.-Geschwindigkeiten von  $H_2$  u.  $D_2$  werden also hier nicht gefunden. 3. Bei der Vers.-Temp. verdrängt  $D_2$  den im Wasserrest des Oxyds vorhandenen  $H_2$  u. umgekehrt; es finden die Austauschrrkt.  $H_2O + D_2 \rightleftharpoons D_2O + H_2$  statt. Ein solcher Austausch muß dann auch bei der Einw. von  $H_2$  auf  $H_2O$ -haltiges  $Cr_2O_3$  eintreten. (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 300—308. Okt. 1934. Princeton, N. J., Frick Chem. Lab.) ZEISE.

**J. R. Katz** und **A. Weidinger**, *Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierende Substanzen. XII. Einfluß einer doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung; Einfluß der Verzweigung einer aliphatischen Kohlenstoffkette auf die Quellung von Stärke (Kartoffelstärke).* (XI. vgl. C. 1934. II. 1600.) Es werden Doppel- u. dreifache Bindungen mit den analogen Substanzen mit einfacher Bindung bzgl. ihrer quellungsfördernden Wrkg. auf Kartoffelstärke verglichen. Doppelbindungen erhöhen die quellungsfördernde Wrkg., dreifache Bindungen erhöhen sie stärker, was mit der stärkeren Adsorption an der Oberfläche der Stärkemicelle erklärt wird. Eine Verzweigung der Kohlenstoffkette schwächt die quellungsfördernde Wrkg. (Biochem. Z. 271. 54—57. 1934.) BACH.

## B. Anorganische Chemie.

**N. D. Costeanu** und **Al. St. Cocosinschi**, *Einwirkung von Salzsäure auf Sulfate und Alaune.* Werden verschiedene Sulfate mehrere Male mit konz. HCl eingedampft, so enthält der Rückstand entweder nur geringe Mengen HCl (nur durch Adsorption, z. B. bei den Sulfaten von Mg, Be, Zn, Mn) oder der Cl-Geh. nimmt bei wiederholter Behandlung mit HCl zu (Al, Cu, Cd) oder aber konstante Werte an (Alkalimetalle, Cl-Geh. in Abhängigkeit von der Ordnungszahl). Werden Alaune mit konz. HCl behandelt, so enthält der Rückstand kein Cl. — Die Rk.-Möglichkeiten werden ausführlich diskutiert. (Bull. Sect. sci. Acad. roumaine 16. 122—30. 1934. Univ. din Cernaufi, Inst. de Chimie Neorganică.) REUSCH.

**C. T. Kingzett**, *Die Absorption von Sauerstoff durch Phosphor.* AMBLER (C. 1934. II. 3367) hat offenbar die Arbeit des Vf. (J. chem. Soc. London, Dezember 1880) nicht gekannt, in welcher gezeigt wurde, daß  $H_2O_2$  u.  $O_3$  gebildet wird, wenn P in Ggw. von W. unter bestimmten Bedingungen der Luft (oder  $O_2$ ) ausgesetzt wird. (Analyst 59. 816. Dez. 1934. Weylands, Pyrford Road, West Byfleet.) REUSCH.

**I. N. Buschmakin**, **M. W. Ryssakow** und **A. W. Frost**, *Die Oxydation des roten Phosphors durch Wasser bei hoher Temperatur und unter Druck.* 1. Mitt. (Vgl. C. 1933. II. 2890.) Der Oxydationsprozeß des roten P durch W., dessen Verlauf sehr kompliziert ist, weist zwei Phasen auf: Während der ersten findet die Oxydation des P selbst statt, bei der der P verschwindet; während der zweiten Phase vollzieht sich die Oxydation der Zwischenprodd. Die Oxydation verläuft bei Abwesenheit von Katalysatoren mit genügender Geschwindigkeit u. erreicht fast das Ende, d. h. die Prodd. enthalten geringe Beimengungen von phosphoriger Säure u. von  $PH_3$  nur bei Temp. gegen  $400^\circ$ . Die Ggw. von Cu-, Ag-, Co- u. Ni-Salzen beschleunigt die Rk. Besonders gut katalysieren  $NiO$ ,  $NiSO_4$  u.  $Ni(NO_3)_2$ . In Ggw. von 1% NiO im Verhältnis zum angewandten P verläuft die Rk. bei  $280^\circ$  im Laufe von 4 Min. Dabei wird reiner  $H_2$  erzielt, u. die fl. Phase enthält 20—25% des P in Form von  $H_3PO_3$ . Die Ggw. des Katalysators beschleunigt nur die „Lösungsperiode“ des P, während die Oxydation der Zwischenprodd. vom Katalysator nicht beeinflusst wird. Für die gegebene Größe des App. existiert ein bestimmtes Optimum der Wassermenge: Bei Steigerung der W.-Menge über dies Optimum hinaus wird die Rk. gehemmt, u. die Menge der Prodd. der unvollständigen Oxydation steigt. Der Partialdruck des  $H_2$  im Gebiet von 100—300 at übt keinen merklichen Einfluß auf die Rk. aus. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 577—87. 1933. Leningrad, Staatl. Hoehdruckinst.) KLEVER.

**I. N. Buschmakin**, **M. W. Ryssakow** und **A. W. Frost**, *Die Oxydation des gelben Phosphors durch Wasser bei hoher Temperatur und unter Druck.* 2. Mitt. (1. vgl.

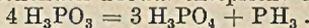
vorst. Ref.) Die Oxydation des gelben Phosphors durch W. verläuft ebenso rasch wie diejenige des roten, wobei die erhaltene Phosphorsäure in geringerem Grade durch phosphorige Säure verunreinigt ist. Der Wasserstoff dagegen enthält etwas mehr  $\text{PH}_3$  u. P-Dämpfe. Es werden weiter die Bedingungen für eine kontinuierliche Oxydation des gelben P in Ggw. von 1% NiO für techn. Zwecke besprochen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 588—606. 1933.)

KLEVER.

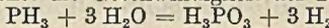
I. N. Buschmakm und A. W. Frost, *Oxydation des Phosphorwasserstoffes durch Wasser unter Druck*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von  $\text{PH}_3$  mit W. werden  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  u.  $\text{H}_2$  gebildet.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird entweder durch W. zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oxydiert oder zerfällt in  $\text{PH}_3$  u.  $\text{H}_2$ . Der Wasserstoff beeinflusst nicht merklich die Oxydationsgeschwindigkeit des  $\text{PH}_3$  durch W. Bei Steigerungen der Erhitzungsdauer (bei  $360^\circ$ ) werden die Mengen des  $\text{PH}_3$  u. des  $\text{H}_3\text{PO}_3$  gleich Null entsprechend der Berechnung nach der angenäherten NERNSTschen Formel. Durch Silberspäne wird die Rk. beschleunigt. Ein Überschuß des W. hemmt die Oxydation des  $\text{PH}_3$  an der Ag-Oberfläche. Bei W.-Mangel findet teilweiser Zerfall des  $\text{PH}_3$  statt, so daß das Gleichgewicht nicht erreicht wird. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 607—12. 1933.)

KLEVER.

I. N. Buschmakm und A. W. Frost, *Die Oxydation der phosphorigen Säure bei hoher Temperatur und unter Druck*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Die pyrolytische Zers.-Rk. der trockenen  $\text{H}_3\text{PO}_3$  verläuft mit bedeutender Geschwindigkeit bei  $280^\circ$ . Die Zus. der bei dieser Temp. entstehenden Prodd. entspricht der Gleichung:



Mit Temp.-Steigerung wächst die Geschwindigkeit der Rk.:



Die dazu nötigen W.-Dämpfe stammen von der Hydratation der  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Die Oxydationsrk. der  $\text{H}_3\text{PO}_3$  in Ggw. geringer W.-Mengen beginnt mit genügender Geschwindigkeit erst bei  $330^\circ$ . Bei Ggw. großer W.-Mengen verläuft die Oxydation äußerst langsam. Die Suche nach einem die Rk. beschleunigenden Katalysator ergab keine positiven Resultate. Dagegen liefert die Oxydation der  $\text{H}_3\text{PO}_3$  in Ggw. von  $\text{NH}_3$  sehr gute Ergebnisse. Beim Erhitzen eines Gemisches von Phosphor- u. phosphoriger Säure mit bestimmten  $\text{NH}_3$ -Mengen auf  $350^\circ$  wird nach 30 Min. reines Ammoniumphosphat erhalten, das sich beim Abkühlen abscheidet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 613—20. 1933.)

KLEVER.

Gerhard Naeser, *Über den thermischen Zerfall des Eisencarbides  $\text{Fe}_3\text{C}$* . Die Angaben über die Zers.-Temp. von Zementit gehen außerordentlich stark auseinander ( $500$  bis ca.  $1000^\circ$ ). An reinstem Zementit wird die Zers. magnetometr. untersucht:  $60$ — $70$  mg werden unter  $\text{MgO}$  im Hochvakuum in eine kleine Quarzampulle gebracht, an einer magnet. Waage aufgehängt u. im elektr. Ofen erhitzt. Nach Temp.-Annahme u. Einschalten des Elektromagneten wird durch Gewichtsauflage die magnet. Kraft bestimmt. Bei  $700^\circ$  war nach  $60$  Stdn. noch kein freies Fe zugegen, auch nach  $5$ -std. Anlassen auf  $1000^\circ$  noch nicht. Die Zers. beginnt bei vollständig entgastem  $\text{Fe}_3\text{C}$  erst zwischen  $1050$  u.  $1060^\circ$ . Entgast man nicht, so treten die Gase mit dem  $\text{Fe}_3\text{C}$  in Rk., scheinen aber nicht katalyt. zu wirken. Bei  $1080^\circ$  bleibt die Zers. bei einem Rückstand von  $23,6\%$   $\text{Fe}_3\text{C}$  oder  $1,5\%$  C stehen, d. h. wahrscheinlich tritt Kohlenstoff u. Fe auf, das mit  $1,5\%$  C gesätt. ist. Beim Abkühlen scheidet sich aus der gesätt. Lsg. Zementit ab (*S E*-Linie), nach dem Überschreiten der Perlitlinie Zementit + Ferrit. In der Sintermasse ist Perlit + Graphit zu erkennen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 16. 211—12. 1934. Düsseldorf.)

W. A. ROTH.

H. D. Crockford und D. J. Brawley, *Die Löslichkeit von Bleisulfat in Wasser und wäßrigen Lösungen der Schwefelsäure*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von  $\text{PbSO}_4$  in reinem W. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. bis zu  $80\%$  Säure bei  $0$ ,  $25$ ,  $35$  u.  $50^\circ$ . Die Löslichkeit in W. nimmt sehr rasch beim Hinzufügen kleiner Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab. Erst bei einer  $70\%$ ig. Säure wird die Löslichkeit wieder größer. Als feste Phase ist n.  $\text{PbSO}_4$  mit allen untersuchten Lsgg. im Gleichgewicht. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2600—01. Dez. 1934. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Dep. of Chem. Washington, D. C., Division of Chem. of the U. S. Naval Research Lab.)

GAEDE.

W. H. J. Vernon, *Basisches Kupfercarbonat und grüne Patina*. Nach einem Überblick über die Literaturangaben, die Patina betreffend, werden einige Verss. mitgeteilt, die zur Klärung der Frage unternommen werden, ob es sich außer um bas.

Kupfersulfat (vgl. VERNON u. WHITHY, C. 1930. I. 578 u. FREEMAN u. KIRBY, C. 1932. II. 3779), auch um bas. Carbonat handelt. Bei diesen werden Kupferbleche (Elektrolytkupfer u. in einigen Parallelverss. arsenhaltiges Kupfer) längere Zeit (Monate u. Jahre) 1. einem Gemisch von  $\text{CO}_2$  u. mit W.-Dampf gesätt. Luft, 2. einer wss. Lsg. von  $\text{CO}_2$ , 3. einer Atmosphäre, die Feuchtigkeit, viel  $\text{CO}_2$  u. wenig  $\text{SO}_2$  enthält, 4. einer solchen, in der außer  $\text{CO}_2$  u. W.-Dampf auch Spuren organ. Komponenten — Formaldehyd, Phenol, Ameisensäure, Essigsäure — vorliegen, u. 5. werden die Kupferbleche zeitweise mit Seewasser befeuchtet u. danach wieder einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt. Die Vers.-Ergebnisse führen zu den folgenden Feststellungen: In der an der freien Luft entstehenden Patina ist bas. Kupfercarbonat nur zu einem kleinen Anteil enthalten (am meisten in der Stadt u. weniger auf dem Lande). Wenn man Cu in eine Lsg. von  $\text{CO}_2$  in W. eintauchen läßt, wird grünes bas. Carbonat gebildet, aber in der  $\text{CO}_2$  u. W.-Dampf enthaltenden Luft entsteht es nur, wenn andere reagierende Stoffe zugegen sind, z. B. Spuren von Carboxylsäuredämpfen, Spuren von  $\text{SO}_2$  u. Chloride haben eine ähnliche aber geringere Wrkg. In der Nähe der See ist die primäre Bldg. von Kupferchlorid verantwortlich für die Entstehung des bas. Carbonats in der Patina, in den Städten die von Kupfersulfat. — Die irrümlichen auf FOURCROY (1786) zurückgehenden Angaben im Schrifttum, nach denen die Feuchtigkeit u. der Kohlensäuregeh. der Luft allein die Entstehung von in der Patina vorliegenden bas. Kupfercarbonat bewirken, werden darauf zurückgeführt, daß man nicht zwischen der Einw. der feuchten Luft u. der des  $\text{CO}_2$ -haltigen W. unterschieden hat. (J. chem. Soc. London 1934. 1853—59. Nov. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.) ELSTNER.

M. Blondel, *Quimica mineral*. Paris: Brodard 1934. (528 S.) 16°. 22 fr.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, H. Bauer und H. Witte, *Zur Geochemie der Alkalimetalle*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3911.) Es wird zunächst ein direktes spektralanalyt. Verf. der quantitativen Best. von Rb u. Cs mitgeteilt: Die Rb u. Cs enthaltenden Mineralien werden mit der gleichen Gewichtsmenge von reinem NaCl vermischt u. im Kohlelichtbogen verdampft. Das schmelzende NaCl bewirkt einen schnellen Aufschluß der Silicate u. sättigt gleichzeitig den Lichtbogen so stark mit Na-Ionen, daß von Mineral zu Mineral eine gleichmäßige Temp. des Lichtbogens u. eine gleichmäßige Verdampfungsgeschwindigkeit erreicht wird. Die Bestst. erfolgen durch Absolutmessungen der Intensität der folgenden infraroten Spektrallinien für Rb 7800,30 u. 7947,63 Å, für Cs 8521,15 u. 8943,60 Å (Vergleich mit Eichstoffen bekannten Geh.). Für die Best. des Rb erwiesen sich außerdem das Ba u. (weniger gut) das Li als geeignete Vergleichsstoffe. Aufnahmen auf Agfa-Infrarotplatten. — Mit dem angegebenen Arbeitsverf. wurden einige Fragen aus der Geochemie der Alkalimetalle bearbeitet: Bekanntlich ist das K wegen seines großen Ionenradius in den Restmagmen der Lithosphäre im Vergleich zu Na u. Ca verhältnismäßig stark angereichert. Da Rb u. Cs noch größere Ionenradien haben, so ist anzunehmen, daß sie in noch höherem Grade als K in den Gesteinen u. Mineralien magmat. Mutterlauge angereichert werden. Zur Prüfung dieser Vermutung haben Vff. Bestst. des Rb u. Cs an Mineralien aus Granitpegmatiten u. Nephelinsyenitpegmatiten ausgeführt u. die Ergebnisse mit den Gehh. in Graniten u. Nephelinsyeniten verglichen. Die vermutete Anreicherung von Rb u. Cs konnte in den Pegmatiten tatsächlich nachgewiesen werden, ebenso auch in Sedimentgesteinen (Tonschiefer, Salzton, Tiefseeton). Die Verhältnisse der Atomanzahlen in den tonigen Sedimenten sind  $\text{K}:\text{Rb} = 200$  u.  $\text{K}:\text{Cs} = 9000$ . Diese Zahlen dürften recht nahe dem Mengenverhältnis in der oberen Lithosphäre entsprechen, welche den Stoffbestand der Sedimentgesteine geliefert hat. In Graniten, Nephelinsyeniten, Phonolithen u. gesteinsbildenden Feldspäten wurden folgende Atomanzahlen gefunden:  $\text{K}:\text{Rb} = 90\text{—}400$ ,  $\text{K}:\text{Cs} = 3500\text{—}20\,000$ . In gesteinsbildendem Leucit:  $\text{K}:\text{Rb} = 100\text{—}300$ ,  $\text{K}:\text{Cs} = 2500$  bis  $18\,000$ . In den Kalialumosilicaten der Pegmatitgänge sind die beiden seltenen Alkalimetalle meistens merklich angereichert mit den Atomanzahlen  $\text{K}:\text{Rb} = 10\text{—}120$ ,  $\text{K}:\text{Cs} = 48\text{—}20\,000$ . — Das Verhältnis der Atomanzahlen von Rb u. Cs liegt bei allen untersuchten Sedimentgesteinen, Eruptivgesteinen u. gesteinsbildenden Mineralien zwischen 12 u. 250; Rb ist demnach sehr viel häufiger als Cs. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. IV. [N. F.] 1. 39—55. 1934.) SKALIKS.

E. T. Allen, *Geysirbecken und magmatische Emanationen*. Die magmat. Emanation.

tionen sind beim Verlassen des Magmas in gasförmigem Zustand. Das mit den Geysiren entweichende W. ist ungefähr zu 85—90% Oberflächenwasser, welches bei starkem Zufluß bis in große Tiefen steigen kann, ehe es vollkommen verdampft wird. Es löst dabei leicht flüchtige Bestandteile magmat. Natur u. Abscheidungen in großen Tiefen. Die Gesteine der Vorratsbecken spielen bei der Bldg. der alkal. Geysire eine große Rolle als Muttersubstanzen der  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{O}$  in den Wässern. (Econ. Geol. **30**. 1—13. Jan./Febr. 1935.)

ENSZLIN.

**W. I. Medwedewa**, *Die Helligkeit weißer Mineralien*. VI. gibt vergleichende Helligkeitsmessungen an verschiedenen Proben von Baryt, Talk, Kreide u. Kaolin. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **9**. Nr. 1. 20—29. 1934.) R. K. MÜLLER.

**C. O. Hutton**, *Metallische Sulfide in dem Shotover Flußdistrikt*. Beschreibung eines Kupferkieses u. eines Ni-haltigen Pyrrhotits. (New Zealand J. Sci. Technol. **16**. 154—55. Nov. 1934.)

ENSZLIN.

**S. A. Wachromejew**, *Über die Strukturätzung von Chromiten bei mineralographischen Untersuchungen*. Strukturätzungen an Chromiten können durch abwechselndes Erhitzen mit der Lötrohrflamme u. Behandeln mit konz.  $\text{HNO}_3$  oder besser durch Erhitzen mit 2 g  $\text{ClO}_2$  + 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 40 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bzw. mit  $\text{HClO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erzielt werden. Die Zeichnung war in allen untersuchten Fällen gleich, auch bei verschiedenen Vorkk. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **9**. Nr. 1. 45—46. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**Edwin T. Mc Knight**, *Das Vorkommen von Enargit und Wulfenit in Erzlagerstätten des nördlichen Arkansas*. Die Elemente As u. Mo wurden zum ersten Male in den Erzlagerstätten des nördlichen Arkansas in Form von Enargit u. Wulfenit nachgewiesen. Im allgemeinen ist das Vork. von As, Sb u. Mo in nicht magmat. Erzlagerstätten sehr selten. (Econ. Geol. **30**. 61—66. Jan./Febr. 1935.)

ENSZLIN.

**G. Marshall Kay** und **Gordon I. Atwater**, *Grundlegende Beziehungen des Bleiglanzdolomits in dem Blei-Zinkdistrikt des oberen Mississippi-tales*. Geolog. Betrachtungen der Bleiglanzdolomite. (Amer. J. Sci. [Silliman] **5**] **29**. 98—111. Febr. 1935.)

ENSZL.

**A. I. Jonas**, *Hypersthen-Granodiorit in Virginia*. Geolog. Beschreibung des Granodiorits. (Bull. geol. Soc. America **46**. 47—59. Jan. 1935.)

ENSZLIN.

**Harry V. Warren** und **Clifford S. Lord**, *Ein Vorkommen von Schwatzit in Britisch-Columbien*. Beschreibung von Quecksilberfahlerz aus den Pb-Ag-Zn-Lagerstätten vom mesothermalen Typ. Das Mineral enthält 6,1% Hg. D. 4,83. Härte 4. Die Zus. ist  $3(\text{CuAg})_2\text{S} \cdot (\text{Hg} \cdot \text{Zn})\text{S} \cdot (\text{As} \cdot \text{Sb})_2\text{S}_3$ . (Econ. Geol. **30**. 67—71. Jan./Febr. 1935.)

ENSZL.

**Per Geijer**, *Ursprung der Eisenerze von Spanisch Marokko*. VI. versucht die Bldg. der Eisenerze von Span.-Marokko auf dem Wege der Pyrometasomatose zu erklären. (Econ. Geol. **30**. 92—94. Jan./Febr. 1935.)

ENSZLIN.

**F. S. Turneure**, *Die Zinnlagerstätten von Llallagua, Bolivien*. Die geolog. Verhältnisse dieser großen Zinnlagerstätten hydrothermal metamorphoser Bldg. werden beschrieben. Die Gangmineralien u. ihre Paragenese werden ausführlich behandelt. (Econ. Geol. **30**. 14—60. Jan./Febr. 1935.)

ENSZLIN.

**H. H. Nininger**, *Wie erkennt man Meteorite?* Die Meteorite sind schwerer als gewöhnliche Gesteine u. haben unregelmäßige Form mit abgerundeten Ecken. Sie haben frisch eine dunkle bis schwarze dünne Oxydschale u. enthalten in der Steingrundmasse metall. Einschlüsse von Ni-Fe oder bestehen ganz aus dem letzteren. (Mines Mag. **25**. 24. Jan. 1935.)

ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**O. L. Brady**, *Allgemeine und organische Chemie*. VI. berichtet über den in Lehrbüchern oft ungenau wiedergegebenen heutigen Stand der Konfigurationsbest. von Oximen, insbesondere über die Rolle der Messung der Dipolmomente dabei, u. geht kurz ein auf gegeneinander geneigte Ringe in heterocycl. Verb. sowie die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiet der Benzolsubstitution. (Sci. Progr. **29**. 484—92. Jan. 1935. London, Univ. Coll.)

BEERLE.

**Franz Rost**, *Die Entstehung der optischen Asymmetrie*. Nach eingehender Literaturübersicht wird dargelegt, daß sich auf die Frage nach der Entstehung des ersten asymm. C-Atoms aus der derzeitigen Sachlage eine neue, wenigstens hypothet. Antwort ergibt. Wenn die Entstehung der ersten asymm. organ. Verb. auf heterogener Katalyse an asymm. Krystallen (vgl. SCHWAB u. RUDOLPH, C. 1932. II. 826) beruht u. wenn ferner

infolge des erdmagnet. Feldes die Bldg. einer Form hemiedr. auftretender Krystalle, z. B. die Bldg. von Rechtsquarz, vorwiegend erfolgte, so könnte auf diesem Wege die opt. Asymmetrie in die Natur hineingetragen worden sein. (Angew. Chem. 48. 73—75. 26/1. 1935. München, Akad. d. Wiss.)

BEHRLE.

Max Pestemer und Otto Gübitz, *Die Ultraviolettabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe*. II. Mitt. *Mono-n-alkylbenzole*. (I. vgl. C. 1932. I. 2432.) Vff. messen die Ultraviolettabsorption von *Phenylmelhan* (Kp. 108°), *Phenyläthan* (Kp. 133,5°), *1-Phenylpropan* (Kp. 158°), *1-Phenyl-n-butan* (Kp. 179°), *1-Phenyl-n-pentan* (Kp. 193,5°) u. *1-Phenyl-n-hexan* (Kp. 219°) in Hexan u. CH<sub>3</sub>OH, um an Hand der Extinktionswellenzahlkurven den Einfluß des Alkylrestes in Abhängigkeit von seiner Kettenlänge auf die Absorption von Bzl. kennen zu lernen, u. andererseits festzustellen, ob mit steigender Kettenlänge eine Änderung des Lösungsm.-Einflusses auftritt. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß sich die Alkylsubstitution am Benzolkern mit einer sprunghaften Extinktionsänderung der 1. Einzelbande bei gleichbleibender Wellenzahl zu erkennen gibt, die bei Bzl. im Maximum einen Extinktionskoeff. von  $\log \epsilon = 1,04$ , bei Methyl- bis n-Hexylbenzol jedoch einen Wert von  $\log \epsilon = 2,33$ —2,40 aufweist. Weiterhin zeigt sich, daß von der Feinstruktur der im UV zwischen  $\nu' = 3680 \text{ mm}^{-1}$  u.  $\nu' = 4420 \text{ mm}^{-1}$  liegenden Bzl.-Bande, die in 8 Einzelbanden aufgelöst erscheint, die Einzelbanden 2—8 mit steigender Kettenlänge des n-Alkyls immer stärker verschwinden u. bei 1-Phenyl-n-pentan u. 1-Phenyl-n-hexan nunmehr die 1. Einzelbande deutlich gesondert erscheint, während statt der Banden 2—8 nur eine einzige, sehr breite vorhanden ist. Bzgl. des Lösungsm.-Einflusses zeigt sich, daß der Einfluß des polaren Methanols die Verschleifung der 2.—8. Einzelbanden weiterhin begünstigt, so daß Verschmelzung der Teilbanden 2—8 zu einer einzigen, in CH<sub>3</sub>OH schneller vor sich geht als in Hexan. Bzgl. der Lage der Gesamtbande, im besonderen aber auch der 1. Teilbande, ist jedoch kein merklicher Lösungsm.-Einfluß festzustellen. Die beobachteten Ergebnisse werden an Hand der Vorstellungen von WOLF u. HEROLD (C. 1931. II. 1534) diskutiert. Da die im Gegensatz zu den anderen Teilbanden stark hervortretende u. konstant bleibende 1. Einzelbande gegen die Wrkg. umgebender Dipole geschützt ist (kein Lösungsm.-Einfluß), kann man vielleicht annehmen, daß diese Teilbande durch Überlagerung einer Kernschwingung entsteht, die in unmittelbarer Nähe des Alkylsubstituenten vor sich geht, durch diesen einerseits stark beeinflußt, andererseits aber auch gegen die Wrkg. polarer Lösungsm.-Moleküle abgeschirmt wird. (Mh. Chem. 64. 426—38. Okt. 1934. Graz, Univ.)

CORTE.

A. Luszczak und L. Grün, *Die Farbe von Mercapto- und Methylmercaptoazofarbstoffen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols. Spektralanalytische Untersuchungen*. Es wurden die Absorptionsspektrogramme von *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-3-mercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-3-methylmercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-4-mercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-4-methylmercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-5-mercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-5-methylmercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-6-mercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-6-methylmercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-7-mercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-7-methylmercaptanaphthalin]*, *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-8-mercaptanaphthalin]* u. *4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-8-methylmercaptanaphthalin]* in 96%ig. A. aufgenommen zwischen 2000 Å u. 6700 Å. Zur quantitativen Festlegung des Farbcharakters dieser Azofarbstoffe u. der unter diesen auftretenden Verschiedenheiten des Farbtones wurden die logarithm. Kurven der millimolaren dekad. Extinktionskoeff. ermittelt u. graph. dargestellt. Sämtliche Kurven zeigen einen für rote Farbstoffe charakterist. Steilabfall nach dem Rot u. ihre im sichtbaren Gebiet befindlichen Maxima liegen größtenteils an der Grenze zwischen Blau u. Grün, oder doch nicht wesentlich davon entfernt. Der Verlauf im kurzwelligen Ultraviolett ist ebenfalls in allen Fällen sehr ähnlich u. wohl durch den arom. Komplex bedingt. Hinsichtlich der Farbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols ergibt sich, daß die bei der Methylierung am S in den Farbstoffen der 1-Oxynaphthalinmercaptane erwartete Bathochromie in allen Fällen nicht nur durch subjektive Betrachtung der Farbe der verd. Lsgg. u. derjenigen der Ausfärbungen, sondern auch aus dem Verlauf der Extinktionskurven quantitativ nachgewiesen werden kann, wobei allerdings aus dem 1-Oxy-3-methylmercaptanaphthalin u. dem 1-Oxy-5-methylmercaptanaphthalin braune Farbstoffe resultierten, während die erwartete violette Farbe nur im Falle des 4'-Nitrobenzol-1'-[2-azo-1-oxy-4-methylmercaptanaphthalins], also dort, wo die Substituenten der Naphtholkomponente in p-Stellung zueinander stehen, erzielt wurde. Dadurch ist

gezeigt, daß mit den ungleichartigen Farbveränderungen, die bei diesen 3 strukturisomeren Farbstoffen bei völlig gleichartiger Substitution auftreten, das spektrale Verh. vollkommen übereinstimmt, wobei nur die p-Stellung reine Bathochromie zeigt. Auch für die Farbstoffe des  $\beta$ -Naphthols ergibt sich aus den Extinktionskurven in Übereinstimmung mit dem Farbeindruck der alkoh. Lsgg. u. der Ausfärbemuster eine bathochrome Wrkg. der Methylierung am S. Beim 4'-Nitrobenzol-1'-[1-azo-2-oxy-8-mercaptanaphthalin] u. der entsprechenden 6-Mercaptoverb. führt die Substitution am S demgemäß zu violetten Farbtönen, während das gelbstichige Rot der 7-Mercaptoverb. nur bis zu einem reinen Rot vertieft wird. Die Farbstoffe der  $\alpha$ -Naphtholreihe weisen gegenüber der  $\beta$ -Naphtholreihe eine bemerkenswerte Bathochromie auf. Sowohl die Mercaptals auch die Methylmercaptofarbstoffe der  $\alpha$ -Reihe zeigen gegenüber den Isomeren der  $\beta$ -Reihe starke Verschiebung der Absorptionsbanden nach Rot hin u. höhere Extinktion. Ferner ergibt sich, daß gegenüber den in  $\beta$ -Stellung durch S-haltige Gruppen substituierten Farbstoffen jene in ihren Extinktionskoeff. einen komplizierteren Verlauf zeigen, die die SH- bzw. S·CH<sub>3</sub>-Gruppe in einer  $\alpha$ -Stellung des Naphthalinkernes enthalten, unabhängig davon, ob die naphthol. OH-Gruppe in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung steht. Demnach hat auf die Farbe der untersuchten Verb. sowohl die Stellung der naphthol. OH-Gruppe, als auch die Stellung der SH- bzw. S·CH<sub>3</sub>-Gruppe großen Einfluß. Damit besteht eine breite Variationsmöglichkeit für die zu erzielende Farbnuance der untersuchten Eisfarbstoffe, zu deren Darst. Monomercapto- bzw. Methylmercaptanaphthole mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt wurden. (Mh. Chem. 64. 349—60. Okt. 1934. Wien, Univ.)

CORTE.

H. Alberts, *Absorption ausgewählter organischer Farbstoffe im Bereich des sichtbaren Spektrums und die Bedingungen ihrer Konstanz*. Im Bereich 4800—7000 Å wird die Absorption wss. u. alkoh. Lsgg. photometr. quantitativ bestimmt für Brillantgrün, Alkalechtgrün, Säuregrün GO, Columbiagrün, Methylgrün, Viktoriablauf, Wollechtblau 5 G extra, Alizarinsaphirol B, Brillantsäureblau A, Brillantsäureblau V, Guineaviolett S 4 B, Prune pure, Methylviolett 2 B, Methylviolett B, Methylviolett 4 B, Methylviolett 6 B. Der Einfluß der Lichtausbleichung, der Alterung u. der Glasgefäße wird geprüft. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 33. 234—65. 1935. Bonn, Physik. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

G. E. Jones und E. J. Evans, *Die magneto-optische Dispersion organischer Flüssigkeiten im ultravioletten Spektralgebiet*. Teil VIII. *Die magneto-optische Dispersion von n-Butylacetat, Methylacetat und Äthylacetat*. (VI. vgl. C. 1934. I. 1007; VII. vgl. C. 1935. I. 684.) Die Dispersion der Brechungsquotienten von n-Butylacetat, Methylacetat, Äthylacetat wird von 6700 u. diejenige der Magnetorotation von 4600 bis 2700 Å bei Zimmertemp. gemessen. Die Ergebnisse werden in Dispersionsformeln zusammengefaßt. Die wirksame Absorptionsbande liegt im SCHUMANN-LYMAN-Gebiet. Die Theorie von LARMOR gibt die magneto-opt. Drehung richtig wieder, führt jedoch zu einem sehr niedrigen Wert von  $e/m$ . (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 386—400. 1934. Swansea, Univ. College, Physics Dep.)

ETZRODT.

Erwin Matull, *Über magnetische Doppelbrechung bei organischen Flüssigkeiten*. Die magnet. Doppelbrechung von Toluol, Bzl., Mesitylen, CCl<sub>4</sub> u. CHCl<sub>3</sub> wird gemessen. Im Falle von Bzl., Mesitylen u. CHCl<sub>3</sub> ergeben sich neue Werte für die COTTON-MOUTONsche Konstante. Außer für Toluol werden in allen diesen Fällen die magnet. Hauptpolarisierbarkeiten berechnet u. die Ergebnisse diskutiert. CCl<sub>4</sub> wird besonders eingehend behandelt. (Ann. Physik [5] 21. 345—66. Dez. 1934. Königsberg, II. Phys. Inst. d. Univ.)

ZEISE.

A. Piekara, *Die magnetische Doppelbrechung und der kritische Lösungspunkt*. Vf. untersucht die Temp.-Abhängigkeit der magnet. Doppelbrechung von Nitrobenzollsgg. in Hexan u. CCl<sub>4</sub>. Ergebnis: Der Temp.-Koeff. nimmt mit steigender Konz. zu u. wird in der Nähe des krit. Lösungspunktes außergewöhnlich groß. Vf. versucht dies durch die Annahme zu deuten, daß die Erhöhung der Intensität der molekularen Kraftfelder (durch Anlagerungen u. Schwankungen) eine Zunahme der Anisotropie der Nitrobenzollsgg. bewirkt; dabei kann es sich um die magnet. oder um die opt. Anisotropie oder um beide zugleich handeln. (J. Physique Radium [7] 5. 541—44. Okt. 1934. Bellevue, Akad. d. Wiss., Elektromagnet. Labor.)

ZEISE.

A. L. Ward und W. H. Fulweiler, *Spezifische Refraktionsdispersion als eine Methode zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen*. Für 47 KW-stoffe werden Refraktion u. D. bestimmt u. daraus die spezif. Refraktionsdispersion  $(n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2})/d$  berechnet. Unter Hinzunahme der aus der Literatur ver-

fügbaren Daten werden Unterscheidungsmöglichkeiten verschiedener Klassen von KW-stoffen diskutiert. Paraffine u. Naphthene sind nicht zu trennen, während Olefine niedrigere u. auch von cycl., ungesätt. KW-stoffen abweichende Werte geben, doch sind die Einflüsse von Zahl u. Stellung der Doppelbindungen groß. Bei den Aromaten ist der Einfluß der Seitenketten zu beachten. Die Methode ist nur zur Stützung von anderweitig erhaltenen Ergebnissen brauchbar. Allgemein anwendbar ist sie nicht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 396—400. 15/11. 1934. Philadelphia, Pa., The United Gas Improvement Comp.) J. SCHMIDT.

**M. F. Dupré la Tour** und **A. Riedberger**, *Einfluß der Temperatur auf das Kry-stallgitter gewisser normaler zweibasischer Säuren*. Untersucht wurden normale zwei-bas. Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl, u. zwar mit C<sub>8</sub>—C<sub>18</sub> nach dem Pulververf. Sind  $\alpha$ ,  $b$  u.  $c$  die Kantenlängen des monoklinen Elementarbereichs,  $\beta$  der monokline Winkel, so wurde festgestellt, daß sich mit steigender Temp.  $a/2 \sin \beta$  stark ausdehnt; eine beobachtete Vergrößerung des Abstandes  $c \sin \beta$  wird der Änderung von  $a$  zu-geschrieben. Der Ausdehnungskoeff. bleibt konstant bis dicht unterhalb des F. Ist  $K_a$  der Ausdehnungskoeff. bezogen auf 1° u. 1 Å, so wurde er gefunden für C<sub>8</sub>—C<sub>18</sub> zu 27, 30, 57, 44, 38, 47 × 10<sup>6</sup>. Die entsprechenden Abstände für  $c \sin \beta$  betragen in Å: 11,02, 13,04, 15,44, 17,41, 19,45, 21,70. — Die Längenänderung der Richtung  $b$  lag bei einer Temp.-Erhöhung von 80° innerhalb der Fehlergrenzen. (C. R. heb-d. Séances Acad. Sci. 199. 215—17. 1/7. 1934.) GOTTFRIED.

**M. Prasad** und **P. H. Dalal**, *Eine Röntgenuntersuchung der Krystalle von m-Azo-tolual*. Nach der Drehkrystallmethode wurden folgende Identitätsperioden bestimmt:  $a = 11,88$ ,  $b = 13,75$ ,  $c = 7,52$  Å. Raumgruppe  $Q_h^{11}$ . D. 1,05. Der Elementarkörper enthält 4 Moll. Aus dieser Mol.-Zahl folgt, daß die Moll. ein Symmetrieelement be-sitzen müssen: entweder ein Symmetriezentrum, eine zweizählige Achse senkrecht auf (001) oder eine Ebene parallel (100). (Current Sci. 3. 200—01. Nov. 1934. Bombay, Royal Inst. of Sci., Chem. Lab.) SKALIKS.

**K. S. Krishnan** und **P. K. Seshan**, *Orientierung von Fremdmolekülen in Kry-stallen*. Die Absorptionsbanden bei 478, 448 u. 420  $\mu$  in Chrysen u. Anthracen sind nach WINTERSTEIN u. SCHÖN (vgl. C. 1934. II. 942) dem als Verunreinigung von der Größenordnung 10<sup>-4</sup> % enthaltenen Naphthacen zuzuschreiben. Vff. untersuchen nach (0 0 1) plättchenförmig ausgebildete Chrysenekrystalle, die diese Absorptionsbanden zeigen, mit polarisiertem Licht, u. stellen fest, daß die Absorption richtungsabhängig ist. Die Ergebnisse lassen sich so deuten, daß die Fremdmoll. angenähert parallel den Chrysenmoll. gelagert sind. Ähnliche Schlußfolgerungen ergeben sich beim Anthracen u. beim Diphenyl, das als Verunreinigung Fluoren enthält. Auch die Unters. des Fluores-cenzspektrums mit polarisiertem Licht führt zum gleichen Ergebnis. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 538—40. Dez. 1934. Calcutta, Ind. Ass. f. the Cult. of Science.) BÜSSEM,

**H. G. Grimm** und **H. Wolff**, *Über die Bildungswärmen und die Beständigkeit von Kettenverbindungen*. Für homogene Ketten von C, Si, N, O, S u. H werden die Bindungs-energien X—X u. X—H u. die Atombildungsarbeiten (Energien, die zur Überführung der Elemente aus dem Normalzustand in isolierte gasförmige Einzelatome notwendig ist) berechnet u. tabelliert, daraus die Bildungswärmen abgeleitet, die nur bei C-Ketten mit der Kettenlänge ansteigen, bei allen anderen Elementen schnell negativ werden. Wenn auch die langen C-Ketten exotherm sind, ist doch der Zerfall in C + CH<sub>4</sub> energet. begünstigt. Nach der NERNSTschen Näherungsgleichung wird log  $K_p$  für den Zerfall der Ketten berechnet. Der Wert wird von Butan an negativ, ferner für N von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, für S von S<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, für O von O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> an, für alle Si-Wasserstoffe. Das Kettenbildungsvermögen geht im allgemeinen etwas weiter, als die Bildungswärmen u. die Gleichgewichts-konstanten erwarten lassen. Nur sind längere O-Ketten nicht bekannt, obwohl sie vor den N-Ketten bevorzugt sein müßten. Die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Verb-b. werden berechnet. Das Gleichgewicht liegt stets zugunsten des Methans, noch stärker bei den anderen Elementen zugunsten der ersten Wasserstoffverb. — Von heterogenen Ketten werden einige C—H—O-Verb-b. behandelt, Kohlenhydrate u. Polyoxymethylene. Auch hier ergibt sich, daß die Kettenbildg. energet. sehr begünstigt ist. (Angew. Chem. 48. 133—37. 23/2. 1935. Ludwigshafen, Ammoniak-Labor, I.-G.) W. A. ROTÉ.

**L. P. Gaucher**, *Spezifische Wärmen von reinen flüssigen Kohlenwasserstoffen und von Petroleumfraktionen*. Vff. stellt das gesamte Zahlenmaterial, die spezif. Wärmen von reinen KW-stoffen u. Petroleumfraktionen betreffend, zusammen u. diskutiert die zahlreichen Formeln, die zur Berechnung der spezif. Wärmen aufgestellt worden

sind. Besonders wird die Arbeit von WATSON u. NELSON (C. 1933. II. 2616) berücksichtigt, in der die spezif. Wärme mit dem Kp. u. der D. in Beziehung gesetzt wird. Vf. zeigt, daß man die Formel noch verbessern kann, indem man den Kp. einsetzt, der 50%ig. Verdampfung entspricht. Aber voll befriedigend ist auch die neue Formel noch nicht. Vf. bringt eine Fülle von Zahlenmaterial u. Literatur, aber keine eigenen, neuen Messungen. (Ind. Engng. Chem. 27. 57—64. Jan. 1935. Port Arthur, Texas, The Texas Comp.)

W. A. ROTH.  
**Evald L. Skau**, *Die Reinigung und die physikalischen Eigenschaften von organischen Verbindungen*. VII. *Der Einfluß von Verunreinigungen auf die scheinbare Schmelzwärme*. (VI. vgl. C. 1935. I. 31.) Im wesentlichen ident. mit V. (C. 1934. II. 2812) u. VI. (l. c.). Am System *Bz.*-*Naphthalin* wird der Einfluß von Verunreinigungen auf den Wärmeinhalte in der Nähe des F. rechner. auseinandergesetzt. Die übliche Methode, den Einfluß der Verunreinigungen zu eliminieren, nämlich die durch „Vorschmelzen“ gefälschten Werte etwas unterhalb des F. fortzulassen, ist gänzlich ungeeignet u. führt zu falschen Zahlen für die Schmelzwärme. (J. Amer. chem. Soc. 57. 243—46. Febr. 1935. Hartford, Conn., Trinity Coll.)

W. A. ROTH.  
**Kiyoshi Yoshikawa**, *Untersuchungen über Katalyse in der präparativen organischen Chemie*. Die Theorie der Einschränkung der katalyt. Aktivität von hydrierenden Katalysatoren u. die kontrollierte katalyt. Red. von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sind C. 1932. II. 1742 referiert. — Die Vergiftung des Katalysators in ihrem Einfluß auf die Katalysatoraktivität wurde untersucht an der Red. von *Nitrobenzol* in Ggw. von Ni-Katalysatoren, die aus NiNO<sub>3</sub>, das mit verschiedenen Mengen NiSO<sub>4</sub> vergiftet war, hergestellt wurden. Zufügen einer geeigneten Menge NiSO<sub>4</sub> — 1,5—2 Teile NiSO<sub>4</sub> auf 100 Teile NiNO<sub>3</sub> — beschränkte die Red. von *Nitrobenzol* auf die Bldg. von *Anilin* u. verhinderte die Bldg. von *Cyclohexylverb.* Infolge der guten Ausbeute hat das Verf. prakt. Wert (vgl. ZAIDAN HOJIN RIKAGAKU KENKYUJO, FURUKAWA u. KUBOTA, Jap. P. 101254; C. 1933. II. 2328). — Die Red. von *Mono-, Di- u. Polysacchariden* in wss. Lsg. mit H<sub>2</sub> u. Ni- u. NiFe-Katalysatoren unter 40—150 at bei 120—300° verlief in 2 Stadien. Im ersten, bei 120—200°, wurden die entsprechenden Hexite gebildet, u. im zweiten, von 250—300°, erlitten die Hexite Spaltung an der C—C-Bindung zu *Glycerin* u. dessen Red.-Prod., *Propylenglykol*. Bei der Hydrierung des 2. Stadiums war NiFe-Katalysator dem Ni-Katalysator stark überlegen. Mit Ni-Fe-Co-Katalysator ergab die Red. von *d-Glucose* in W. bei 135—140 at u. 130° (6 Stdn.) *d-Sorbit*, von *d-Galaktose* bei 105 bis 110 at u. 130° (5 Stdn.) *Dulcit*. Mit FeNi-Katalysator bei 75—80 at u. 130° (5 Stdn.) lieferte *d-Fructose* ziemlich gleiche Teile *d-Mannit* u. *d-Sorbit*. Letzterer entstand auch aus *Maltose* mit FeNiCo-Katalysator bei 100—105 at u. 120° (5 Stdn.). *Saccharose* lieferte mit Ni-Katalysator bei 105—110 at u. 130° (6 Stdn.) 3 Teile *d-Sorbit* u. 1 Teil *d-Mannit*. *Dextrin* (KAHLBAUM) u. *Kartoffelstärke* ergaben mit Ni-Fe-Co-Katalysator bei ca. 100 at u. ca. 220° (5 bzw. 3½ Stdn.) 3—5 Teile *d-Mannit* auf 100 Teile *d-Sorbit*. Bei Red. von *d-Glucose* in größerem Maße wurden 0,1—0,3 Teile *d-Mannit* auf 100 Teile *d-Sorbit* gewonnen. — Schon referiert sind die jetzt ausführlicher wiedergegebenen Unters. über die homogene Oxydation von *Methan* unter gewöhnlichem Druck in C. 1931. I. 3551; unter hohem Druck in C. 1931. II. 4; die Oxydation von CH<sub>4</sub> zu *Methylalkohol* u. *Formaldehyd* in C. 1931. II. 1381; u. zu CO u. H<sub>2</sub> in C. 1931. II. 1382. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 25. 235—301. Dez. 1934. [Orig.: engl.] BEHRLE.)

A. D. Petrow, A. P. Meschtscherjakow und D. N. Andrejew, *Über die katalytische Isomerisation des n-Heptans, n-Octans und α-Hexens unter Druck*. Unters. über die Isomerisation acycl. KW-stoffe unter n. u. erhöhtem Druck für die Bedingungen des Zerfalls (Cracking) n. KW-stoffketten oder ihrer Polymerisation (KW-stoffe der Olefinreihe) zeigten die Zunahme der Isomerisation mit steigender Temp. u. Anwendung von Halogenidkatalysatoren, die außerordentliche Beständigkeit des n-Hexans u. n-Heptans u. endlich die Neigung der KW-stoffe der Olefinreihe, die Doppelbindung aus der α- in die β-Stellung zu verlegen, was für die Bldg. von Dimeren mit Isostruktur erforderlich ist zu sein scheint. Vff. untersuchen nun, ob Isomerisation niedrigmolekularer Paraffine u. Olefine ohne Cracking u. Polymerisation möglich ist u. werten die stattfindende Isomerisation bei verschiedener Temp. u. Erhitzungsdauer, sowie bei Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> u. AlCl<sub>3</sub> bzw. MoS<sub>3</sub> aus. Es wurde festgestellt, daß bei den Olefin-KW-stoffen die Temp.-Schwellen der Isomerisation, des Cracking u. der Polymerisation einander sehr nahe liegen. *n-Heptan* wird beim Erhitzen mit ZnCl<sub>2</sub> auf 300—400° zu 20—25% isomerisiert, auch MoS<sub>3</sub> bewirkt merkliche Isomerisation, die mit steigender Erhitzungsdauer zunimmt. *n-Octan* wird in Ggw. von MoS<sub>3</sub> schon bei 410° isomerisiert, bei 440°

findet tiefgehende Umlagerung unter bedeutendem Cracking statt.  $\text{MoS}_3$  wirkt noch stärker isomerisierend als  $\text{ZnCl}_2$ , aber schwächer als  $\text{AlCl}_3$ . In Ggw. von  $\text{MoS}_3$  wird  $\alpha$ -Hexen bei  $300^\circ$  nicht verändert, bei  $350^\circ$  beginnt es sich zu polymerisieren u. dieser Vorgang nimmt bei  $400^\circ$  bedeutend zu. Fraktionen, die niedriger als der Ausgangs-KW-stoff sieden, werden im Gegensatz zu den Paraffinen hier kaum gebildet. Oxydation einer Fraktion vom Kp. des  $\alpha$ -Hexens zeigte nach Isomerisierung bei  $400^\circ$  (1 Stde., 140 at), daß in sehr bedeutendem Maße Isomerisierung des  $\alpha$ -Hexens zu  $\beta$ -Hexen u. wenig  $\gamma$ -Hexen erfolgte; Hexene mit Isostruktur konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Tatsachen zeigen, daß gegenüber dem Reforming-Cracking die destruktive Hydrogenisation (katalyt. Hydrogenisation unter  $\text{H}_2$ -Druck) wesentliche Vorteile bietet u. daß es zweckmäßig erscheint, zur Verminderung der Verluste an niedrigs. Fraktionen (Polymerisation der Olefine als Nebenrk.) das Reforming-Cracking des Benzins mittels direkter Dest. in Ggw. wirksamer Isomerisationskatalysatoren u. bei niedrigeren Temp. durchzuführen.

Versuche. Angewandt wurden: 1. *n*-Heptan, aus Pinus Jeffrey, Kp.  $97,5$  bis  $98,2^\circ$ ,  $d_{20}^{20} = 0,6857$ ,  $n_D^{17} = 1,3900$ ; 2. die Heptanfraktion des Grosnyj-Bzn. (mit  $\text{SbCl}_5$  behandelt), Kp.  $96-100^\circ$ ,  $d_{20}^{20} = 0,7256$ ,  $n_D^{20} = 1,4075$ ; 3. *n*-Octan, nach WURTZ dargestellt, Kp.  $124-126^\circ$ ,  $d_{20}^{20} = 0,705$ ,  $n_D^{20} = 1,3998$ ; 4.  $\alpha$ -Hexen, durch Dehydratisierung von *n*-Hexylalkohol (aus *n*-Butylbromid u. Äthylenoxyd) nach W. IPATIEW, Kp.  $63-64,5^\circ$ ,  $d_{20}^{20} = 0,6760$ ,  $n_D^{20} = 1,3891$ . — Die Vers. wurden unter  $\text{H}_2$ - oder  $\text{N}_2$ -Druck ausgeführt, die Prodd. fraktioniert u. ihre Konstanten bestimmt. Die Paraffine wurden zunächst mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt u. dann in ihnen mit  $\text{SbCl}_5$  nach SCHAAR-SCHMIDT (vgl. C. 1933. I. 2931) die KW-stoffe mit Isostruktur bestimmt. — *n*-Heptan.  $5\%$   $\text{ZnCl}_2$ ,  $300^\circ$  (6 Stdn.), 50 at  $\text{H}_2$  (Anfangsdruck), Iso-(KW-stoffe):  $27\%$ . — Heptanfraktion.  $5\%$   $\text{ZnCl}_2$ ,  $400^\circ$  (7 Stdn.), 60 at  $\text{H}_2$ , Iso:  $18\%$ . —  $1\%$   $\text{AlCl}_3$ ,  $220^\circ$  (3 Stdn.) 50 at  $\text{H}_2$ , Iso:  $8\%$ . —  $5\%$   $\text{MoS}_3 + 5\%$  Cu,  $400^\circ$  (1 Stde.), 60 at  $\text{N}_2$ , Iso: —; unter gleichen Bedingungen 7 Stdn., Iso:  $15\%$ . —  $5\%$   $\text{MoS}_3$ ,  $420^\circ$  (3 Stdn.), 70 at  $\text{H}_2$ , Kp. (der Gesamtfraktion)  $90-102^\circ$ , mit höherem Kp. (als Ausgangsmaterial):  $4\%$ ; unter gleichen Bedingungen (7 Stdn.), Kp.  $88-102^\circ$ , mit höherem Kp.:  $7\%$  (14 Stdn.), Kp.  $86-103^\circ$ , mit höherem Kp.  $11\%$ . — *n*-Octan.  $5\%$   $\text{MoS}_3$ ,  $360^\circ$  (3 Stdn.), 70 at  $\text{H}_2$ : unverändert; unter gleichen Bedingungen bei  $400^\circ$ , Verlust:  $0,9\%$ ; bei  $440^\circ$ , Verlust:  $12,5\%$ , ungesätt. + aromat. Verb.  $8\%$ , Iso:  $23,6\%$ ; bei  $410^\circ$  Verlust:  $1\%$ , Iso:  $18\%$ . —  $5\%$   $\text{ZnCl}_2$ ,  $410^\circ$  (3 Stdn.), 70 at  $\text{H}_2$ , Verlust:  $1,9\%$ , Iso (in Fraktion vom Kp.  $95-126^\circ$ ):  $13,3\%$ . —  $5\%$   $\text{AlCl}_3$ ,  $405-410^\circ$  (3 Stdn.), 70 at  $\text{H}_2$ , Verlust:  $14,5\%$ , Iso:  $23,3\%$ . —  $\alpha$ -Hexen.  $\text{MoS}_3$ ,  $300^\circ$  (1 Stde.): unverändert. —  $5\%$   $\text{MoS}_3$ ,  $350^\circ$  (1 Stde.), 40 at  $\text{H}_2$ , Verlust:  $8\%$ ; bei  $400^\circ$ , Verlust  $6\%$ . Oxydation der Fraktion vom Kp.  $65-69^\circ$  mit  $\text{KMnO}_4$  lieferte Valeriansäure, Essigsäure u. Buttersäure (Spuren) u. zeigte damit Anwesenheit von  $\beta$ -Hexen u. Spuren  $\gamma$ -Hexen an. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68**. 1—5. 9/1. 1935. Inst. f. organ. Chemie d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.) SCHICKE.

Erwin Ott, Über den Verlauf der Halbhyclrierung der Acetylenbindung in stereochemischer Hinsicht. II. Experimentell mitbearbeitet von Victor Barth und Oskar Glemser. (I. vgl. C. 1927. I. 2056 u. C. 1929. I. 59.) In der 1. Mitt. über die Halbhyclrierung der Acetylenbindung ist gezeigt worden, daß der Verlauf des Additionsvorganges in stereochem. Hinsicht den energe. Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, die durch die OSTWALDsche Stufenregel unter Einbeziehung der Rk.-Geschwindigkeit, also in der von SKRABAL vorgeschlagenen Form, ausgedrückt werden. Es wird nun versucht, die nicht direkt meßbaren Geschwindigkeiten der Additionsvorgänge durch die Red.-Potentiale der angewandten Red.-Mittel zu ersetzen. Benutzt man die Spannungsreihe der Metalle, so muß sich für den vorliegenden Fall ergeben, daß der mit Hilfe relativ edler Metalle unter der Einw. von Elektrolyten entwickelte  $\text{H}_2$  mit seinem geringen Red.-Potential an die Acetylenbindung unter Bldg. nur der stabilen Äthylenverb. (in der Regel der *trans*-Formen) angelagert werden wird. Von einem bestimmten Punkt der Spannungsreihe an werden dann aber Gemische von *cis*- u. *trans*-Formen entstehen, u. beim weiteren Übergang zu noch unedleren Metallen werden nur noch die labilen Formen der Äthylenverb. (in der Regel die *cis*-Formen) gebildet werden. Bei noch weiterer Steigerung der Red.-Potentiale u. damit der Rk.-Geschwindigkeiten des Additionsvorganges sollte dann ein Punkt erreicht werden, bei dem die Äthylenverb. gar nicht mehr als Rk.-Prodd. auftreten, indem an ihre Stelle gemäß dem Prinzip von LE CHATELIER der ungleichmäßige Verlauf tritt, der im Endeffekt die Bldg. von  $50\%$  Äthanverb. neben  $50\%$  unverändert gebliebener Acetylenverb. bedeutet. Alle diese Annahmen wurden unter der Voraussetzung gemacht, daß die „Aktivität“ eines den

molekularen H<sub>2</sub> übertragenden Katalysators u. das Red.-Potential eines Red.-Mittels insofern dasselbe bedeuten, als sie beide die Rk.-Geschwindigkeit der Additionsvorgänge bestimmen. Als Beispiel wurde die Halbred. der *Phenylpropionsäure* zu den Zimtsäuren unter Anwendung verschiedener Metalle in wss.-ammoniakal. Lsg. unter Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl bei 20° untersucht. Die Trennung der Rk.-Prodd. voneinander ist schwierig; Phenylpropionsäure u. *trans*-Zimtsäure sind in PAc. swl., *allo*-u. Hydrozimtsäure ll., so daß das Auskochen des Rk.-Prod. mit PAc. die Isolierung der ll. Säuren, denen relativ wenig von den swl. beigemischt ist, gestattet. Zur weiteren Trennung wurde die sehr verschiedene Basizität der 4 Säuren ausgenutzt; beim fraktionierten Ansäuern eines Salzgemenges der Phenylpropionsäure u. der *trans*-Zimtsäure fällt zunächst alle *trans*-Zimtsäure aus, ferner bilden nur Phenylpropionsäure u. *allo*-Zimtsäure mit Anilin in Bzl. u. PAc.-Lsg. Salze, von denen das der *allo*-Zimtsäure bereits von LIEBERMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 4669) zur Isolierung u. Reinigung, sowie zur Identifizierung benutzt worden ist. Bei den Red.-Verss. mit Chromohydroxyd wurde beobachtet, daß die kleine Menge dabei gebildeter *trans*-Zimtsäure aus der ammoniakal. Lsg. fast völlig vom Cr-Nd. zurückgehalten wird, während sich unveränderte Phenylpropionsäure u. die als Hauptrk.-Prod. gebildete *allo*-Zimtsäure völlig im Filtrat vorfinden. — Während Red. mit Zn-Staub in wss.-ammoniakal. Lsg. ohne Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl nur *trans*-Zimtsäure ergibt, entstehen bei Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl bereits 10% *allo*-Säure (Anilinsalz, F. 78 bis 81°). Mn wirkt sehr heftig auf den Elektrolyten, wobei der größte Teil H<sub>2</sub> ungenutzt entweicht, so daß ein großer Überschuß an Mn angewendet werden muß. Hier bilden sich nur noch 4% *trans*-Säure neben 30% *allo*-Säure. Der Rest der Säuren blieb ölig, ll. in PAc. u. ist wahrscheinlich ein nicht trennbares Gemisch von *allo*-u. Hydrozimtsäure; ferner wurde eine Säure, F. 160—168°, erhalten, die der *trans*-Säurefraktion beigemischt war u. sich von ihr durch die Unlöslichkeit in CCl<sub>4</sub> leicht abtrennen ließ. Mg, sowie Ba- u. Na-Amalgam lieferten keine Zimtsäuren mehr, sondern entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER 50% Hydrozimtsäure u. unangegriffene Phenylpropionsäure. Die in der anderen Richtung vom Zn stehenden edleren Metalle lieferten nur *trans*-Zimtsäure, wie bei der Red. mit Cr-Pulver u. Eg.-HCl besonders festgestellt wurde. Durch Kombination des Zn mit edleren Metallen (Au, Ag, Cu) zu Metallpaaren wurden Red.-Mittel erhalten, die scheinbar mit einem zwischen dem Zn u. Mn liegenden Red.-Potential die H<sub>2</sub>-Anlagerung bewirken. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Erscheinung der Überspannung. Beim Zn-Cu entstanden 37%, beim Zn-Ag 24% u. beim Zn-Au 13% *allo*-Säure neben *trans*-Säure. Red. des NH<sub>4</sub>-Salzes der Phenylpropionsäure mit sehr wenig akt. Ni-Katalysator ergab 15% *trans*-Säure neben *allo*-Säure. Aus den Verss. ergibt sich, daß in der quantitativen Beobachtung des Verlaufes der Halbhhydrierung der Acetylenbindung eine Methode nicht nur zur Erkennung der Aktivität von Red.-Katalysatoren, sondern auch zur Erkennung sehr kleiner Unterschiede in den Red.-Potentialen von Red.-Mitteln vorliegt, die zugleich einen direkten Vergleich der Red.-Potentiale der Katalysatoren mit denen gewöhnlicher Red.-Mittel ermöglicht. Die Red.-Potentiale der Red.-Katalysatoren Co, Ni, Pd, Pt liegen demnach alle in einem sehr engen Bereich, der etwa demjenigen zwischen Zn u. Mg in der Spannungsreihe entspricht. Von derselben Größenordnung sind die Red.-Potentiale der in einer NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. suspendierten Hydroxyde des Cr (II) u. Ti (III), von denen das erstere ein Gemisch von *trans*- u. *allo*-Säure, das letztere aber nur *allo*-Säure ergab. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1669—74. 10/10. 1934. Stuttgart, Techn. Hochsch.) CORTE.

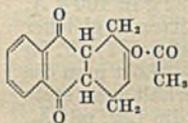
### D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

George Thomson, *Der Einfluß einiger Peroxyde und Säuren auf die Reduktion von Olefinen in Alkohollösung mit Platinoxidkatalysator*. KERN, SHRINER u. ADAMS (C. 1925. II. 170) haben beobachtet, daß reine Olefine mit Fe-haltigem PtO<sub>2</sub>-Katalysator schwer, unreine dagegen sehr leicht hydriert werden können, u. haben z. B. beim Allylbenzol Aldehyde dafür verantwortlich gemacht. Da aber Olefine leicht Peroxyde bilden, untersuchte Vf. den Einfluß von Peroxyden auf die Hydrierung. Frisch über Na dest. Trimethyläthylen nimmt in A. in Ggw. von Fe-haltigem PtO<sub>2</sub> nur ca. 27% der berechneten H-Menge auf; schüttelt man das Olefin vor der Hydrierung mit Luft, so wird der Prozentsatz der Red. entsprechend der Dauer des Schüttelns erhöht. Durch Zusatz von 0,001 Mol. Furoyl-, Benzoyl- oder Succinylperoxyd wird die Red.-Dauer auf 40—50% herabgesetzt. Diese Wrkg. kommt auch den bei der Red. der Peroxyde entstehenden Säuren zu; geringe Mengen konz. HCl oder Eg. sind noch wirksamer. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Peroxyd des Trimethyläthylens beim Schütteln des

Olefins mit Luft in Aceton u. Acetaldehyd zerfällt; der Aldehyd wird weiter zu Essigsäure oxydiert, die dem verzögernden Einfluß des Fe entgegenwirkt. Die Aufspaltung des Trimethyläthylenperoxyds wird durch Bldg. von  $\text{CH}_3\text{J}$  u. das Verschwinden der blauen Farbe beim Stehen mit Luft geschütteltem Trimethyläthylen mit KJ u. Stärkelsg. bestätigt. Acetaldehyd übt erst nach Oxydation zu  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  eine Wrkg. auf die Hydrierung aus. Das Olefinperoxyd könnte bei der Red. auch in ein Glykol übergehen; im Vergleich mit den Säuren u. Peroxyden wirken aber Pinakon u. Mannit nur wenig auf die Red. ein. — Eg. beschleunigt auch die Hydrierung von *Anethol*. — Bei Fe-freien Katalysatoren wirken Säuren weder auf die Geschwindigkeit, noch auf den Umfang der Hydrierung ein. — Die Wrkg. der H-Ionen auf die Hydrierung mit Fe-haltigen  $\text{PtO}_2$ -Katalysatoren führt Vf. im wesentlichen auf eine Vergrößerung der akt. Stellen auf der Katalysatoroberfläche zurück. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2744—47. 1934. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.) OSTERTAG.

**James H. Wernitz, Acetylenpolymere und ihre Derivate.** XXII. Die Addition von Carbonsäuren an Vinylacetylen. (XXI. vgl. C. 1935. I. 1211.) Durch Anlagerung von HCl an Vinylacetylen erhielten CAROTHERS, BERCHET u. COLLINS (vgl. C. 1933. I. 402) Chlor-2-butadien-1,3 (Chloropren). Durch Anwendung von Carbonsäuren stellt Vf. nun einige dem Chloropren analoge Verbb. dar. 1,3-Butadienyl-2-acetat entsteht aus Vinylacetylen mit Eg. in Ggw. eines Hg-Salzes oder von  $\text{BF}_3$ , doch ist die Rk. von Nebenrkk. begleitet, welche zur Bldg. harziger Substanzen führen. Wie Chloropren polymerisiert sich der Ester unter n. Bedingungen, hohem Druck oder in Emulsion zu einem gummiähnlichen Material; die Geschwindigkeit der Polymerisation liegt zwischen der des Chloroprens u. des Isoprens. Im Gegensatz zu Chloropren erfolgt mit Peroxydkatalysatoren Polymerisation zu harzartigen Prodd. Sowohl der Ester als auch das gummiartige Isomere besitzen — besonders bei erhöhter Temp. — die Tendenz, sich unter Bldg. freier Säure zu zers. Die Struktur des 1,3-Butadienyl-2-acetats wird durch seine Umsetzung mit 1,4-Naphthochinon zu dem nebenst. *Additionsprod.* bewiesen. Bei der Oxydation liefert dieses das entsprechende *Acetoxyanthrachinon*, welches durch Verseifung in  $\beta$ -Oxyanthrachinon übergeht. Saure Hydrolyse der Ester führte zum 1,3-Butadienol-2, welches sich sofort zum *Methylvinylketon* tautomerisiert; letzteres wurde durch Überführung in *Methyl(3)phenyl(1)pyrazolin* charakterisiert.

Versuche. 1,3-Butadienyl-2-acetat. 20 g HgO in 400 g h. Eg. gel. u. unter Rühren mit einer Mischung von 18 g rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 30 g Essigsäureanhydrid versetzt u. zu der Lsg. im Laufe von 4 Stdn. (beginnend bei 14°, nach 1/2 Stde. 5°) 310 g Vinylacetylen hinzugeben; in gesätt. Salzlsg. eingegossen, wasserunl. Anteil mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralisiert u. mit gesätt. Salzlsg. gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  dest., Kp.<sub>20</sub> 38—40°.  $d_{20}^{20} = 0,9643$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4433$ ,  $M_{\text{R}} = 30,8$  (ber. 30,8). Aus der Rk.-Mischung wurden beträchtliche Mengen Harz isoliert; das Polymer entstand auch bei der Dest. des Esters mit Hydrochinon. — 1,3-Butadienyl-2-formiat, Kp.<sub>51</sub> 48 bis 49°,  $d_4^{20} = 0,9744$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4539$ ,  $M_{\text{R}} = 27,3$  (ber. 26,2) u. 1,3-Butadienyl-2-chloracetat, Kp.<sub>2</sub> 51—53°,  $d_4^{20} = 1,1676$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4783$ ,  $M_{\text{R}} = 35,4$  (ber. 35,7) mit Hg-Phosphat als Katalysator; 1,3-Butadienyl-2-butyrat, Kp.<sub>11</sub> 59—60°,  $d_4^{20} = 0,9369$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4418$ ,  $M_{\text{R}} = 39,5$  (ber. 39,9) wie oben. Während der Rkk. u. nachfolgender Dest. entstanden große Mengen Harz u. die Ausbeuten waren schlechter als beim Essigsäureester. — *Methyl(3)-phenyl(1)-pyrazolin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , durch Rk. des aus 1,3-Butadienyl-2-acetats mit 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen Methylvinylketons mit Phenylhydrazin, Nadeln aus A., F. 75—76°. —  $\beta$ -Oxyanthrachinon. 1,3-Butadienyl-2-acetat (+ Hydrochinon) mit 1,4-Naphthochinon auf 100° erhitzt u. die ausgefallene Tetrahydroverb. in alkoh. NaOH durch Durchleiten von Luft zum Acetoxyanthrachinon (F. 165°, unrein) oxydiert. Verseifung mit alkoh. KOH lieferte  $\beta$ -Oxyanthrachinon, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 297° (unkorr.). Polymerisation der Ester des 1,3-Butadienol-(2). Das Acetat polymerisiert sich im Laufe von 10 Tagen bei gewöhnlicher Temp. an der Luft zu einem gummiähnlichen Material; Ggw. von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder geringer Mengen Pyrogallol bzw. Hydrochinon wirken verzögernd. In Toluol beträgt die Polymerisation 32% in 12 Tagen bei Raumtemp., 37% in 1 Stde. bei 145°. Mit Benzoylperoxyd im gleichen Lösungsm. erfolgt Polymerisation zu einem harzartigen Polymeren. Mit Uranylinitrat erfolgt im Sonnenlicht Polymerisation zu 89% (1 Woche). Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist vom Druck beträchtlich abhängig; aus wss. Emulsionen der Ester (mit Na-Oleat) entstehen beim Verdampfen des W. Filme aus



gummiartigem Material, die aus den Estern gewonnenen l. Polymeren liefern so klare, homogene Filme. In der Geschwindigkeit der Polymerisation der dargestellten Ester bei Raumtemp. bestehen keine Unterschiede. (J. Amer. chem. Soc. 57. 204—06. Jan. 1935. Wilmington, Del., Experimental Station of E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.)

**L. J. Olmer und M. L. Quinet**, *Verbindungen des Magnesiumchlorids mit verschiedenen organischen Verbindungen. I. Verbindungen mit einigen Alkoholen und mit Essigsäure*. Als Vorarbeit für die Darst. von reinem  $MgCl_2$  haben Vf. die Darst. von Verb. aus  $MgCl_2$  u. Alkoholen ausgearbeitet. Bei Verss. zur Darst. von  $MgCl_2$  aus  $Mg$  u.  $Cl$  in  $\ddot{A}$ . wurde  $Mg$  kaum angegriffen; der in Rk. getretene Anteil ging trotz sorgfältigem W.-Ausschluß in  $MgO$  über. — Zur Darst. der Alkoholverbb. wurde das durch Erhitzen von  $MgCl_2 + NH_4Cl + 6 H_2O$  auf  $800-900^\circ$  erhaltene, nur  $3-4\%$   $MgO$  enthaltende  $MgCl_2$  mit den Ggw. von  $Na$  frisch dest. Alkoholen 24 Stdn. stehen gelassen u. die von geringen Mengen  $MgO$  abfiltrierten Lsgg. entweder mit  $\ddot{A}$ . gefällt oder über  $H_2SO_4$  verdunstet; bei den höheren Alkoholen geht die Verdunstung infolge Abnahme des Dampfdruckes, der Erhöhung der Viscosität u. starker Übersättigung u. Unterkühlung sehr langsam vor sich; die Verb. geben auch bei der Krystallisation schon Alkohol ab. — *Verb. mit Methanol*,  $MgCl_2 + 6 CH_3 \cdot OH$ , Tafeln, F.  $115-120^\circ$ ; die Schmelze läßt sich stark unterkühlen. Bei  $20^\circ$  lösen sich 48 g in 100 g Methanol. Verss. zur Überführung in reines  $MgCl_2$  waren erfolglos. Im Vakuum wird  $CH_3 \cdot OH$  sehr langsam abgegeben; anscheinend existiert auch eine Verb. mit  $3 CH_3 \cdot OH$ . Bei raschem Erhitzen auf  $100-300^\circ$  im Vakuum erfolgt völlige Zers. unter Bldg. von  $HCl$  u.  $CH_3J$ ,  $MgO$  u.  $MgCO_3$ . Beim Behandeln mit  $CCl_4$  oder Xylol entsteht ebenfalls  $MgO$ . Beim Verestern mit  $Eg$ . u. Abdest. des Methylacetats im Vakuum bleibt  $MgCl_2$ ,  $6 H_2O$  zurück. — *Verb. mit Äthanol*,  $MgCl_2 + 6 C_2H_5 \cdot OH$ , Krystalle, F.  $77^\circ$ ; bei  $20^\circ$  lösen sich 22 g in 100 g  $\ddot{A}$ . Spaltet noch schwerer  $A$ . ab als die vorige Verb. u. zers. sich beim Erhitzen in gleicher Weise. — Die analog zusammengesetzten *Verb. mit Propanol-(1), Butanol-(1)* (F. 55 bis  $60^\circ$ ) u. *3-Methylbutanol-(1)* werden sehr schwer krystallin. erhalten. — Löst man die Alkoholate des  $MgCl_2$  in einem Alkohol u. verdunstet über  $H_2SO_4$ , so erhält man stets die Verb. mit dem am wenigsten flüchtigen Alkohol; fällt man dagegen die Lsg. mit  $\ddot{A}$ ., so erhält man die Verb. mit dem Alkohol vom niedrigsten Mol.-Gew. Beim Verdunsten der wss. Lsgg. erhält man stets  $MgCl_2$ ,  $6 H_2O$ . — Durch Einw. von Acetanhydrid oder Acetylchlorid auf  $MgCl_2$ ,  $6 H_2O$  erhält man bei gewöhnlicher Temp. die unbeständige *Verb.*  $MgCl_2 + 6 CH_3 \cdot CO_2H$ , bei  $80^\circ$  die *Verb.*  $MgCl_2 + 4 CH_3 \cdot CO_2H$ , sehr hygroskop. Krystalle, F.  $110^\circ$ , die beim Aufbewahren im Vakuum über  $CaO$  u.  $P_2O_5$  in ein Prod. der Zus.  $MgCl_2 + 3 Mg(C_2H_3O_2)_2$  übergeht u. im Vakuum bei  $100-120^\circ$   $Mg(C_2H_3O_2)_2$ , bei  $200-250^\circ$  Zers.-Prod. des  $Mg$ -Acetats liefert. Beim Aufbewahren unter absol.  $\ddot{A}$ . erhält man  $Mg(C_2H_3O_2)_2$ , etwas  $MgCl_2$ ,  $6 H_2O$ ,  $HCl$  u.  $Eg$ . (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1579—84. 1934. Paris, Inst. catholique.) OSTERTAG.

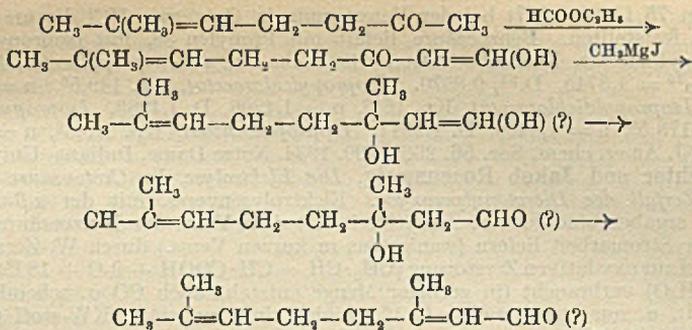
**David T. Gibson**, *Wichtige Untersuchungen in der organischen Chemie des Schwefels*. Fortschrittsbericht unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten, die für die allgemeine chem. Theorie besondere Bedeutung haben (127 Literaturangaben). (Chem. Reviews 14. 431—57. 1934. Scotland, Univ. of Glasgow.) CORTE.

**Wallace Windus und P. R. Schildneck**,  *$\beta$ -Oxyäthylmethylsulfid (S-Methylthiol-äthylalkohol)*. Behandlung einer alkoh. Lsg. von  $CH_3SNa$ , dargestellt durch Einleiten von  $CH_3SH$  (aus S-Methylisothioharnstoffsulfat mit 5-n.  $NaOH$ ) in alkoh.  $NaOC_2H_5$ , mit  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  liefert in  $74-82\%$  Ausbeute  $H_3C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . (Organ. Syntheses 14. 54—56. 1934.) BEHRLE.

**W. R. Kirner und Wallace Windus**,  *$\beta$ -Chloräthylmethylsulfid*. Einw. von 1,7 Mol  $SOCl_2$  auf  $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  in  $CHCl_3$  liefert in  $75-85\%$  Ausbeute  $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , Kp.<sub>20</sub>  $55-56^\circ$ , Kp.  $140^\circ$ . (Organ. Syntheses 14. 18—19. 1934.) BEHRLE.

**Robert Ernest Meyer**, *Einwirkung von Grignardsalzen auf Oxymethylenketone*. Vorl. Mitt. Ausgehend vom Methylheptenon versuchte Vf. zum Citral auf folgendem Wege zu gelangen (vgl. nächst. Schema).

Die in der Literatur angegebene Formel der Oxymethylenverb. des Methylheptenons ist nicht bewiesen. Die Kondensation mit Ameisensäureester könnte auch noch in der innerhalb des Carbonyls liegenden Methylengruppe erfolgen, trotzdem man im allgemeinen annimmt, daß Kondensationen in alkal. Medium endständige  $CH_3$ -Gruppen bevorzugen. Für den tatsächlichen Eintritt der Oxymethylengruppe in die endständige  $CH_3$ -Gruppe, wie dies LÉSER angenommen hat, ist erst noch der Beweis zu erbringen, u. nur dann wäre die Möglichkeit einer Citralsynthese gegeben. Bis jetzt ist es Vf.



noch nicht gelungen, die erhaltene Oxycarbonylverb. in reiner Form zu gewinnen, oder in ein krystallisiertes Deriv. überzuführen. Das Rohprod. zeigte mit Phenylhydrazin oder Anilin in der Kälte keine W.-Abspaltung, färbte aber stark fuchsin-schweiflige Säure, reduzierte ammoniakal. Ag.-Lsg. u. gab beim Erhitzen Methylheptenon u. Acetaldehyd, drei Rkk., die immerhin noch die Möglichkeit der Aldehydnatur offen lassen. Zur Gewinnung der Oxycarbonylverb. wurde die Oxymethylenverb. des Methylheptenons mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä. umgesetzt, wobei ein dickes Öl erhalten wurde, das nicht ohne Veränderung dest. werden konnte. Titration mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Bromphenolblau ergab einen Geh. von 75% Oxycarbonylverb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . (Helv. chim. Acta 18. 101—03. 1/2. 1935. Basel, Anstalt für Anorgan. Chemie.) CORTE.

**D. Ivanoff und A. Spassoff**, *Über die Reaktion zwischen den Estern der organischen Säuren und den gemischten Organomagnesiumverbindungen, besonders dem Isopropylmagnesiumchlorid.* (Vgl. C. 1932. II. 1293.) Die Bldg. von tert. Alkoholen bei der Umsetzung von Estern mit  $\text{R}\cdot\text{MgX}$ -Verbb. ist in vielen Fällen nicht quantitativ, weil Nebenwrkgg. eintreten. So kann das intermediäre Keton infolge Red.-Wrkng. der  $\text{R}\cdot\text{MgX}$  in einen sek. Alkohol übergehen, andererseits kann  $\text{R}\cdot\text{MgX}$  Kondensationsrkk. bewirken, wie z. B. Umwandlung von Phenylessigester in  $\alpha,\gamma$ -Diphenylacetessigester durch  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\cdot\text{MgCl}$  (I). Vff. stellten nun fest, daß bei der Einw. fast aller zur Unters. herangezogenen Ester auf I Propan, in manchen Fällen auch etwas Propylen entwickelt wird. Die Bldg. von Propan ist je nach der Natur des Esters auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Von verschiedenen  $\text{R}\cdot\text{MgX}$ -Verbb. gibt I die größten Gasmengen; diese sind zudem vom Mol-Verhältnis Ester: I abhängig. Malonester, Äthylmalonester, Diphenylessigester u. Cyanessigsäurepropylester führen I quantitativ in Propan (+ Spuren Propylen) über; Maximum bei 1 Ester: 2 I. Die Gasbldg. beruht auf der Enolisierung der Ester, die unverändert wiedergewonnen werden können.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  verhält sich genau wie I. Phenylessigester gibt mit 2 Mol I >100% Propan, wahrscheinlich infolge Enolisierung des entstehenden Diphenylacetessigesters,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  wirkt nur teilweise ein. Äthylacetat, Äthylpropionat u. Diäthylsuccinat geben starke Propanentw., am meisten bei 3 Mol I:  $1\text{-CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Rk. ist auf die Enolisierung des intermediär entstandenen Alkylisopropylketons zurückzuführen. Die Äthylester der Mono- u. Dichloressigsäure, Isovaleriansäure, Buttersäure u.  $\alpha$ -Brompropionsäure geben beträchtliche Mengen Propan + Propylen; hier laufen wahrscheinlich 3 Rkk. nebeneinander her, u. zwar Enolisierung des Esters u. des entstandenen Ketons u. Red. des Ketons; je nach der Natur des Esters überwiegt die eine oder die andere. — Äthylacetat reagiert mit  $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  u.  $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot\text{MgBr}$  in n. Weise mit unbedeutender Gasentw.; I liefert mehr Gas als sek.- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{MgBr}$ ; tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{MgCl}$  gibt weniger Gas als sek.- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{MgBr}$ . (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1419—24. 1934. Sofia, Univ.) OSTERTAG.

**T. B. Dorriss, F. J. Sowa und J. A. Nieuwland**, *Organische Reaktionen mit Borfluorid.* VIII. Die Kondensation von Propylen mit Säuren. (VII. vgl. C. 1935. I. 386.) Essigsäure, Mono-, Di- u. Trichloressigsäure u. Benzoesäure verbinden sich mit Propylen in Ggw. von  $\text{BF}_3$  unter sehr milden Rk.-Bedingungen (70°, 25 cm Hg-Überdruck) zu den entsprechenden Propylestern. Die Esterbldg. steigt mit zunehmender Chlorierung von 7 über 34,2 u. 39,5 auf 48,8% an. Dieselbe Reihenfolge (16,8, 38,3, 48,6, 57,8%) wurde bei der Veresterung der Säuren mit Isopropylalkohol in Ggw. von  $\text{BF}_3$  (HINTON u. NIEUWLAND, C. 1932. II. 1424) u. ohne Katalysator (LICHTY, Amer. Chem. J. 18 [1896]. 590) gefunden, während SUDBOROUGH u. LLOYD (J. chem.

Soc. London 75 [1899]. 467) bei der Veresterung in Ggw. von HCl die umgekehrte Reihenfolge feststellten. Benzoesäure liefert mit Propylen 88, mit Isopropylalkohol 60% Isopropylbenzoat, Kernsubstitution tritt nicht ein. — *Isopropylacetat*, Kp.<sub>747</sub> 87 bis 89°,  $n_D^{25} = 1,3745$ ,  $D_4^{25} 0,8570$ . *Isopropylchloracetat*, Kp. 149,5°,  $n = 1,4175$ , D. 1,0812. *Isopropylchloracetat*, Kp. 164°,  $n = 1,4306$ , D. 1,1989. *Isopropyltrichloracetat*, Kp. 173,5°,  $n = 1,4409$ , D. 1,2911. *Isopropylbenzoat*, Kp. 215,5°,  $n = 1,4890$ , D. 1,0102. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2689—90. 1934. Notre Dame, Indiana, Univ.) OG.

**Fr. Fichter und Jakob Rosenzweig**, *Die Elektrolyse der Crotonsäure und der thermische Zerfall des Dicrotonylperoxyds*. Elektrolysenvers. mit der  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Crotonsäure ergaben eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verh. der Benzoesäure in wss. Lsg.;  $\frac{3}{4}$  der Stromarbeit liefern (wenigstens in kurzen Verss.) durch W.-Zers. Sauerstoff,  $\frac{1}{4}$  wird zur oxydativen Zerstörung ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH} + 9 \text{O} + 18 \text{Faraday} = 4 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) verbraucht (in geringer Menge entsteht auch CO u. scheinbar auch Acetaldehyd), u. nur etwas mehr als 1% bildet einen ungesätt. KW-stoff (*Allylen*; *Tetrabromid* [1,1,2,2-Tetrabrompropan],  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$ , Kp.<sub>13</sub> 110—112°) als reguläres Elektrolysenprod. Durch dieses Ergebnis wird die Auffassung, daß das Unvermögen der Benzoesäure zur KOLBESCHEN KW-stoffsynthese auf ihrer  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Natur beruhe, gestützt. — *Dicrotonylperoxyd*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (I), wurde nach CLOVER u. RICHMOND (J. Amer. chem. Soc. 29 [1903]. 194) aus Crotonsäureanhydrid u. Bariumperoxydoctohydrat in Krystallnadeln, F. 41°, erhalten. Bei Explosionsverss. in einer kleinen Stahlbombe wurden im Mittel 90,8% der berechneten Menge  $\text{CO}_2$  erhalten neben ungesätt. KW-stoffen, die beim Einleiten in  $\text{Br}_2$ -KBr-Lsg. 2,3,4,5-Tetrabromhexan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$  (aus A., Ä. u. Chf., F. 180°) u. 1,2-Dibrompropan,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$  (Kp. 139—140°) ergaben. In der Bombe blieb ein braunes, zähfl., intensiv riechendes Öl, sowie etwas Crotonsäure zurück. Demnach verläuft die therm. Zers. von I hauptsächlich unter Bldg. von Hexadien-(2,4). Daneben findet aber ein zweiter Vorgang statt, der zu Propylen führt; er entspricht der Bldg. von  $\text{CH}_4$  neben  $\text{C}_2\text{H}_6$  bei der therm. Zers. von Diacetylperoxyd. Das Verh. von I ähnelt dem des Dibenzoylperoxyds, das beim therm. Zerfall Diphenyl, obschon bei der Elektrolyse der Benzoesäure vom synthet. KW-stoff nichts zu entdecken ist, u. daneben Benzol gibt. — Vff. unternahmen ferner Verss. zur Darst. u. therm. Zers. von Crotonpersäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ; dazu wurde Crotonsäureanhydrid unter starker Kühlung mit ca. 98%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gemischt u. ein Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, doch entflammte u. verpuffte das Ganze sofort unter Ausstoßung weißer Nebel. Deshalb wurde Crotonsäureanhydrid mit der berechneten Menge 94%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, u. nach mehrstd. Stehen die entstandene Crotonsäure abfiltriert. Die erhaltene scharf stechend riechende Fl. wies einen  $\text{O}_2$ -Geh. auf, der einer Persäure von 50% Geh. entsprach. Reinigung durch Vakuumdest. war nicht möglich, da sich das Präparat unter starkem Schäumen zersetzte. Bei Explosionsverss. entstanden  $\text{CO}_2$  (dessen Menge dem titrimetr. ermittelten Persäuregeh. entsprach), ungesätt. KW-stoffe, Crotonsäure u. harzartige Substanzen. Die ungesätt. KW-stoffe wurden in die Bromide übergeführt, wobei neben 1,2-Dibrompropan wenig 2,3,4,5-Tetrabromhexan isoliert werden konnte. Demnach ergibt die therm. Zers. der Crotonpersäure (sofern diese Präparate wirklich die Persäure enthielten) nicht das erwartete Allylen, sondern Propylen. Da die Rk.-Prodd. fast dieselben sind, die auch aus kristallisiertem I entstehen, liegt der Verdacht nahe, daß das Rk.-Prod. aus Crotonsäureanhydrid u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  I u. nicht Crotonpersäure gewesen ist. (Helv. chim. Acta 18. 238—42. 1/2. 1935. Basel, Anstalt für Anorgan. Chemie.) CORTE.

**K. v. Auwers und O. H. Ungemach**, *Zur Zerreißbarkeit der Kohlenstoffkette in Bernsteinsäurederivaten*. Im Gegensatz zu den aromat. Monamiden u. Imiden der Oxtrimethylbernsteinsäure (vgl. C. 1934. I. 1804) wird bei den entsprechenden Derivv. der Tri- u. Tetramethylbernsteinsäure, sowie der asymm. Dimethyläpfelsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , selbst mit sd. starker Lauge die C-Kette nicht gesprengt. — Von der Trimethylbernsteinsäure wurden nicht, wie man erwarten könnte, zwei strukturiomere Reihen von Anil-, bzw. Tolilsäuren erhalten, sondern nur die schon bekannten Säuren. — Die asymm. Dimethyläpfelsäure scheint unter den üblichen Bedingungen auch nur eine Reihe von Amidsäuren zu bilden.

Versuche. Derivv. der Trimethylbernsteinsäure; Anilsäure =  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus dem Anil der Säure + 20%ig. methylalkoh. KOH, Eindampfen, Lösen in W., Fällen mit verd. Essigsäure; aus Bzl., F. 134—135°; Bldg. auch aus Trimethylbernsteinsäureanhydrid + Anilin in Bzl. — *p-Tolilsäure*, Bldg. ebenso aus dem *p-Tolil* vom F. 117°; aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 127°. — Derivv. der Tetramethylbernsteinsäure; Anilsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ , aus dem Anil (F. 88°) mit alkoh. NaOH; Krystalle,

aus Ä. + PAc., F. 91,5—92° bei gewöhnlicher F.-Best., wobei sich die Säure in ihr Anhydrid verwandelt hatte; F. der unveränderten Säure ca. 95° (durch Eintauchen in h. Bäder festgestellt). — Bei Einw. von Anilin auf Tetramethylbernsteinsäureanhydrid in Bzl. entsteht die Anilsäure + Anil. — *p-Tolil*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, aus der Säure + *p-Toluidin* auf h. W.-Bad; F. 91,5°. — *p-Tolilsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus dem Anhydrid in Bzl. + *p-Toluidin*, Lösen in NaOH u. Ansäuern mit Essigsäure; wenn man nicht jede Temp.-Erhöhung vermeidet, so entsteht neben der Säure das *p-Tolil*; schm. beim Eintauchen in h. Bäder scharf bei 116—117°; gibt bei allmählichem Erhitzen das Tolil. — Das *p-Tolil* gibt mit sd. 33%ig. NaOH hauptsächlich die zugehörige Säure, die *p-Tolilsäure* blieb dabei unverändert. — Tetramethylbernsteinsäure gibt mit SOCl<sub>2</sub> am Rückfluß nur das Anhydrid. — Derivv. der *asymm. Dimethyläpfelsäure*. Das durch Dest. der Säure u. ihrer Lactonsäure erhaltene Anhydrid gibt in Bzl. mit *p-Toluidin* nur eine *p-Tolilsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N; Nadeln aus W. oder Essigester, F. 166—167°. Gibt beim Eindampfen der wss. Lsg. das *p-Tolil*, das am besten durch kurzes Erhitzen der Säure gewonnen wird; Nadeln, aus Bzl., F. 134°. — Die Säure bleibt mit sd. starker NaOH unverändert. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 349—52. 6/2. 1935. Marburg, Chem. Inst.)

BUSCH.

J. van Alphen, *Ester der Äthylen-1,2-dioxamsäure und ihre Derivate*. HOFMANN (1872) hat kurz berichtet, daß durch Einw. von Oxalsäureäthylester auf Äthylen-diamin erstens gelatinöses, unl. Äthylenoxamid, zweitens der Diäthylester der im Titel genannten Säure entstehen, aber keine Eigg. des letzteren angeben. — *Äthylen-1,2-dioxamsäure-diäthylester* (I), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. In Gemisch von 100 g Oxalsäureäthylester u. 300 g absol. A. berechnete Menge Äthylendiaminhydrat in 100 ccm absol. A. getropft, einige Min. gekocht, filtriert, Nd. von „Äthylenoxamid“ mit etwas sd. A. ausgezogen. Ausbeute 42 g. Aus A. weiße, etwas fettige Schuppen, F. 129°, ll. in W., A., Bzl., Chlf., etwas l. in Ä. Wss. Lsg. gibt mit CuSO<sub>4</sub> u. verd. NaOH bläulichviolette Färbung (Biuretrk.). Geschmack bitter. — *Dimethylester* (II), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Mit Oxalsäuremethylester in CH<sub>3</sub>OH. Aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 168°, sonst wie I. — *Dihydrazid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Lsg. von I in sd. absol. A. langsam mit 2 Moll. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in absol. A. versetzt; ebenso aus II in CH<sub>3</sub>OH. Aus viel W. weiße Blättchen, F. (bloc) 295° (Gasentw.), dann wieder fest, unl. in organ. Solventien, l. in verd. Lauge, durch Säure fällbar, ferner l. in verd. HCl, durch Lauge fällbar. Gibt intensiv rote Biuretrk. u. kondensiert sich mit 2 Moll. von Aldehyden zu Verb., welche violette Biuretrk. geben. — *Di-[benzylidenhydrazid]*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Voriges in sd. W. gel., alkoh. Lsg. von Benzaldehyd zugeben, Überschuß des letzteren fortgekocht, Nd. mit W. u. A. ausgekocht. Weiß, Zers. > 360°, unl. — *Di-[furfurylidenhydrazid]*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, hellgelb, sonst wie voriges. — *Di-[äthylidenhydrazid]*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Mit Acetaldehyd. Weißes Pulver, Zers. (bloc) 330°, unl. — Das Kondensationsprod. mit Önanthaldehyd ist weiß, Zers. 320—330°, unl. — *Äthylen-1,2-dioxamsäure-mono-hydrazid-monoäthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. I in h. absol. A. gel., 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in absol. A. eingetropft, Nd. aus wenig W. umkrystallisiert (Trennung vom schwerer I. Dihydrazid). Weiß, krystallin, F. 179° (Gasentw.), dann wieder fest, ll. in h. W., etwas l. in h. A., sonst unl., etwas bitter schmeckend. Gibt violette Biuretrk. u. kondensiert sich mit 1 Mol. von Aldehyden; alle Prodd. geben Biuretrk. u. sind in organ. Solventien unl. — *Mono-[benzylidenhydrazid]-monoäthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus viel W. Blättchen, F. 229°. — *Mono-[amisylidenhydrazid]-monoäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, weißes Pulver, F. 229°. — *Mono-[piperonylidenhydrazid]-monoäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, weiß, F. 254°. — *Mono-[furfurylidenhydrazid]-monoäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, hellgelbes Pulver, F. 247°. — *Mono-hydrazid-monomethylester*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Analog aus II in CH<sub>3</sub>OH. Aus W., dann CH<sub>3</sub>OH Krystalle, Zers. 220°, sonst wie der Äthylester. Das Kondensationsprod. mit Önanthaldehyd zeigt F. 237°. — *Monoamid-monoäthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. I mit starkem NH<sub>4</sub>OH u. A. 3 Min. gekocht, vom unl. Äthylen-1,2-dioxamid filtriert. Aus A. krystallin, F. 211°, wl. in h. W. u. A. Gibt violette Biuretrk. — *Mono-[methylamid]-monoäthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. I mit 1 Mol. CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> in A. 15 Min. gekocht, Nd. von Di-[methylamid] (F. > 300°) mit sd. A. extrahiert. Weiß, krystallin, F. 207,5°, sonst wie voriges, etwas bitter schmeckend. — *Mono-[methylamid]-monohydrazid*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Aus vorigem mit 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in sd. absol. A. Aus W. krystallin, F. 305°, unl. außer in h. W. Gibt intensiv rötlichviolette Biuretrk. — *Mono-[methylamid]-mono-[benzylidenhydrazid]*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Aus vorigem u. Benzaldehyd. Weißes Pulver, F. 335°, unl. Gibt blaue, beim Erhitzen rötlichviolette Biuretrk. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 1159—66. 15/12. 1934. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

**G. Barger und T. E. Weichselbaum**, *dl-Methionin*. In 54—60% Ausbeute wird  $dl\text{-CH}_3\cdot S\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  aus  $\text{CH}_3\cdot S\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  erhalten durch dessen Erhitzen mit der Na-Verb. des Phthalimidomalonsäurediäthylesters auf 160—165° (1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn.), Verseifung des erhaltenen *l-Methylmercapto-3-phthalimidopropan-3,3-dicarbonensäurediäthylesters*, F. 66—67°, mit wss.-alkoh. NaOH (Dampfbad) zur freien Säure, F. 141—143°, u. Spaltung dieser Tricarbonsäure durch Erhitzen mit verd. HCl. (Organ. Synthesen 14. 58—60. 1934.)

BEHRLE.

**Vincent du Vigneaud, Helen M. Dyer, Chase B. Jones und Wilbur I. Patterson**, *Die Synthese von Pentocystin und Homomethionin*. Es wird die Darst. des zum Studium des S-Stoffwechsels am wenigsten *Bis- $\delta$ -amino- $\delta$ -carboxybutyldisulfids* (= *Pentocystin*) u. der  *$\delta$ -Methylthiol- $\alpha$ -aminovaleriansäure* (= *Homomethionin*) beschrieben. Der durch Kondensation von Trimethylenbromid mit Na-Phthalimidomalonsäurediäthylester erhaltene  $\gamma$ -Brompropylphthalimidomalonsäurediäthylester wurde mit NaSH in alkoh. Lsg. zum Thiolester umgesetzt, dieser verseift, in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> mit Luft-O<sub>2</sub> zum Disulfid oxydiert u. aus letzterem unter Decarboxylierung die Phthalygruppe durch saure Hydrolyse abgespalten: *Pentocystin*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Zers.-Punkt 269—272° (korr.). — *S-Benzylpentocystein*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 219—222° (Zers.). Durch Umsetzung des aus dem vorigen durch Red. mit Na + fl. NH<sub>3</sub> erhaltenen Thiols mit Benzylchlorid.— *Diformylpentocystin*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 120—122°. — *Homomethionin*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS. Durch Umsetzung des aus *Pentocystin* durch Red. mit Na + fl. NH<sub>3</sub> erhaltenen Thiols mit CH<sub>3</sub>J zum S-Methyläther. F. 272—274°. *Formylderiv.*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 122—123°. Alle FF. sind korr. (J. biol. Chemistry 106. 401—07. Aug. 1934. Washington, George Washington Univ.)

BERSIN.

**Julius White**, *Die Synthese des Cystinyldiglycins und Cystinyldialanins*. Durch Umsetzung des aus *Dicarbobenzoxy-cystin* (BERGMANN u. ZERVAS. C. 1932. II. 1309) u. PCl<sub>5</sub> in Ä. gewonnenen Säurechlorids mit Glykoll wurde *Dicarbobenzoxy-cystinyldiglycin*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 161—163°, erhalten. Daraus durch Spaltung mittels HCl *Cystinyldiglycin*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. — Analog wurde das *Cystinyldialanin*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, dargestellt. — Da die Fabr. von SULLIVAN (C. 1929. II. 3042) mit beiden synthet. Peptiden der von Cystin sehr ähnlich ist, erscheint eine Best. von Cystin in Ggw. dieser Derivv. unmöglich. (J. biol. Chemistry 106. 141—44. Aug. 1934. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BERSIN.

**Henri Barbier**, *Über einige Butylcymole und ihre Nitroderivate*. In einer früheren Arbeit (C. 1932. II. 48) wurden die *tert.-Butylcymole*, die sich vom *m-* u. *p-Cymol* ableiten, u. ihre *Dinitroverb.* beschrieben. Die vom *m-Cymol* sich ableitende Verb. entspricht vermutlich dem *5-tert.-Butyl-m-cymol*, da aus demselben eine *Trinitroverb.* erhalten wurde. — Außer den 3 schon beschriebenen *tert.-Butylcymolen* sind noch 7 andere Isomere möglich. Von diesen wurden folgende neue *Verb.* hergestellt: 1.  *$\alpha$ -Isopropyl-4-tert.-butyltoluol*. Darst. aus 4-*tert.-Butyltoluol* mit Isopropylchlorid u. AlCl<sub>3</sub>, oder durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein Gemisch von 4-*tert.-Butyltoluol* u. Isopropylalkohol. Kp.<sub>733</sub> 230°. Bei Nitrierung unter 0° mit konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) entsteht unter Abspaltung der C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Gruppe *Dinitro-4-tert.-butyltoluol* vom F. 96°. — 2.  *$\alpha$ -Isopropyl-3-tert.-butyltoluol*. Analoge Darst. aus 3-*tert.-Butyltoluol*. Kp.<sub>737</sub> 235°, die *Dinitroverb.* bildet Nadeln vom F. 172°. — 3.  *$\alpha$ -tert.-Butyl- $\gamma$ -cymol*. Zur Darst. wurden in *Isopropylbenzol* nacheinander die *tert.-Butyl-* u. dann die CH<sub>3</sub>-Gruppe eingeführt. Man erhält zunächst mit *tert.-Butylalkohol* u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine farblose Fl. vom Kp.<sub>3</sub> 69° (Kp.<sub>727</sub> 221°); D.<sup>15</sup> 0,8648; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4928 (*tert.-Butylisopropylbenzol*), u. sodann mit *Formol* u. gasförmiger HCl in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> ein *tert.-Butylisopropylbenzylchlorid* (Kp.<sub>2</sub> 98°; D.<sup>20</sup> 0,9840), welches sich über die Organomagnesiumverb. in ein  *$\alpha$ -tert.-Butyl- $\gamma$ -cymol* überführen läßt (Kp.<sub>727</sub> 236°), die eine fl. *Dinitroverb.* liefert. — Von den bisher dargestellten *Dinitroverb.* besitzt nur die bei 132° schmelzende Moschusgeruch. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 12. 325—27. 1934.)

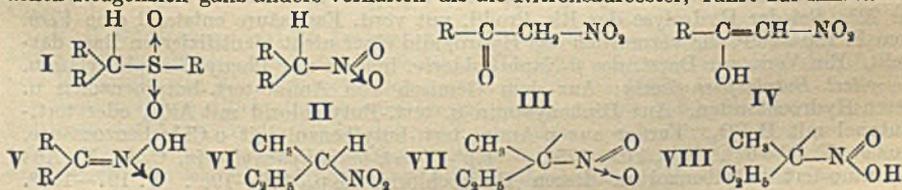
ELLMER.

**Garfield Powell und F. R. Johnson**, *Nitromesitylen*. Nitrierung von Mesitylen mit rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,51) in Eg. u. Essigsäureanhydrid bei 15—20° ergibt 74,6 bis 76,5% Ausbeute an *Nitromesitylen*, F. 43—44°. (Organ. Synthesen 14. 68—70. 1934.)

BEHRLE.

**Fritz Arndt und John D. Rose**, *Beziehungen zwischen Acidität und Tautomerie*. III. *Die Nitrogruppe und die Nitronsäureester*. (II. vgl. C. 1935. I. 694.) Vff. wenden die an der Carbonyl- u. Sulfonylgruppe gewonnenen Ergebnisse (vgl. ARNDT u. MARTIUS, C. 1933. I. 1269) sowie ARNDT u. SCHOLZ, C. 1935. I. 694) hier auf die Nitrogruppe an. *Verb.* mit der Gruppierung —CH-NO<sub>2</sub> sind in wss. Alkalien l.; es genügt also bereits

eine Nitrogruppe, um den gleichen Effekt zu geben, den zwei Sulfonyl- bzw. drei Carbonylgruppen an einem CH bewirken. Wie bei den CO- u. SO<sub>2</sub>-haltigen Verbb. erheben sich auch hier die Fragen: 1. Beruht die empir. Acidität einfach auf der acidifizierenden Wrkg. der NO<sub>2</sub>-Gruppe auf das CH, oder erfolgt zunächst allmähliche Umlagerung in eine acidere OH-Form? 2. In letzterem Falle: welche Konst. hat diese? — Für die SO<sub>2</sub>-Gruppe war, in Einklang mit der Elektronenformel I gezeigt worden, daß die Wrkg. rein acidifizierend ist, ohne Tautomerie, da in I Doppelbindungen fehlen. Die Nitrogruppe erscheint nach der Elektronenformel II mehr der Carbonyl- als der Sulfonylgruppe analog, da sie infolge der Doppelbindung sich tautomerisieren u. auch als Konjugationspartner dienen kann. — Die Tatsache, daß aus den Alkalilsgg. gewisser Nitroverbb. feste „aci-Formen“ mit anderen Bigg. als denen der n. Nitroverbb. erhältlich sind (HANTZSCH), besagt für Frage 1 noch wenig, denn im Gegensatz zur Keto-Enol-Tautomerie erfolgt hier in neutralem Medium zwar eine spontane Rückverwandlung der aci- in die n. Form, aber nicht die umgekehrte Umlagerung. Aus den Befunden von K. H. MEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 2380) an Nitroketonen III folgt, daß die NO<sub>2</sub>-Gruppe wesentlich geringere Enolisierungstendenz hat als die CO-Gruppe. Da selbst Disulfonylketone noch nicht enolisieren, beweist die Enolisierbarkeit von III zu IV, daß die Doppelbindung der Nitrogruppe tatsächlich als Konjugationspartner auftritt. — Für die aci-Form war die den Enolen von Carbonylverbb. analoge Formel V unbestritten, bis KUHN u. ALBRECHT (C. 1927. II. 1009) u. dann SHRINER u. YOUNG (C. 1930. II. 2504) aus der Beobachtung, daß opt.-akt. Verbb. der Formel VI bei der Behandlung mit Na-Methylat ihre opt. Aktivität behalten, den Schluß zogen, dem Anion von VI müsse die Formel VII zukommen, in der das freie Elektronenpaar am C-Atom die Rolle eines Substituenten spiele. Die Tautomerie zwischen aci- u. n. Nitroverbb. liefe dann auf einfache Prototropie zwischen VI u. VIII hinaus, ohne Desmotropie, d. h. es läge CH-Acidität vor. Solche müßte sich wie bei den entsprechenden Sulfonylverbb. in der Fähigkeit äußern, mit Diazomethan C-Methylderivv. zu bilden. Da Vff. jedoch in allen Fällen aus einfachen Nitroverbb. nie C-Methylderivv., sondern stets Nitronsäureester erhielten, lehnen sie die KUHN-SHRINERschen Formeln VII u. VIII ab. Da durch weitere Verss. (vgl. Original) auch eine unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegende Tautomerisierung von Nitroverbb. nach V bei der Rk. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ausgeschlossen werden konnte, sehen Vff. hier einen weiteren Fall von „indirekter Methylierung“ mit Diazomethan, die, wie in früheren Arbeiten gezeigt (vgl. ARNDT u. EISTERT, C. 1935. I. 1679), auf einer primären Anlagerung des CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> an ein doppelt gebundenes O-Atom beruht. Daß NO<sub>2</sub>-Gruppen allgemein zur Anlagerung von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> neigen, ist bekannt (HEINKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 1399). — Die Salzbdg. aus II u. wss. Alkali verläuft nur langsam; die Auffassung, daß die langsame Umlagerung in V vorausgehe, wird abgelehnt, da nicht einzusehen ist, weshalb das durch OH' vom C abgelöste Proton sich erst an das O der Nitrogruppe anlagern soll, statt sich sofort mit OH' zu W. zu vereinigen. Im Anion erfolgt jedoch die Desmotropie, so daß aus einer schwachen Säure II, die leicht hydrolysierbare Salze geben sollte, das Anion einer starken Säure V entsteht. Die KUHN-SHRINERsche Formel VII gibt dafür keine Erklärung. — Die Anionen CO-haltiger Nitroverbb. z. B. Nitromalonester werden entsprechend dem größeren „enotropen Effekt“ des Carbonyls mehr als Enol- denn als Nitronsäure-Anionen angesehen bzw. als „Zwischenstufen“ (vgl. ARNDT, C. 1931. I. 1109). Feste Salze von Nitromalonester geben mit CH<sub>3</sub>J C-Methylderivv., wie alle Enolsalze; in wss. Lsg. entstehen Nitronsäureester. Aus dem Befund, daß alle untersuchten Nitronsäureester bei 70–90° unter Formaldehydentw. zerfallen, wird geschlossen, daß ein von HANTZSCH (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 1541) als Phenylcyanmethannitronsäureester beschriebenes beständiges Prod. in Wirklichkeit ein N-Methylderiv. ist. (Weitere Umsetzungen der Nitronsäureester siehe Original.) Auch der Umstand, daß sich die freien Nitroverbb. gegenüber den verschiedenen Reagenzien ganz anders verhalten als die Nitronsäureester, führt zur Annahme



ganz verschiedener elektron. Strukturen für beide, entsprechend II u. V u. entgegen den Ansichten von KUHN u. SHRINER.

Versuche. *p*-Bromphenylnitromethan, F. 60°, wurde umgelagert in die aciform mittels 2-n. NaOH u. acidifiziert unter Eiskühlung mit 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nadeln (aus PAe.), F. 90°. Methylierung in absol. Ä. mit absol. äth. Lsg. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: Methyl-ester, Nadeln (aus PAe.), F. 65°. Dreitägige Einw. von absol. äth. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. auf das nicht umgelagerte Ausgangsmaterial lieferte ebenfalls den Nitronsäuremethylester, F. 65°. Erwärmung des Esters auf 80° lieferte HCHO. Der Rückstand der Zers. bestand aus *p*-Brombenzaloxim (aus PAe. Kp. 100—120°), F. 110°. Beim Kochen des Nitronsäureesters mit einem Überschuß an HCl wurde 3,5-Di-*p*-bromphenyl-1,2,4-oxodiazol, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Mol.-Gew. (in Campher) 383 erhalten; bei längerem Kochen entsteht *p*-Brombenzoesäure, F. u. Misch-F. 251°. — Methylester des *aci*-Phenylnitromethans mittels absol. äth. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg., gelbes Öl, analysiert durch Methoxylbest. nach VIEBÖCK. Aus Phenylnitromethan selbst wurde durch dreitägige Methylierung derselbe Ester erhalten. Der Ester spaltet beim langsamen Erwärmen außer HCHO noch Benzaldehyd ab u. liefert beim Kochen mit HCl 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxodiazol, Nadeln (aus CH<sub>2</sub>OH), F. u. Misch-F. 108°. — Der Nitronsäuremethylester des nach BOUVEAULT u. WAHL (Bull. Soc. chim. France 31 [1904]. 851) dargestellten Nitroessigsäureäthylesters wurde analog den vorher beschriebenen Prodd. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> hergestellt u. nach ZEISEL analysiert. Beim raschen Erhitzen auf 90° liefert er unter explosionsartiger Zers. HCHO, der Rückstand ist Isonitrosoessigester, Krystalle (aus Ä. + PAe.), F. 30°. Der Nitronsäureester bildete mit konz. HCl Chloroximinoessigester, Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub> u. PAe., Kp. 60—80°), F. 80°, u. mit Sodalg. Furoxandicarbonsäureester (Diamid, F. u. Misch-F. 223°), der auch aus dem Chloroximinoessigester durch Erwärmen entstand, was WIELAND (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 1675) nicht erwähnt. Ebenso müssen die entsprechenden Angaben im BEILSTEIN, sowie in RICHTERS „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ berichtigt werden. — Da die Literaturangaben über *Methylnitromalonat* unzuverlässig sind, wurde diese Substanz so dargestellt, daß rauchende HNO<sub>3</sub> bei 0° zu Methylmalonat gegeben, 1/2 Stde. bei 0° u. 1/2 Stde. bei 30° stehen gelassen wurde, 2 1/2 Stdn. weiter auf 0° gekühlt u. in W. gegossen wurde. Die ausgeschüttelte äth. Lsg. wurde mit Soda behandelt, letztere mit HCl angesäuert, wieder ausgeäthert u. getrocknet. Kp.<sub>18</sub> 124°. Der analog den obigen Prodd. daraus hergestellte Nitronsäuremethylester bestand aus Krystallen (aus Ä.), F. 68°. Die Zers. bei 80° lieferte HCHO u. undestillierbaren Rückstand, Einw. von NaOH ergab Knallsäure u. das Rk.-Prod. mit HCl wurde nicht identifiziert. — Aus *p*-Thiotolylacetone u. *ω*-(*p*-Thiotolyl)-acetophenon wurde nach zwei neuen Methoden das *p*-Toluolsulfonylnitromethan, weiße Blättchen (aus A.), F. 116°, erhalten, dessen Nitronsäuremethylester bei 95° sich zers. u. keinen HCHO lieferte, dagegen relativ große Mengen CO<sub>2</sub>. Der Rückstand bestand aus *p*-Tolylthiocarbimid. — Die Methylierung von *ω*-Nitroacetophenon lieferte den Nitronsäureester als gelbes Öl, dessen Zers. wiederum HCHO ergab u. bei der Einw. von HCl z. T. das ursprüngliche Keton ergab. Da das Methylierungsprod. mit HJ 1,3 Atome Jod pro Mol. freimachte, nehmen Vff. an, daß es aus einem Gemisch von 65% Nitronsäureester u. 35% Enolester besteht. (J. chem. Soc. London 1935. 1—10. Jan. 1935. Oxford, Univ. Dyson Perrins Lab.)

VOSSEN.

David Craig, Die Nitro- und Aminoderivate des *tert*-Butylbenzols. *tert*-Butylbenzol gibt bei der Nitrierung ein Gemisch von 77% *p*-Nitro-*tert*-butylbenzol u. 23% der *o*-Verb. Aus den Nitroderiv. wurden mit Fe u. HCl die Aminoverbb. erhalten. Die Struktur der *o*-Verb. wurde durch ULLMANNsche Synthese mit *o*-Chlorbenzoesäure zu *o*-*tert*-Butyldiphenylamin bewiesen, das unabhängig davon aus CH<sub>3</sub>MgJ u. *N*-Phenylanthranilsäuremethylester dargestellt wurde. Die Darst. der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthyl-deriv. von *p*-Amino-*tert*-butylbenzol gelang in Ggw. von HCl. Abspaltung von Butylen verringerte die Ausbeuten.

Versuche. *o*-*tert*-Butyldiphenylamin, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N: Aus Hexan Krystalle, F. 71 bis 72°. Bei der Hydrolyse der Rk.-Prodd. mit verd. Essigsäure entstand eine Verb. vom F. 180—200°, die vermutlich das Hydrojodid einer nicht identifizierten Base darstellt. Ein Vers. zur Darst. des  $\beta$ -Naphthyl-deriv. lieferte nur Phenyl- $\beta$ -naphthylamin. — *p*-*tert*-Butyldiphenylamin: Aus dem Gemisch von Amino-*tert*-butylbenzolen u. deren Hydrochloriden. Aus Diphenylamin u. *tert*-Butylchlorid mit AlCl<sub>3</sub> oder *tert*-Butanol mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ferner aus *p*-Amino-*tert*-butylbenzol mit *o*-Chlorbenzoesäure. Aus A. F. 66—67°. Kp.<sub>3</sub> 170—173°. — *p,p'*-Di-*tert*-butyldiphenylamin, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N: Aus *p*-Amino-*tert*-butylbenzol u. dessen Hydrochlorid. Kp.<sub>3</sub> 190—195°. F. 107—108°.

*Benzoylverb.*: F. 191° aus Toluol. Diese Verb. entstand aus p-tert.-Butylphenol u. Benzoyl-p-amino-tert.-butylbenzol mit  $\text{PCl}_5$  über den *p*-(tert.-Butylphenyl)-iminophenylmethyl-(*p*'-tert.-butylphenyl)-äther von F. 134—136°. *Acetylderiv.*: F. 160—161° aus Hexan. — *p,p'*-Di-tert.-butyl-N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2$ : Aus dem primären Amin mit Hydrochinon u. einer Spur HCl. Aus Toluol F. 176—177°. — *p*-tert.-Butylphenyl- $\alpha$ -naphthylamin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}$ : Aus  $\alpha$ -Naphthylamin u. Amino-tert.-butylbenzol. Aus A. F. 91—92°. Kp.<sub>2</sub> 205°. — *p*-tert.-Butylphenyl- $\beta$ -naphthylamin: F. 80—81° aus Methanol. Kp.<sub>3</sub> 213°. — *N*-Phenylanthranilsäuremethylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ : Aus *N*-Phenylanthranilsäure u. methylalkoh. HCl. Auch mit KOH u. Dimethylsulfat. Aus Hexan F. 111°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 195—198. Jan. 1935. Akron, Ohio, Labor. der Goodrich Comp.)

HEIMHOLD.

**W. W. Hartman und J. B. Dickey**, *Diazoaminobenzol*. Durch Einw. von  $\text{NaNO}_2$  u. Na-Acetat auf Anilinhydrochlorid läßt sich aus sd. Lg. umkrystallisiertes *Diazoaminobenzol*, F. 94—96°, in 69—73% Ausbeute darstellen. (Organ. Syntheses 14. 24—26. 1934.)

BEHRLE.

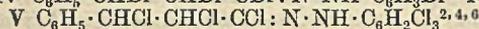
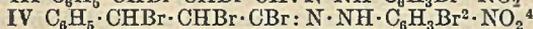
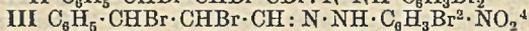
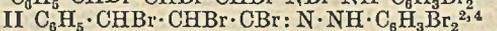
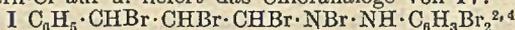
**E. Yamamoto, R. Goshima und J. Hashima**, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen in Wasser*. XIV. (XIII. vgl. C. 1934. II. 1290.) Vff. haben die Zers.-Geschwindigkeit der Diazoverbb., die sich von der 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure (I), der 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (II) u. der 2-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure (III) ableiten, in W. bestimmt. — 5-Sulfonaphthalin-2-diazoniumchlorid wurde aus dem Na-Salz von I erhalten, es ist gelb u. fällt aus der Diazolsg. zum größten Teil aus. Mit fortschreitender Zers. wird die Diazolsg. bräunlichrot, woraus hervorgeht, daß 2-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure mit der Diazoverb. kuppelt.  $K_0$  (Zers.-Geschwindigkeitskonstante bei 0°) =  $1,71 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{20}$  =  $8,83 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{25}$  =  $1,86 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{30}$  =  $4,26 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{35}$  =  $8,99 \cdot 10^{-4}$ . Bei 0° ist die Zers.-Geschwindigkeit zunächst viel größer u. der oben angegebene  $K_0$ -Wert wird erst nach 3 Tagen erreicht. Als Temp.-Koeff. berechnen sich:  $A = 15\,045$  u.  $A' = 6534$ . — 6-Sulfonaphthalin-2-diazoniumchlorid (aus II durch Diazotieren) ist bräunlichgelb u. fällt bei 0—30° aus der Diazolsg. aus. Bei Temp. oberhalb 35° löst es sich vollständig in der Diazolsg. Die K- u. C-Werte (entsprechend niedrigeren u. höheren Temp.) wurden daher nach der Rk.-Gleichung nullter bzw. erster Ordnung berechnet. Mit fortschreitender Zers. wurde die Diazolsg. bräunlichrot, woraus hervorgeht, daß das Zers.-Prod. (2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure) mit der Diazoverb. kuppelt.  $K_0 = 1,30 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{15}$  =  $4,90 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{20}$  =  $1,14 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{30}$  =  $5,22 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{40}$  =  $1,65 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{50}$  =  $9,33 \cdot 10^{-3}$ ;  $A = 14\,391$ ,  $A' = 6250$ . — 8-Sulfonaphthalin-2-diazoniumchlorid (aus dem Na-Salz von III) ist grünlichgelb u. fällt aus der Diazolsg. aus. Mit fortschreitender Zers. wird die Diazolsg. bräunlichrot, woraus hervorgeht, daß das Zers.-Prod. (2-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure) mit der Diazoverb. kuppelt. Die Geschwindigkeitskonstante bei 0° ist anfangs groß u. nimmt mit der Zeit stark ab. Nach 16 Tagen ist die Zers.-Geschwindigkeit jedoch konstant geworden;  $K_0 = 5,54 \cdot 10^{-9}$ ,  $K_{30}$  =  $3,23 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{35}$  =  $9,07 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{40}$  =  $2,68 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{45}$  =  $6,66 \cdot 10^{-5}$ . (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 400 B—404 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) CORTE.

**A. Killen Macbeth und J. R. Price**, *Wirkung von Basen auf Nitrophenylhydrazine: 2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Vff. haben auf 2,4-Dinitrophenylhydrazin verschiedene Basen einwirken lassen, u. zwar  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Hydrat,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u. NaOH. Als Rk.-Prodd. bilden sich 6-Nitro-1-oxo-1,2,3-benzotriazol, *m*-Dinitrobenzol, *m,m'*-Dinitroazoxybenzol u. wenig einer amorphen Säure. Die molaren Mengen dieser Prodd., gebildet pro 100 g-Moll. Dinitrophenylhydrazin, wurden gegen die Normalität der Base graph. dargestellt. Die Menge des gebildeten Triazols nimmt mit zunehmender Normalität des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ab; sie nimmt auch im Falle NaOH zunächst ab, erreicht ein Minimum bei ca. 2,4-n. NaOH u. nimmt dann wieder zu. Bzgl. der Ausbeuten an Dinitrobenzol u. Dinitroazoxybenzol liegen die Verhältnisse umgekehrt; in jedem Falle wird ein Maximum erreicht. Die Katalyse der Rkk. ist unabhängig von dem anwesenden Kation. (J. chem. Soc. London 1934. 1637—39. Okt. Adelaide, Univ.)

LINDENBAUM.

**F. D. Chattaway und H. Irving**, *Die Einwirkung von Halogenen auf die Arylhydrazone ungesättigter Aldehyde*. Diese Rk. verläuft im allgemeinen analog der Einw. von Halogenen auf die entsprechenden gesätt. Verb. (C. 1932. I. 55. 56 u. früher). Das Methin-H des Aldehydrestes wird ersetzt, der Kern des Aldehyds wird nicht angegriffen, der Arylkern des Hydrazins wird substituiert, wobei der Umfang der Substitution von der Ggw. oder Abwesenheit anderer Substituenten abhängt. So erhält man durch Einw. von 4 Moll. Br auf Zimtaldehydphenylhydrazon die Verb. II; dieselbe Verb.

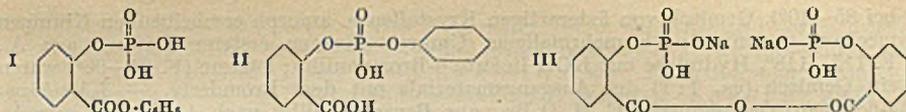
entsteht aus Zimtaldehyd-4-bromphenylhydrazon bzw. -2,4-dibromphenylhydrazon u. 3 bzw. 2 Moll. Br. Der Substitution im Methin geht anscheinend die Bldg. einer losen Additionsverb. voraus, da man durch Einw. von überschüssigem Br auf die Hydrazone eine unbeständige Verb., offenbar I, erhält, die bei der Krystallisation aus Eg. in II übergeht. Eine ähnliche Verb. entsteht auch aus Zimtaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon u. überschüssigem Br. Läßt man weniger als die berechnete Menge Br auf die Zimtaldehydhydrate einwirken, so erhält man II u. unverändertes Ausgangsmaterial; ein bevorzugter Angriffspunkt ist nicht zu ermitteln. Das p-Nitrophenylhydrazon wird nicht im Kern bromiert. Bei Ggw. eines p-NO<sub>2</sub> lassen sich auch Zwischenstufen der Rk. festhalten. So erhält man aus Zimtaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon u. 1 Mol. Br in k. Eg. III, das bei weiterer Einw. von Br unter HBr-Entw. in IV übergeht. — Die Einw. von Cl auf die Zimtaldehydarylhydrazone verläuft analog der von Br, doch geht hier die Kernhalogenierung um eine Stufe weiter; das Endprod. der Chlorierung des Phenylhydrazons ist V; das p-Nitrophenylhydrazon nimmt indessen wie bei der Bromierung nur 1 Kern-Cl auf u. liefert das Chloranaloge von IV.



Versuche. *ω-α,β-Tribrom-β-phenylpropionaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (II), aus Zimtaldehydphenylhydrazon u. überschüssigem Br in Eg. bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus Eg., F. 180°. Gibt bei der Red. mit Sn u. HCl in Eg. 2,4-Dibromanilin. — *ω-α,β-Tribrom-β-phenylpropionaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, aus Zimtaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon u. Br in Eg. Nadeln aus Eg., F. 173°. — *ω-α,β-Tribrom-β-phenylpropionaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, aus Zimtaldehyd-p-nitrophenylhydrazon u. überschüssigem Br. Gelbe Tafeln aus Eg., F. 193°. — *α,β-Dibrom-β-phenylpropionaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon* (III), aus Zimtaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon u. 1 Mol Br in k. Eg. oder aus Zimtaldehyddibromid u. 2-Brom-4-nitrophenylhydrazin in h. Eg. Dunkelgelbe Prismen aus Eg., F. 210°. — *ω-α,β-Tribrom-β-phenylpropionaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (IV), aus Zimtaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon u. 2 Moll. Br in Eg. bei gewöhnlicher Temp. Gelbliche Tafeln aus Eg. F. 199°. — *ω-α,β-Trichlor-β-phenylpropionaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (analog II), aus Zimtaldehydphenylhydrazon u. Cl in Eg. bei 0°. Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 153°. Liefert bei der Red. 2,4-Dichloranilin. — *ω-α,β-Trichlor-β-phenylpropionaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (V), aus Zimtaldehydphenylhydrazon u. Cl in Eg. ohne Kühlung; wird ebenso aus dem p-Chlor-, 2,4-Dichlor- u. 2,4,6-Trichlorphenylhydrazon u. aus der vorigen Verb. erhalten. Prismen aus Eg., F. 111°. Gibt bei der Red. 2,4,6-Trichloranilin. — *ω-α,β-Trichlor-β-phenylpropionaldehyd-2-chlor-4-nitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, aus Zimtaldehyd-4-nitrophenylhydrazon oder -2-chlor-4-nitrophenylhydrazon u. Cl in w. Eg. Tief gelbe Prismen, F. 190°. — *2-Brom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, durch Umsetzen von diazotiertem 2-Brom-4-nitroanilin mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Zers. des entstandenen Disulfonats mit konz. HCl auf dem Wasserbad; man zerlegt das erhaltene HCl-Salz mit konz. Na-Acetatlg. Gelbe Nadeln aus A., F. 142°. — *2-Chlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 2-Chlor-4-nitroanilin, orange Tafeln aus A., F. 140°. — *Zimtaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, krystallisiert aus A. in gelben Nadeln (labile Form), die in gelbe Tafeln (stabile Form) übergehen. F. 164°. *Zimtaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, ledergelbe Tafeln aus A., F. 125°. *Zimtaldehyd-2-brom-4-nitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, carmesinrote Prismen, F. 148°. *Zimtaldehyd-2-chlor-4-nitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, rote Prismen aus A., F. 157°. (J. chem. Soc. London 1935. 90—92. Jan. Oxford, Queens College.)

OSTERTAG.

Jyuro Arai, *Über die spontane Spaltung der Salolphosphorsäure und Phenylphosphosalicylsäure*. Im Gegensatz zu m- u. p-Carboxyphenylphosphorsäure ist die entsprechende o-Verb., der Phosphorsäureester der Salicylsäure, in wss. Lsg. nicht beständig, sondern zerfällt in Salicylsäure u. Phosphorsäure. Das pH-Optimum liegt bei 5,5. Die Unterss. wurden auf Salolphosphorsäure (I) u. Phenylphosphosalicylsäure (II) ausgedehnt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß I zuerst Phenol abspaltet u. dabei in Phosphosalicylsäure übergeht, die dann ihrerseits weiter in ihre beiden Komponenten zerfällt. Dabei wurde jedoch festgestellt, daß die Phenolabspaltung



hier keine n. Esterverseifung darstellt, da eine Abhängigkeit vom pH nicht bestand. Es konnte dagegen eine Abhängigkeit der Hydrolyse vom Dissoziationszustand des organ. Esters nachgewiesen werden. Die Phenolabspaltung war bei 37° in 10 Min. beendet. Wenn dabei restlos Phosphosalicylsäure gebildet worden wäre, hätten die Werte für die nunmehr spontan abspaltbare Phosphorsäure höher sein müssen, als dies der Fall war. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Phosphorsäureester von Salicylsäureanhydrid intermediär entsteht, der als Na-Salz III isoliert werden konnte. III gibt die Phosphorsäure langsamer ab als Phosphosalicylsäure. — II wurde als Ba-Salz synthet. gewonnen. Diese Verb. erwies sich als sehr viel beständiger. Eine Abspaltung von Phenol u. auch Phosphorsäure in entsprechenden Mengen wie bei Phosphosalicylsäure u. bei I trat sehr stark verzögert ein (17% Phenol in 48 Stdn.). Die pH-Abhängigkeit der Spaltung war jedoch ähnlich, u. auch hier bei pH 5,5 optimal. Weitere Betrachtungen über den elektrochem. Zustand der dissoziierbaren Körper vgl. im Original. — Phenylphosphosalicylsäure wurde von Phosphomonoesterase nicht angegriffen. Dagegen trat bei Zusammenwirken von Mono- u. Diesterase Aufspaltung ein. Über die Ausführung der Verss. u. die einzelnen Ergebnisse vgl. Original. — *Salolphosphorsäure*,  $C_{13}H_{11}O_6P + H_2O$ , aus Salol u. Phosphorpentachlorid; F. 62° aus Bzl. — *Phenylphosphosalicylsäurebariumsalz*,  $C_{13}H_9O_6PBa$ , aus Salicylsäuremethylester u. Phenylphosphorsäuredichlorid bei maximal 220° bis zur Beendigung der Entw. von HCl. Durch Stehen mit NaOH wurde der Ester verseift, u. nach Ansäuern im Vakuum zur Trockne verdampft. Nach Extraktion mit A. Lösen in W., Ausfällen der Phosphorsäure mit Mg-Mixtur u. Füllen im Filtrat mit  $BaCl_2$ -Lsg. 2 Moll. Krystall-W. wurden durch Trocknen bei 100° u. 17 mm entfernt. (J. Biochemistry 20. 465—80. Nov. 1934. Chiba, Med.-chem. Inst. d. Med. Akademie.) HEYNS.

L. Chas. Raiford und John E. Milbery, *Bromierung von Benzoesäureestern einiger Phenole*. Unter dem *o*-dirigierenden Einfluß der Hydroxylgruppe liefert die Bromierung des Vanillins die 5-Bromverb.; Nitrierung des Acetylvanillins aber die 2-Nitroverb. u. Bromierung das 6-Bromderiv. Zur Erklärung dieses Unterschiedes ist anzunehmen, daß die Acetoxygruppe in die *m*-Stellung dirigiert, oder daß Acylierung die Aktivität der Hydroxylgruppe so sehr schwächt, daß der Haupteinfluß in diesem Falle der Methoxygruppe, mit *o-p*-dirigierendem Einfluß, zukommt. Eine Stütze für letztere Auffassung lieferte die Tatsache, daß unter Bedingungen, unter denen Vanillin leicht bromiert wurde, eine Bromierung des 4-Benzoyloxybenzaldehyds nicht eintrat. Bromierung der Benzoesäureester des *Phenols*, der *Kresole*, des *Vanillins* u. des *p-Oxybenzaldehyds* zeigte, daß das Halogen, wenn möglich, in die *p*-Stellung des Phenyl- oder Kresylrestes eintritt, weniger leicht in die *o*-Stellung. In keinem Falle wurden *m*-Derivv. isoliert. In einigen Fällen verseifte der gebildete HBr einen Teil des Esters u. das entstandene Phenol wurde bromiert, so lieferte Phenylbenzoat den 4-Bromphenylester, symm. Tribromphenol u. Benzoesäure. Nitrierung u. Bromierung des Benzoylvanillins bestätigten die beim Acetylvanillin gemachten Erfahrungen, es entstand in der Hauptsache die 2-Nitro- u. ausschließlich die 6-Bromverb. Verss. zur Bromierung des 4-Benzoyloxybenzaldehyds u. einiger seiner Substitutionsprodd. waren erfolglos; wenn die Verss. unter Luftzutritt vorgenommen wurden, entstanden die entsprechenden Benzoesäuren.

Versuche. Die Bromierungen wurden nach folgenden Methoden vorgenommen: 1. mit  $J_2$  als Katalysator nach KAUSCHKE bei 60°; 2. in Eg. unter Zusatz von  $J_2$  u. Na-Acetat (24 Stdn. bei 40°); 3. mit dem Katalysator von FIERZ-DAVID (C. 1929. I. 863) wie bei 2. unter Rückfluß; 4. durch Erhitzen der Ester unter Feuchtigkeitsausschluß mit  $PBr_5$  auf 100°. — *2-Methyl-4-bromphenyl*,  $C_{14}H_{11}O_2Br$ , Blättchen aus A., F. 67 bis 68°; *2-Brom-4-nitrophenyl*,  $C_{13}H_9O_4NBr$ , seidige Nadeln aus A., F. 131—132°; *4-Brommethylphenyl*, Platten aus Ligroin, F. 109—110°, identifiziert durch Überführung in 4-Benzoyloxybenzylpyridiniumbromid,  $C_{16}H_{16}O_2NBr \cdot H_2O$ , F. (wasserfrei) 174—175° nach AUWERS (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1884), mit KOH entstand *p*-Oxybenzylalkohol (F. 122—123°); *2-Brom-4-methylphenyl*, asbestähnliche Nadeln aus A., F. 71—72°; *3-Brom-4-methylphenylbenzoesäureester*, Nadeln aus Ligroin, F. 75 bis 76°. — *Benzoyl-6-bromvanillin*,  $C_{15}H_{11}O_4Br$ , aus Benzoylvanillin wie unter 2. (6 Tage

bei 35—40°), Gemisch von federartigen Krystallen u. amorph erscheinenden Klumpen mechan. getrennt, nach mehrmaligem Umkrystallisieren ersterer Prismen aus A., F. 117—118°, Hydrolyse mit KOH lieferte 6-Bromvanillin; letztere (F. 84—96°) waren ein Gemisch (ca. 1:1) des Ausgangsmaterials mit dem Bromderiv. — *3-Methoxy-4-benzoyloxybenzylbromid*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, aus Benzoylvanillin nach 4., Platten aus A., F. 108,5—109,5°. — *4-Benzoyloxybenzaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Aldehyd nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus A. dann Ligroin Nadeln, F. 90°. *4-Bromphenylhydraton*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 179—180° (Zers.), wird am Licht rosa. — Bromierung des vorigen nach 2. (48 Stdn., Zimmertemp.) lieferte *p-Benzoyloxybenzoesäure*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Schuppen aus verd. A., F. 219°. — *2'-Chlor-*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus A., F. 103—104°; *3'-Chlor-*, Nadeln aus Ligroin, F. 95—96°; *4'-Chlor-*, Nadeln aus Ligroin, F. 117—118°; *3'-Brom-*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, seidige Nadeln aus Ligroin, F. 114—115°, geht in Eg. allmählich in 4-[*β*-Brombenzoyl]-oxybenzoesäure über; *4'-Nitro-4-benzoyloxybenzaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, gelbbraune Nadelbüschel, F. 199—200°. — *2'-Chlor-*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus A., F. 215—216°; *3'-Chlor-*, Pulver aus A., F. 217—218°; *4'-Chlor-*, Nadeln aus A., F. 239—240°; *3'-Brom-4-benzoyloxybenzoesäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br, Pulver aus A., F. 211—212°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2727—29. Dez. 1934. State University of Iowa.)

SCHICKE.

G. H. Woollett und W. W. Johnson, *2-Oxy-3,5-dijodbenzoesäure* (*Dijodsalicylsäure*). Erhitzen von Salicylsäure mit JCl in verd. Eg. auf 80° (ca. 40 Min.) liefert C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J<sub>2</sub>(3,5)(OH)(2)CO<sub>2</sub>H(I), F. 235—236°, in 91—92% Ausbeute. Ebenso kann *4-Oxy-3,5-dioxybenzoesäure*, F. 278—279° (Zers.), in 84% Ausbeute aus 4-Oxybenzoesäure erhalten werden. (Organ. Syntheses 14. 52—53. 1934.)

BEHRLE.

C. A. Buehler und W. E. Cate, *p-Oxybenzoesäure*. 1½-std. Erhitzen von trockenem K-Salicylat auf 240° (Ölbadtemp.) u. Ansäuern des in W. gel. Rk.-Prod. mit HCl liefert auf 100 g angewandte Salicylsäure 35—40 g aus W. umkrystallisierte *p-Oxybenzoesäure*. (Organ. Syntheses 14. 48—50. 1934.)

BEHRLE.

S. Avery und Frank C. Mc Grew, *Isomere α-Cyan-α-methyl-β-phenylglutarsäuren und ihre Derivate*. Die α-Methyl-β-phenylglutarsäure wurde sowohl von AVERY u. FOSSLER (Am. Chem. J. 20 [1898] 516), als auch von CARTER u. LAWRENCE (Proc. Chem. Soc. 16 [1900] 178) dargestellt. Letztere erhielten sie durch Kondensation von Zimtsäureäthylester mit Cyanessigester, nachfolgende Methylierung, Hydrolyse u. Decarboxylierung; sie isolierten eine Reihe von Zwischenprodd. u. erklärten die beobachteten Isomerieerscheinungen teils aus stereochem., teils aus anderen strukturellen Gründen. Durch die gleiche Kondensation erhielten Vff. 2 stereoisomere Ester, welche bei Hydrolyse unter verschiedenen Bedingungen 2 Serien von Verbb. lieferten, die von gleicher Konst., aber in ihren physikal. Eigg., infolge verschiedener räumlicher Konfiguration verschieden waren. Vff. verwenden für die Serien die Bezeichnungen: A u. B (bei CARTER u. LAWRENCE α u. β); die übliche Bezeichnung *trans* u. *cis* wird nicht gebraucht, da die meisten der räumlichen Unterschiede der bei ungesätt. Verbb. auftretenden Isomerie nicht analog sind. Die aus dem α-Cyan-α-methyl-β-phenylglutarsäureester mit KOH erhaltene A-Säure lieferte mit Acetylchlorid nicht, wie CARTER u. LAWRENCE angaben, ein acetyliertes Imid, sondern ein mit dem Anhydrid der entsprechenden B-Säure isomeres Anhydrid. Über ihre Brucinsalze konnten die 2 *racem. stereoisomeren α-Cyan-α-methyl-β-phenylglutarsäuren* in ihre opt. Antipoden gespalten werden. Verss. zur Darst. der Tricarbonsäure von CARTER u. LAWRENCE durch alkal. Hydrolyse lieferte nur eine Tricarbonsäure vom F. 188°, von der Vff. annehmen, daß sie mit der von MICHAEL u. ROSS (vgl. C. 1931. I. 2860) erhaltenen ident. ist; bei der Nacharbeitung dieser Verss. konnte die instabile, bei 148° schm. Form nicht isoliert werden. Hydrolyse der A u. B-Äthyl- bzw. Methyl-ester in saurer Lsg. lieferte Esterimide mit cycl. Struktur. Verss. zur gleichen partiellen Hydrolyse bei den analogen Serien der α-Cyan-α,β-dimethyl-, α-Cyan-α-benzyl-β-methyl-, α-Cyan-α-benzyl-β-phenylglutar-ester zeigten, daß nur der erste dieser drei Verbb. vom Esterimidtypus gab, so daß die in der α-Stellung befindliche Methylgruppe einen ster. Einfluß auf die saure Hydrolyse ausüben muß. Mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lieferten die Esterimide unter Ringöffnung die Esteramid-säuren. Totale Verseifung der ursprünglichen Kondensationsprodd. oder ihrer Deriv. lieferte α-Methyl-β-phenylglutarsäure vom F. 127° u. Krystalle eines Isomeren (oder Isomerengemisches) vom F. 115—117°. Letzteres wurde durch Acetylchlorid auf dem W.-Bad nicht verändert, lieferte aber bei höherer Temp. das Anhydrid der Säure vom F. 127°; dieses Verh. entspricht dem der α,β-Di-phenylglutarsäuren: die niedriger schm. Säure bildet leicht das Anhydrid, während

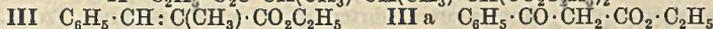
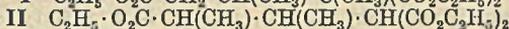
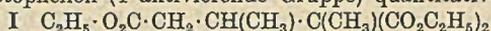
die höher schm. mit Acetylchlorid erst bei höherer Temp. das Anhydrid der niedriger schm. Säure liefert. Vff. vermuten daher, daß die Säure vom F. 127° die „niedriger schmelzende“, „B.“, „cis“- oder „maleinoide“ Form darstellt, während die Säure vom F. 115—117° ein Gemisch einer nicht isolierten „höher schmelzenden“, „A.“, „trans“ oder „fumaroiden“ Form mit wenig Säure vom F. 127° ist. Verss. zur Darst. der  $\alpha$ -Cyanderivv. der  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -phenyl-,  $\alpha$ -Benzyl-methyl-,  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -phenyl-,  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -phenyl-,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -*p*-tolyl- u.  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -methylglutarestere sowie der Methyl-, *n*-Propyl- u. *n*-Butylester der  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäuren führten zu keinen krystallinen Prodd.

Versuche. *Isomere saure K-Salze der  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäuren*. Aus den *n*. K-Salzen der A- oder B-Säure mit der berechneten Menge Eg. — A  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäureanhydrid, aus der A-Säure mit Acetylchlorid, aus Isopropyläther, F. 111°; mit W.: A Säure (F. 164°). — A  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäureäthylester, aus A Säure mit A. (+ HCl), F. 90°. — *Enantiomorphe A  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäuren*, durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus W.; das leichter l. Salz der Dextrosäure bildete pyramidenförmige Krystalle, das Salz der Lävösäure feine Nadelchen. F. der *akt. Säuren* ( $[\alpha]_D = +7,4^\circ$  bzw.  $-7,5^\circ$ ) 185 bis 187° (Zers.). — *Enantiomorphe B  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäuren*, analog vorigen, das leichter l. Salz der Lävösäure bildete Nadeln, das Salz der Dextrosäure dünne Platten. *Akt. Säuren* ( $[\alpha]_D = +32,4^\circ$  bzw.  $-32,1^\circ$ ), Nadelbüschel vom F. 164 bis 165° (Zers.); durch Krystallisieren gleicher Teile *d*- u. *l*-Säure die B-Säure (F. 194°). —  $\alpha$ -Carboxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäure, durch Verseifung der Cyanderivv. oder der Esterimide mit KOH, Krystalle aus W., F. ca. 188° (unter CO<sub>2</sub>-Entw.); Erhitzen der wss. Lsg. im Rohr auf 175° liefert  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylglutarsäure (F. 127°). — *Isomere  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarimide*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus A bzw. B  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäurediäthylester durch Kochen mit Eg.-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, A *Imid*, Nadeln aus Chlf. u. Isopropyläther, F. 149° (korr.); B *Imid*, Prismen aus Chlf. u. Isopropyläther, F. 128—129°. — *Isomere Carbomethoxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarimide*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, wie vorige aus den isomeren Methylestern. A *Imid*, Nadeln, F. 172—173°; B *Imid*, Platten, F. 167—169°. — *Isomere  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutaramide*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus den vorvorigen durch Kochen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in verd. A. A *Amid*, Prismen aus W., F. 163 bis 164°; B *Amid*, stabförmige Prismen, F. 168—170°. Mit konz. HCl werden die entsprechenden Imide zurückgebildet. — *Isomere  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylglutarsäuren*, aus A oder B  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarestern oder ihren Derivv. bzw. Hydrolyseprodd. mit Eg.-HCl im Rohr bei 150°; aus Bzl. Säure vom F. 127°, aus den Mutterlaugen ein Öl, das aus verd. Eg. Nadeln vom F. 115—117° lieferte. Letztere Säure entstand auch durch Vakuumdest. der reinen Säure vom F. 127°; letztere entsteht in quantitativer Ausbeute durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von  $\alpha$ -Carboxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylglutarsäure im Rohr auf 140—150°, Ablassen des CO<sub>2</sub> u. erneutes 2-std. Erhitzen auf 175° (J. Amer. chem. Soc. 57. 208—11. Jan. 1935. Lincoln, University of Nebraska.)

SCHICKE.

Ralph Connor und David B. Andrews, *Die Michaelkondensation*. II. *Die Reaktionsfähigkeit des Addenden*. (I. vgl. C. 1934. I. 1311.) Die Tatsache, daß Methylmalonester bei der MICHAEL-Kondensation mit Benzalacetophenon zu 80% umgesetzt wird, während Phenylmalonester sich überhaupt nicht kondensiert (MICHAEL u. ROSS, C. 1933. I. 3408. II. 3691; CONNOR, C. 1934. I. 1311), wirft verschiedene Fragen über den Einfluß der Struktur auf die Leichtigkeit der Rk. auf. Vff. untersuchen daher den Einfluß von Alkylsubstituenten, von labilisierenden Gruppen u. der Enolisationsverhältnisse auf die Rk.-Fähigkeit gegenüber Benzalacetophenon. Die MICHAEL-Kondensation kann zu 3 verschiedenen Typen von Rk.-Prodd. führen. Als *normale Prodd.* bezeichnen Vff. die Verb., die in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Piperidin entstehen, z. B. I aus Äthylcrotonat u. Methylmalonester. *Umlagerungsprodd.* entstehen in Ggw. von äquivalenten Mengen NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; bei ihrer Bldg. wandert ein Alkyl oder ein CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Beispiel: II aus Äthylcrotonat u. Methylmalonester. Wird das Umlagerungsprod. im Laufe der Rk. wieder aufgespalten (z. B. III u. IIIa aus Benzalacetophenon u. Methylmalonester), so bezeichnet man die Prodd. als *Umlagerungsspaltungsprodd.* — Bei der Bldg. des *n*. Prod. aus Benzalacetophenon u. monosubstituierten Malonestern, Acetessigestern u. Phenylessigestern (in Ggw. von etwas Piperidin oder wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in sd. A.) wird die Rk.-Fähigkeit der Methylengruppe durch die Alkylgruppe stark herabgesetzt; der Einfluß größerer Alkyle ist viel größer als der von CH<sub>3</sub>. Dieser Einfluß macht sich auch bei der Bldg.

der Umlagerungsspaltungsprodd. aus Na-Alkylmalonestern u. Benzalacetophenon nach HOLDEN u. LAPWORTH (C. 1932. I. 45) bemerkbar. — Die Einführung von labilisierenden Gruppen (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhöht die Rk.-Fähigkeit nicht; Verbb. mit 3 aktivierenden Gruppen, wie Phenylmalonester u. Cyanmalonester, reagieren nicht unter Bedingungen, bei denen man aus Malonester u. Phenylessigester (2 aktivierende Gruppen) oder Acetophenon (1 aktivierende Gruppe) quantitative Ausbeuten erhält.

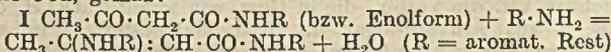


Nicht alle Verbb. mit der gleichen Anzahl labilisierender Gruppen sind gleich reaktionsfähig; in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> reagieren Malonester u. Phenylessigester quantitativ, Dibenzoylmethan nicht; in Ggw. von Piperidin setzt sich Malonester quantitativ, Phenylessigester nicht um. — Zwischen der Enolisierbarkeit u. der Rk.-Fähigkeit gegen Benzalacetophenon bestehen keine Beziehungen. — Die Rkk. von Benzalacetophenon mit Acetophenon, Phenylessigester, Äthylphenylessigester, Malonester, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Phenyl-, Benzyl- u. Cyanmalonester, Acetessigester, Äthylacetessigester, Benzoylessigester u. Dibenzoylmethan sind größtenteils bereits von anderen Autoren untersucht worden. Einzelheiten siehe Original. —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäureäthylester, aus Malonester u. Benzalacetophenon mit Piperidin oder wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in sd. A. F. 70—71°. — 3,5-Diphenyl-6-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), entsteht durch W.-Abspaltung aus intermediär gebildetem Acetylbenzoylphenylbuttersäureester bei der Umsetzung von Acetessigester mit Benzalacetophenon u. Piperidin. F. 111 bis 112,5°. —  $\alpha,\gamma$ -Dibenzoyl- $\beta$ -phenylbuttersäureäthylester, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus Benzoylessigester u. Benzalacetophenon mit Piperidin oder wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in sd. A. F. 135—135,5°. —  $\alpha$ -Äthylzimtsäure, bei der Hydrolyse der aus Na-Äthylmalonester u. Benzalacetophenon erhaltenen Rk.-Prodd. F. 105—106°. Amid, F. 128°. —  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäureäthylester, aus Phenylessigester u. Benzalacetophenon in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. F. 152—154°. — 3,5-Diphenyl-6-äthyl-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, in geringen Mengen bei der Einw. von  $\alpha$ -Äthylacetessigester auf Benzalacetophenon in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Darst. durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J auf  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäureäthylester in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. Bei beiden Rkk. erfolgt W.-Abspaltung. Krystalle aus A., F. 135—135,5°. —  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäureäthylester, aus Acetessigester u. Benzalacetophenon mit wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; man erhält überwiegend die höherschm. Form, F. 167—168°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2713—16. 1934. Ithaca [New York], Cornell Univ.) OSTERTAG.

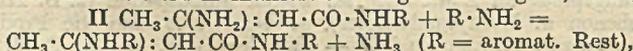
H. B. Gillespie und H. R. Snyder, *d,l*- $\beta$ -Phenylalanin. 3—4-std. Rückflußkochen des Azlactons der  $\alpha$ -Benzoylaminozimtsäure (I), F. 167—168° (erhalten aus Benzaldehyd, Hippursäure, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid in 62—64% Ausbeute), rotem P, I  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$  50%/ig. HJ u. Essigsäureanhydrid führt in 63 bis 67% Ausbeute zu *d,l*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H, Zers. bei 284—288°, korr. Statt von I kann auch mit etwas besserer Ausbeute von der aus I mit h. verd. NaOH in 83—96% Ausbeute entstehenden  $\alpha$ -Benzoylaminozimtsäure erhalten werden. (Organ. Syntheses 14. 80—82. 1934.)

BEHRLE.

John K. Thomson und Forsyth J. Wilson, *Arylamide von  $\beta$ -Arylaminoacrotone-säuren*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 535.) Vff. haben die  $\beta$ -Arylaminoacrotone-säurearylamide, die JADHAV (C. 1931. I. 3457) nicht erhalten, sondern mit *symm.* Diarylharnstoffen verwechselt hatte, dargestellt. Dies gelang erstens durch Einw. von Arylaminen auf Acetessigsäurearylamide unter dem Einfluß von sehr wenig Arylaminhydrochlorid oder verd. HCl oder Jod, gemäß:



Die zweite Methode bestand in der Einw. von Arylamin auf  $\beta$ -Aminocrotone-säurearylamide in der Hitze in einem indifferenten organ. Lösungsm., also gemäß



wobei etwas geringere Ausbeuten aber an reinerem Prod. erhalten wurden. Bei beiden Methoden muß das Lösungsm. möglichst folgende 3 Bedingungen erfüllen: 1. sein Kp. muß so niedrig wie möglich sein; 2. es darf sich mit W. nicht mischen; 3. beim Kp. muß es die Rk.-Teilnehmer lösen u. in der Kälte wieder ausscheiden. — Alle so erhaltenen

$\beta$ -Arylaminoacrotonsäurearylamide wurden durch verd. HCl, meist in der Kälte, zu 80–90% der Theorie zu den entsprechenden *Acetessigsäurearylamiden* hydrolysiert.

Versuche. Die  $\beta$ -Aminocrotonsäurearylamide wurden aus den Acetessigsäurearylamiden mit A. u. wss. NH<sub>3</sub> erhalten. —  $\beta$ -m-Nitranilinoacrotonsäure-m-nitranilid, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus acetessigsäurem m-Nitranilin, m-Nitranilin u. Toluol mit wenig 2-n. HCl in 50 Min.; Waschen mit A. Ausbeute 79%; entstand auch aus  $\beta$ -Aminocrotonsäure-m-nitranilid u. m-Nitranilin in Toluol in 7 Stdn. (Methode II), Ausbeute 39%; kurze gelbe Prismen aus A., F. 152–153°. —  $\beta$ -p-Nitranilinoacrotonsäure-p-nitranilid (die Angaben von JADHAV (l. c.) über diese Verb. sind unrichtig), gemäß Methode I erhalten, Lösungsm. Chlorbenzol; Ausbeute in 30 Min. 94%, hellrote Prismen, F. 220–221°. Aus 90%ig. A. kam das *Monohydrat*. Ausbeute nach Methode II (ebenfalls in Chlorbenzol): 70%. —  $\beta$ -p-Anisidinoacrotonsäure-p-anisidid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, nach Methode I, in Lg. (Kp. 100 bis 120°) in 1 Stde. zu 69%, F. aus Bzl. 116–117°. Methode II lieferte 83% Ausbeute (Lösungsm.: Lg. vom Kp. 100–120°) in 4 Stdn. —  $\beta$ -p-Phenetidinoacrotonsäure-p-phenetidid, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, nach Methode I in Lg. (Kp. 100–120°) in 45 Min.; Ausbeute 65%; farblose Prismen vom F. 105–106°. — Entstand auch nach Methode II in 90 Min. zu 96%; das benötigte  $\beta$ -Aminocrotonsäure-p-phenetidid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, rechtwinklige Tafeln vom F. 123–124°, wurde erhalten wie üblich aus *acetessigsäurem p-Phenetidin*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, Tafeln vom F. 104–105°. —  $\beta$ -Aminocrotonsäure-m-4-xylidid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, lange Prismen, F. 124–125°. —  $\beta$ -m-4-Xylidinoacrotonsäure-m-4-xylidid, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, nach I mit Lg. als Lösungsm. in 50 Min. zu 92%; farblose prismat. Nadeln aus absol. A. oder Bzl., F. 126–127°; entstand auch nach II (mit Lg.) in 3 Stdn. —  $\beta$ -Aminocrotonsäure-p-xylidid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, lange Prismen vom F. 136–137°, erhalten aus *acetessigsäurem p-Xylidid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, lange Prismen vom F. 98–99°. —  $\beta$ -p-Xylidinoacrotonsäure-p-xylidid, gemäß I (in Lg.) in 60 Min. zu 89%; lange Prismen, F. aus A. 107–108°; entstand auch gemäß II (in Lg.) in 4 Stdn. —  $\beta$ -o-Chloranilinoacrotonsäure-o-chloranilid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nach I in Lg., Ausbeute 14%; fast rechtwinklige Prismen mit domat. Endflächen, F. 99–100°; Ausbeute nach II in Lg.: 35% in 6 Stdn. —  $\beta$ -Aminocrotonsäure-m-chloranilid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, lange Prismen, F. 81–82°. —  $\beta$ -m-Chloranilidocrotonsäure-m-chloranilid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entstand nicht nach I, Ausbeute nach II (in Lg.) in 90 Min., Ausbeute 51%, F. aus Isopropyläther, dann aus PAe. (Kp. 80–100°): 86–87°. —  $\beta$ -p-Chloranilinoacrotonsäure-p-chloranilid nach I in Chlorbenzol in 40 Min., Ausbeute 33%; farblose Prismen aus Bzl.-PAe. (Kp. 100–120°), F. 123–124°. — Ausbeute nach II: 43% in 5 Stdn. (J. chem. Soc. London 1935. 111–14. Jan. Glasgow, Royal Technical College.)

KRÖHNKE.

Marie Reimer, Elise Tobin und Margaret Schaffner, *Additionsreaktionen von ungesättigten  $\alpha$ -Ketonensäuren*. 4. (3. vgl. C. 1934. I. 1038.) *3,4-Dimethoxybenzalbrenztraubensäure*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (I), durch alkal. Kondensation von Veratrumaldehyd mit Brenztraubensäure, Platten (aus W.), F. 155°, sehr wenig lichtempfindlich, gibt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,4-Dimethoxyzimtsäure; Methylester von I, F. 118°; Äthylester, F. 71–72°. — *3,4-Dimethoxybenzalbrenztraubensäuredibromid*, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CHBr·CHBr·CO·CO<sub>2</sub>H, aus I mit 1 Mol Br in Chlf., F. 134–136°; daraus mit k. W.  $\beta$ -Brom-3,4-dimethoxybenzalbrenztraubensäure, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br·2 H<sub>2</sub>O = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH·CBr·CO·CO<sub>2</sub>H, F. 157°, Zers.; wird bei langem Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder an der Luft wasserfrei, F. 158°, Zers. Methylester, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br, F. 141–142°. — Mehrwöchige Einw. von 2 Mol Br in Chlf. auf I liefert ein rohes Tribromid, das durch Kochen mit Eg. übergeführt wird in  $\beta$ -Brom-3,4-dimethoxy-6-brombrenztraubensäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (II), Nadeln (aus Bzl.), F. 162–164°, Zers. Liefert beim Erhitzen über den F.  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxy-6-bromzimtaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (III), tiefgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 180°, Zers.; Semicarbazon, F. ca. 215°, Zers.; Methylester, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, F. 171–172°. — *3,4-Dimethoxyzimtsäuredibromid*, aus 3,4-Dimethoxyzimtsäure mit 1 Mol Br in Chlf., F. 149°; liefert mit alkal. KMnO<sub>4</sub> Veratrumensäure. —  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxystyrol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, aus  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxyzimtsäure mit k. W., Nadeln, F. 67°. Als Nebenprod. entsteht  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-3,4-dimethoxyzimtsäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Br = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH(OH)·CHBr·CO<sub>2</sub>H, F. 166°, Zers. Methylester, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Br, F. 145–147°. —  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxyzimtsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br, aus  $\beta$ -Brom-3,4-dimethoxybenzalbrenztraubensäure mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln, F. 167–168°. Methylester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br, F. 83°. — *3,4-Dimethoxy-6-bromzimtsäuredibromid*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br·CHBr·CHBr·CO<sub>2</sub>H (IV), Krystalle, F. ca. 147°, Zers. Verliert in allen Lösungsm. HBr. Daraus bei 150° (5 Min.)  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxy-6-bromzimtsäure vom F. 233°, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (V), die auch aus III mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht, Nadeln, F. 233°; Methylester, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, F. 139°. Liefert mit alkal. KMnO<sub>4</sub> 6-Brom-

veratrumsäure. —  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxy-6-bromzimtsäure vom F. 198°, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (VI), aus IV mit 25%/ig. Lsg. von KOH in Methanol, Nadeln, F. 198°; geht beim Erhitzen langsam in V über; Methyl ester der Säure vom F. 198°, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, F. 92°. —  $\alpha$ -Brom-3,4-dimethoxy-6-bromstyrol, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·CH:CHBr, entsteht als Nebenprod. der Darst. von VI, Nadeln, F. 100°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 211—15. Jan. 1935. New York [N. Y.], BARNARD Coll.)

BEHRLE.

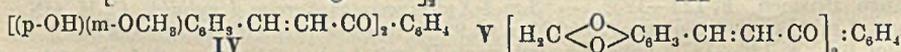
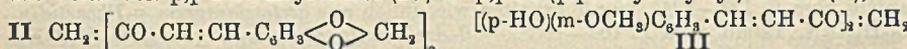
W. W. Hartman und Ross Phillips, *Diphenylmethan*. In 49,5—52,5% Ausbeute wird *Diphenylmethan*, F. 24—25°, erhalten durch Behandeln von Bzl. mit Benzylchlorid in Ggw. von Al-Amalgam. (Organ. Syntheses 14. 34—35. 1934.)

BEHRLE.

Ray Q. Brewster und Theodore Groening, *p-Nitrodiphenyläther*. Erhitzen von K-Phenolat mit p-Chlornitrobenzol liefert in 80—82% Ausbeute *p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>*. In 84% Ausbeute kann die entsprechende  $\alpha$ -Verb. aus o-Chlornitrobenzol erhalten werden. (Organ. Syntheses 14. 66—67. 1934.)

BEHRLE.

W. Lampe und J. Taczanowska, *Über die färberischen Eigenschaften der Derivate des Dicinnamoylmethans*. (Vgl. LAMPE u. Mitarbeiter, C. 1934. II. 3506.) In Fortsetzung der Unters. über das Färbevermögen der Dicinnamoylmethanderiv. wurde das Verb. von p,p-Diferuloylbenzol (IV) u. p,p-Di-(piperonylacryloyl)-benzol (V), bei

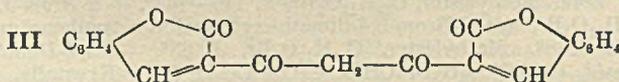
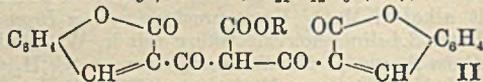
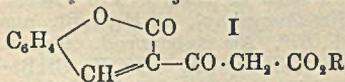


denen eine Enolisierung ausgeschlossen ist, untersucht, um festzustellen, ob die Enolisierung eine gewisse Rolle bei der substitutiven Baumwollfärbung spiele. Ungebeizte Baumwolle wird durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> schwachgelb, durch II kanariengelb, durch III gelborange, durch IV schwach gelborange, durch V überhaupt nicht gefärbt. Auf Grund dieser Tatsachen könnte man vermuten, daß die Ggw. einer OH-Gruppe eine Bedingung ist, die substitutive Färbung der Wolle bei diesen Verb. hervorgerufen. — *p,p-Diferuloylbenzol*, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (mit 1/4 CH<sub>3</sub>·COOH) = IV, erhalten durch Erhitzen von 1 g Terephthaloylessigsäureäthylester u. 1 g Vanillin in A. in Ggw. von 3 cem konz. HCl. Tiefbraune bis gelbbraune Prismen aus Eg.; F. 229°. Hellgelbe Krystalle aus A. — *p,p-Di-(piperonylakryloyl)-benzol* (V), Bldg. analog IV aus 2 g Terephthaloylessigsäureester u. 2 g Piperonal; orange Krystalle aus Pyridin; F. 257—260° (Zers.); wird durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefviolett gelöst. (Roczniki Chem. 14. 1226—30. 1934. Warschau, Univ.)

SCHÖNFELD.

W. Lampe und M. Trenknerówna, *Untersuchungen über die Synthese von 2,2'-Dioxydicinnamoylmethan*. (Vgl. vorst. Ref.) Das durch Kondensation von Salicylaldehyd u. Acetondicarbonsäureester gebildete Cumarinderivat I geht als Cu-Salz mit Cumarincarbonsäurechlorid in die Verb. II über, aus der durch Erhitzen mit W. im Autoklaven das  $\beta$ -Diketon III entsteht. Die Spaltung der  $\alpha$ -Pyronringe zwecks Gewinnung des 2,2'-Dioxydicinnamoylmethans gelang nicht.

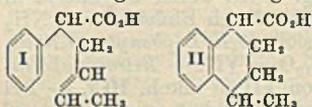
*Cumarin- $\alpha$ -ketoäthylacetat* (I) wurde dargestellt nach KNOEVENAGEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 4492), jedoch unter Anwendung von nur 3—4 Tropfen Piperidin auf 10 g Salicylaldehyd u. 17 g Acetondicarbonsäureester. *Cu-Salz*, grüne Nadeln, F. 241—242°. — *Di-(cumarin- $\alpha$ -carbonyl)-essigsäureäthylester* (II), aus dem Cu-Salz von I in Chlf. u. Cumarin- $\alpha$ -carbonsäurechlorid (F. 136—137°); Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 210—212° (Zers.); grüngelbe Fluorescenz in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; wird durch FeCl<sub>3</sub> in Acetonlsg. kirschrot. — *Äthylester der (Cumarin- $\alpha$ -carbonyl)-cinnamoylessigsäure*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus 2,2 g obigen Cu-Salzes u. 1 g Zimtsäurechlorid in Chlf.; Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 220—222° (Zers.); die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist schwachgelb, die alkoh. Lsg. wird durch FeCl<sub>3</sub> tiefrot. — *Di-(cumarin- $\alpha$ -carbonyl)-methan*, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (III); bei Er-



hitzen von II mit W. unter 5 at Druck entsteht als Hauptprod. die Verb. III, grünlichgelbe Nadeln, F. 276—278°, wird durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot gefärbt. Daneben erhält man kleine Mengen farbloser Nadeln vom F. 144—146° u. der empir. Formel C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>. — Er-

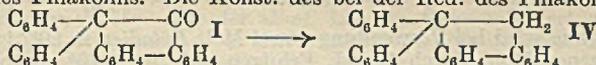
hitzen der Verb. III mit Lauge führte zur Cumarin- $\alpha$ -carbonsäure. Einw. von Alkali in Anisol ergab Acetyl- $\alpha$ -cumarin. Durch  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_3$  wird die Verb. III nicht verändert. Bei Erhitzen mit Thionylechlorid fand wahrscheinlich Umwandlung in die Enolform statt. (Roczniki Chem. 14. 1231—37. 1934. Warschau, Univ.) SCHÖNFELD.

**Georges Darzens** und **André Lévy**, *Neues allgemeines Verfahren für die Synthese von Tetrahydronaphthalincarbonsäuren und Naphthalinkohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. 1931. I. 1443 u. früher, ferner C. 1932. II. 870. 1935. I. 1705.) Vff. untersuchen, ob auch andere ungesätt. arom. -aliph. Säuren zu einer Cyclisierung von der l. c. beschriebenen Art befähigt sind. Vorliegende Mitt. beschäftigt sich mit der Cyclisierung der Säure I

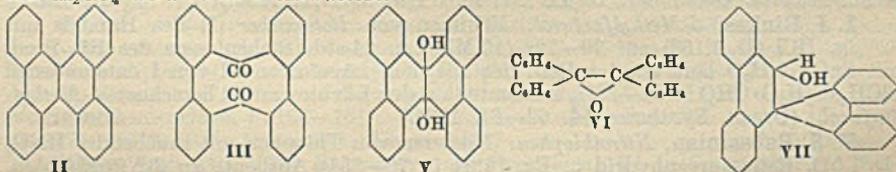


zur Säure II u. der Überführung letzterer in  $\alpha$ -Methylnaphthalin. — *Phenylcrotylmalonensäureäthylester*. 5,75 g Na in 200 g Toluol schm. u. kräftig schütteln, langsam Gemisch von 59 g Phenylmalonester u. 25 g absol. A. einfließen lassen, nach erfolgter Lsg. 35 g Crotylbromid zugeben, 1 Stde. kochen, mit W. waschen usw. Kp.<sub>2</sub> 160—162°, farb. u. geruchlose Fl. — *Freie Säure*. Mit Lauge. Viscose Fl. — *Phenylcrotylessigsäure* (I). Aus voriger durch Erhitzen auf ca. 180°. Aus Eg. Krystalle, F. 55°, Kp.<sub>3</sub> 158°. — *1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalincarbonsäure*-(4) (II). Durch mehrmonatiges Stehen der I mit 85%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemp.; bei höherer Temp. tritt Sulfonierung ein. Aus Eg. Krystalle, F. 87°. — Vers., II mittels S oder Se zur 1-Methylnaphthalincarbonsäure-(4) zu dehydrieren, waren erfolglos; immer wird zugleich  $\text{CO}_2$  abgespalten unter Bldg. von  $\alpha$ -Methylnaphthalin (Pikrat, F. 142°). (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 199. 1131—33. 19/11. 1934.) LINDENBAUM.

**Jerzy Suszko** und **Ryszard Schillak**, *Pinakolin- und Retropinakolinumlagerungen in der Phenanthrengruppe*. Entsprechend der von KLINGER u. LONNES (Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896] 2154) vorgeschlagenen Phenanthronformel zeigt *Tetraphenylpinakolin* Ketoneigg., jedoch abgeschwächt, offenbar durch ster. Hinderungen. Oximierung gelingt nicht; dagegen gelingt die Überführung in Hydrazone. Die Red., d. h. Ersatz des  $\text{CO}-\text{O}$  durch 2 H, unter Bldg. von 9,9-Diphenyl-9,10-dihydrophenanthren gelang auf dem Wege über das Hydrazon (vgl. STAUDINGER, KUPFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2204). Dies beweist endgültig die Phenanthronstruktur (I) des Pinakolins. Die Konst. des bei der Red. des Pinakolins mit HJ ge-



bildeten KW-stoffs  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$  ergibt sich aus den Eigg. seines Oxydationsprod.  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Dieses besitzt Diketonstruktur u. wird durch Hydrazin bei 170° in den KW-stoff  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$  rückverwandelt. Letztoreem entspricht demnach die Formel eines Tetrabenznaphthalins (II), das Diketon der Formel III eines Tetrabenzcyclohexan-1,6-dions. Mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  bildet das Diketon das Dion, ohne  $\text{CH}_3$ -Entw. — 9,9-Diphenyl-9,10-dihydrophenanthren (IV) liefert bei der Oxydation nicht das Pinakolin, sondern geht über in das Diketon III. Demnach steht sowohl das Pinakolin,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}$ , u. der KW-stoff,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$  mit dem KW-stoff  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$  u. dem Diketon,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , durch Retropinakolinumlagerung in Verb. Dies gelang noch besser zu begründen durch Überführung von III in I. III reagiert in sd. Xylol mit Na u. liefert Tetrabenz-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (V). Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es zu I entwässert.

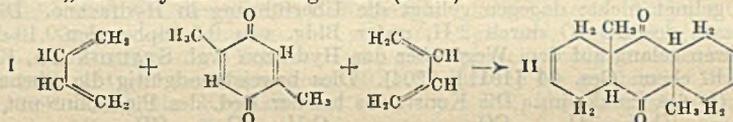


**Versuche.**  $\alpha$ -Tetraphenylpinakolin (VI) ließ sich nach BERGMANN u. HERVEY (C. 1929. I. 2759) mit besserer Ausbeute aus 9-Chlorfluoren u. Fluoren in  $\text{CH}_3\text{OH}$  darstellen bei Ersatz des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durch  $\text{NaOCH}_3$ ; F. 256° (Zers.). Die Red. in Eg. mit KJ lieferte *Dibiphenyläthen*, F. 187°. — Die Umwandlung des  $\alpha$ - in das  $\beta$ -Pinakolin (I) erfolgt durch 4-std. Kochen von 0,5 g VI mit 25 g 70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 60 g Eg. Das Rk.-Prod. erinnert zwar in seinen Eigg. lebhaft an die Verb. VI, ist aber das  $\beta$ -Tetraphenylpinakolin (*10,10-Diphenylphenanthron*). Vom  $\alpha$ -Pinakolin unterscheidet es sich 1. dadurch, daß es in reinem Zustande bei 258° ohne Zers. schm., 2. mit konz.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine orange Lsg. liefert, u. 3. daß es durch KJ in Eg. nicht reduziert wird. Reagiert mit Phenylhydrazon erst gegen 200° unter Bldg. eines *Phenylhydrazons*, F. 222° (Zers.). *Hydrazon*, F. 189°. — 9,9-Diphenylen-9,10-dihydrophenanthren, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub> = IV, Bldg. durch Erhitzen des Hydrazons (1 g) mit Hydrazin (3 g) während 8 Stdn. auf 200°; Nadeln, F. 195°. Kann auch unmittelbar aus dem Pinakolin durch Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin dargestellt werden. — *Tetrabenzcyclodecan-1,6-dion* (III), wurde erhalten durch 33-std. Erhitzen von IV in Eg. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; F. 267°. — Die Red. des Tetraphenylpinakolins mit amalg. Zn in A. nach CLEMENSEN ergibt *Tetrabenznaphthalin* (II), F. 218° aus Eg. Geht durch Oxydation in das Diketon vom F. 269° über. — Bei Red. des KW-stoffes durch Einleiten von NH<sub>3</sub> in die sd., mit Zn-Staub versetzte alkoh. Lsg. bildet sich 10,10-Diphenylen-9,10-dihydro-9-phenanthrol (*Tetraphenylpinakolinalkohol*), C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O = VII. — *Retropinakolinumlagerung* (VII → II). Sie erfolgt durch Erhitzen von VII in alkoh. HCl. — Bei der Red. des Diketons, C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. wenig A. auf 170° bildet sich stets *Tetrabenznaphthalin* vom F. 215°; die Rk. kommt erst oberhalb 130° zustande. — *Tetrabenz-1,6-dimethylcyclodecan-1,6-diol*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Diketon (III) mit CH<sub>3</sub>MgJ; rhomb. Krystalle, F. 204°. — *Tetrabenz-9,10-dihydronaphthalin-9,10-diol*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = V, aus dem Diketon mit Na in sd. Xylol; Nadeln, F. 232°; wird durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schmutziggelb. — Pinakolinumlagerung V → I. Die Verb. V wird mit Eg. u. 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 Min. gekocht. (Roczniki Chem. 14. 1216—25. 1934. Posen, Univ.)

SCHÖNFELD.

**Erich Adler**, *Synthesen hydroaromatischer Verbindungen mit „angulären“ Methylgruppen*. I. Im Hinblick auf die Bedeutung von Systemen mit „angulären“ CH<sub>3</sub>-Gruppen (*Sterine*, *Gallensäuren*, *Sexualhormone* u. *heraktive Glucoside*) wurde in Anlehnung an eine Synthese des *Dimethylanthrachinons* von H. v. EULER u. JOSEPHSON (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 824) die Kondensation von 2,5-Dimethylchinon mit *Butadien* als „Dien“-Synthese durchgeführt (I—II).



Die Anlagerung wird bei Verwendung von 4 Mol. *Butadien* in 20%ig. benzol. Lsg. im zugeschmolzenen Rohr durch 10-std. Erhitzen auf 160—170° erreicht. Das Rk.-Prod. kristallisiert nach dem Abdest. des Bzl. in farblosen Blättchen. Aus A. umkristallisiert, erhält man in einer Ausbeute von 10% glänzende, sechseckige Blättchen vom F. 171° (unkorr.). Analyse u. Mol.-Gew.-Best. sprechen für die Zus. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Da die Substanz kein *Methoxyl* enthält, ist eine Wanderung der Methylgruppen an die Chinon-Sauerstoffatome auszuschließen. Da außerdem bei alkal. Oxydationsverss. Chinonbildg. nicht eintritt, ist auch eine Abwanderung der Methylgruppen in die neu gebildeten Ringe nicht anzunehmen; die Konst. der neuen Verb. ist damit im Sinne der Formel II äußerst wahrscheinlich gemacht, die Substanz kann demnach als *1,4,5,8,11,12,13,14-Octahydro-12,14-dimethylanthrachinon-(9,10)* bezeichnet werden. — Bei der Verb. läßt sich weder Oximierung, noch Acetylierung erreichen. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 11. Nr. 49. 5 Seiten. 17/1. 1935.) SEDEL.

**I. J. Rinkes**, *5-Methylfurfurol*. Erhitzen von *Rohrzucker* (I) des Handels mit 32%ig. HCl (D. 1,163) auf 70—72° (10 Min.) u. 24-std. Stehenlassen des Rk.-Prod. mit SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O liefert unter Red. des aus dem Lävuloseanteil von I entstandenen ClCH<sub>2</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O · CHO in 20—22% Ausbeute (auf den Lävuloseanteil berechnet) *5-Methylfurfurol*. (Organ. Synthesen 14. 62—64. 1934.) BEHRLE.

**V. S. Babasian**, *Nitrothiophen*. Nitrieren von Thiophen mit rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,51), Essigsäureanhydrid u. Eg. führt in 70—85% Ausbeute zu *2-Nitrothiophen*, Nadeln (aus PAc.), F. 45,5°. (Organ. Synthesen 14. 76—78. 1934.) BEHRLE.

**I. J. Rinkes**, *Untersuchungen über Pyrrol-derivate*. I. Vf. hat die in der Literatur beschriebenen Nitrierungen von Monoderivv. des Pyrrols nachgeprüft, die Darst.-Verf. verbessert u. die Konst. der gebildeten Rk.-Prodd. festgestellt. Er hat stets in Acetanhydrid mit der ca. 1,5-fachen berechneten Menge HNO<sub>3</sub> nitriert, wobei nur Mononitroderivv. entstanden. — *Pyrrol-2-carbonsäuremethylester* lieferte so das 4- u. 5-Nitroderivv. mit ziemlich guten Ausbeuten, während HALE u. HOYT (J. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 2549) nur wenig 4-Nitroderivv. erhalten konnten. — CIAMICIAN u. SILBER

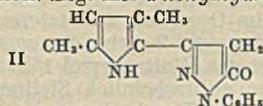
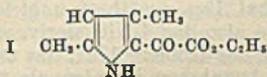
(1886) haben aus *Pyrrrol-2-carbonsäure* mit einem enormen  $\text{HNO}_3$ -Überschuß nur zwei *Dinitropyrrrole* (Ff. 152 u. 173°) erhalten. Nach dem Verf. des Vf. ließen sich das 4- u. 5-Nitroderiv. der Säure gewinnen. Daneben entstand das noch unbekannte *2-Nitropyrrrol* infolge Verdrängung des  $\text{CO}_2\text{H}$  durch  $\text{NO}_2$ . — CIAMICIAN u. SILBER (1885) haben durch Nitrierung des *2-Acetylpyrrrols* 2 Mononitroderiv. von F. 197° (Hauptprod.) u. F. 156°, ferner obiges *Dinitropyrrrol* 152° erhalten u. erwähnt, daß letzteres auch durch weitere Nitrierung des Nitro-2-acetylpyrrrols 197° entsteht, woraus sich für das eine  $\text{NO}_2$  Stellung 2 ergeben würde. Verb. 197° ist weniger sauer als Verb. 156°, denn sie läßt sich, im Gegensatz zu letzterer, aus der sodaalkal. Lsg. ausäthern u. gleicht hierin dem 4-Nitropyrrrol-2-carbonsäuremethylester, dürfte also das 4-Nitroderiv. sein. Desgleichen ist das *Dinitropyrrrol* 152° weniger sauer als das Isomere 173°; das zweite  $\text{NO}_2$  nimmt also wahrscheinlich Stellung 4 ein. Diese Annahmen konnten als richtig erwiesen werden. Durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,51) auf 4-Nitropyrrrol-2-carbonsäure bei  $-10^\circ$  entstand nur das *Dinitropyrrrol* 152°; dieses ist folglich *2,4-Dinitropyrrrol*. Das durch Umsetzen des 4-Nitropyrrrol-2-carbonsäurechlorids mit Na-Acetessigester u. nachfolgende Hydrolyse synthetisierte *2-Acetyl-4-nitropyrrrol* war ident. mit der Verb. 197°. Ferner ist es Vf. gelungen, in den Verbb. 197 u. 156° das Acetyl in  $\text{CO}_2\text{H}$  umzuwandeln, u. zwar durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  zu Dinitrosacylen (HOLLEMAN) u. alkal. Spaltung dieser. Verb. 197° ergab die 4-Nitro- u. Verb. 156° die 5-Nitropyrrrol-2-carbonsäure. — Die 5-Stelle des zweiten  $\text{NO}_2$  im *Dinitropyrrrol* 173° ist nicht erwiesen, aber sehr wahrscheinlich. — Mittels seines Verf. ist es Vf. auch gelungen, *2-Nitropyrrrol* durch direkte Nitrierung des Pyrrrols zu erhalten. — Aus den Verss. folgt, daß Pyrrrol bzgl. der Richtigkeit der heterocycl. Gruppe dem Thiophen sehr nahe steht.

Versuche. 10 g *2-Acetylpyrrrol* in 60 g Acetanhydrid gel., bei  $-15$  bis  $-10^\circ$  Gemisch von 8,7 g  $\text{HNO}_3$  (D. 1,51) u. 20 g Acetanhydrid eingetropt, in Eiswasser gegossen u. ausgeäthert, Ä., Essigsäure u. Acetanhydrid abdest., Prod. in Ä. mit konz. Sodalsg. geschüttelt. Aus der äth. Lsg. 4 g *2-Acetyl-4-nitropyrrrol*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 197°; aus der Sodalsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Ä. 2,2 g *2-Acetyl-5-nitropyrrrol*, aus W. Nadeln, F. 156°. — 10 g *Pyrrrol-2-carbonsäuremethylester* lieferten ebenso 3 g *4-Nitro-*, F. 197°, u. 3,6 g *5-Nitropyrrrol-2-carbonsäuremethylester*, F. 181—182°. — 5 g *Pyrrrol-2-carbonsäure* ebenso nitriert, Ä.-Rückstand mit Dicarbonatls. alkalisiert u. ausgeäthert. Aus der äth. Lsg. 0,5 g *2-Nitropyrrrol*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ , aus PAc. lichtgelbe, schwach süßlich riechende Blättchen, F. 55°. Aus der alkal. Lsg. die Säuren isoliert, mit sd. 10%ig. methylalkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verestert, 4- u. 5-Nitropyrrrol-2-carbonsäuremethylester wie oben getrennt. — *2-Nitropyrrrol*. 5 g *Pyrrrol* in 40 g Acetanhydrid gel., bei  $-15^\circ$  Gemisch von 5,8 g  $\text{HNO}_3$  u. 20 g Acetanhydrid eingetropt, nach 1 Stde. auf Eis gegossen u. ausgeäthert, filtrierte Ä.-Lsg. mit Soda neutralisiert, wieder filtriert usw., Rohprod. im Vakuum über KOH u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  krystallisieren gelassen u. abgepreßt. Aus PAc. Blättchen, F. 55—56°. Ausbeute 1,8 g. Schon mit der 2-fachen berechneten  $\text{HNO}_3$ -Menge entstanden nur die folgenden *Dinitropyrrrole*. — 3,3 g *2-Nitropyrrrol* bei  $-15$  bis  $-10^\circ$  in 16,5 g  $\text{HNO}_3$  (D. 1,51) eingetragen, auf Eis gegossen u. ausgeäthert, äth. Lsg. mit Dicarbonatls. ausgeschüttelt. Aus der äth. Lsg. reines *2,4-Dinitropyrrrol*. Aus der alkal. Lsg. Gemisch; Trennung mit konz. Na-Acetatls. u. Ä.; aus der Acetatls. 0,6 g *2,5-Dinitropyrrrol*, aus W. Nadeln, F. 173°; aus der äth. Lsg. weitere 2,4-Verb., im ganzen 2,4 g. — *4,4'-Dinitrodipyrrolyl-(2,2')-dinitrosacyl*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6$ . 2 g *2-Acetyl-4-nitropyrrrol* mit 40 ccm 25%ig.  $\text{HNO}_3$  gekocht, bis u. Mk. nur noch lange Nadeln sichtbar waren. Aus Eg., F. 219°. — *4-Nitropyrrrol-2-carbonsäure*. Voriges mit konz. Sodalsg. einige Stdn. im W.-Bad erhitzt, nach Stehen angesäuert u. ausgeäthert. Aus W. Nadeln, F. 217°. — *5,5'-Dinitrodipyrrolyl-(2,2')-dinitrosacyl*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6$ . Ebenso aus 2-Acetyl-5-nitropyrrrol. Aus Eg. Krystalle, F. 176°. — *5-Nitropyrrrol-2-carbonsäure*. Aus vorigem wie oben. Aus W. Nadelchenrosetten, F. 160—161°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 1167 bis 1174. 15/12. 1934. Amsterdam, Chem. Lab.)

LINDENBAUM.

Filippo Ingrassia, *Über Ketonsäuren mit Pyrrrolkern*. Vf. berichtet über die Synthese von Ketonsäuren mit Pyrrrolkern durch Einw. von *Äthoxalylchlorid* u. *Äthoxalylchlorid* auf *2,4-Dimethylpyrrylmagnesiumbromid* u. folgende Verseifung der erhaltenen Ester. — [*2,4-Dimethylpyrryl-(5)-glyoxylsäureäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , durch Zufügen von frisch dest. *Äthoxalylchlorid* in wasserfreiem Ä. zu *2,4-Dimethylpyrrylmagnesiumbromid* unter Kühlung. Nach ca. 20 Stdn. wird mit Eis zers. Krystalle aus verd. A., F. 60—61°. Durch Verseifung mit ca. 3%ig. KOH entsteht die freie Säure, [*2,4-Dimethylpyrryl-(5)-glyoxylsäure*, goldgelbe Krystalle, F. 167°. — *Pb-Salz*,  $\text{PbC}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Die Säure gibt mit Silbernitrat einen schmutzig weißen Nd., mit Ferri-

chlorid einen kastanienbraunen Nd. Beim Erhitzen über den F. spaltet sich die Säure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung u. Bldg. des 2,4-Dimethylpyrrolaldehyds (-5), F. 89°. — [2,4-Dimethylpyrrol-(5)]-carboylessigsäureäthylester<sup>\*</sup>),  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  (I), durch Zufügen von Äthylmagnonylchlorid zu 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumbromid in wasserfreiem Ä. unter Kühlung Krystalle, F. 95°. Durch Verseifen mit KOH entsteht zwar die freie Säure, die sich aber im Augenblick ihres Entstehens sofort unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung u. Bldg. von 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol (F. 123°) zers. — 1-Phenyl-3-[2,4-dimethylpyrrol-(5)]-pyrazolon-(5),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3$  (II), durch ca. 4-std. Kochen von I in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin unter

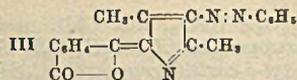
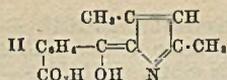
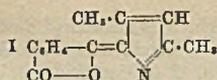


Rückfluß. Krystalle, F. 141°. — Semicarbazon des [2,4-Dimethylpyrrol-(5)]-carboylessigsäureäthylesters,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ , durch ca. 30-std. Kochen von I in absol. A. mit Semicarbazidhydrochlorid. Graue Krystalle, Zers. gegen 170°. [2,4-Dimethylpyrrol-(5)]-carboylessigsäuremethylamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , durch 5-std. Erhitzen von I im Einschlußrohr auf 110–115° mit Methylamin in absol. A. Gelbe Krystalle, F. 156°. (Gazz. chim. ital. 64. 778–84. Okt. 1934. Pavia, Univ.) FIEDLER.

Filippo Ingraffia, Über Derivate des 2,4-Dimethylpyrrols mit gemischten Funktionen. (Vgl. vorst. Ref.) 2,4-Dimethyl-5-chloracetylpyrrol, durch Zusatz von Chloracetylchlorid in wasserfreiem Ä. zu einer äth. Lsg. von 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumbromid u. 1-std. Erhitzen auf dem W.-Bad., F. 143°. Liefert beim Kochen mit 2,5%ig. KOH nach dem Ansäuern einen Ketonalkohol: Oxymethyl-[2,4-dimethylpyrrol-(5)]-keton,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , gelbes Pulver, F. 208°. Acetylderiv.,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ , dunkle Krystalle, F. 108°. Der Ketonalkohol liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. einer verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. durch ca. 1-std. Erhitzen [2,4-Dimethylpyrrol-(5)]-glyoxylsäure (vgl. vorst. Ref.). — [2,4-Dimethylpyrrol-(5)]-carboylessigsäurenitril,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2$ , durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-5-chloracetylpyrrol in verd. alkoh. Lsg. mit KCN auf dem W.-Bad unter Rückfluß. Hellgraue pulverige Substanz, F. 195°. — 2,4-Dimethyl-5-aminoacetylpyrrol,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , durch 4-std. Erhitzen von 2,4-Dimethyl-5-chloracetylpyrrol im Einschlußrohr mit einer konz. Lsg. von Ammoniak auf 100°. Gelbes mkr. Pulver, F. 203°. Liefert beim Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol ein grünes Kupplungsprod. Hydrochlorid. — Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , gelbgrünliche Krystalle, F. gegen 195° (Zers.). — 2,4-Dimethyl-5-methylaminoacetylpyrrol,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-5-chloracetylpyrrol im Einschlußrohr mit einer 30%ig. wss. Lsg. von Dimethylamin auf 100°. Lebhaft rotes Pulver, das nicht schm., beginnt gegen 260° sich zu zers. Liefert nach dem Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol ein gelblichgrünes Prod. Hydrochlorid. — 2,4-Dimethyl-5-benzoylpyrrol, durch Zufügen von Benzoylchlorid zu 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumbromid unter Kühlung. Dann wird ca. 8 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. F. 118°. — Pikrat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , rote Krystalle, F. 92°. — Jodat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HJO}_3$ , grauviolette mkr. Krystalle, F. 109°. (Gazz. chim. ital. 64. 784–92. Okt. 1934. Pavia, Univ.) FIEDLER.

Filippo Ingraffia, Reaktion zwischen Phthalsäureanhydrid und 2,4-Dimethylmagnesylypyrrol. (Vgl. C. 1934. II. 2529.) Vf. untersucht das Verh. von 2,4-Dimethylpyrrol-(5)-magnesiumbromid gegen Phthalsäureanhydrid. Die Rk. verläuft nicht analog der mit Phthalylchlorid (vgl. C. 1934. II. 2529), sondern es entsteht ein monosubstituiertes Prod. I, aus dem durch Hydrolyse II hervorgeht. I ist in alkal. Lsg. befähigt, mit Diazoniumsalzen zu kuppeln, den Azoderivv. kommt die Formel III zu. — Phthalsäureanhydrid wird in äth. Lsg. mit 2,4-Dimethylpyrrol-(5)-magnesiumbromid unter Rückfluß auf dem W.-Bad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis zers. u. der entstandene Nd. des bas. Mg-Salzes durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  gel. Die äth. Schicht wird von der wss. Schicht getrennt, u. die wss. Lsg. mit Äther erschöpft. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge eines Prod., das mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, eine Substanz vom F. 207° liefert. Dies ist das Phthalid: 3-[3,5-Dimethylpyrrolenyliden-(2)]-phthalid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (I). Aus dem wss. Anteil scheidet sich nach dem Ansäuern ein Nd. ab, der nach dem Reinigen als rötliches Pulver vom F. 188° erhalten wird. Dies ist das Carbinol: [3,5-Dimethylpyrrolenyliden-(2)]-[2-carboxyphenyl]-carbinol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (II). Ag-Salz,

\*) Zur Nomenklatur vgl. den Vorschlag von E. FISCHER. Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 2390, Anm. 2.



$\text{AgC}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus dem *Ammoniumsalz* mit Silbernitrat. Rötlichweißer Nd. Das *Ammoniumsalz* gibt außerdem mit Ferrichlorid einen amorphen rosa Nd., mit Cu-Salzen grüne amorphe Ndd., u. mit Mercurichlorid einen rosa, amorphen Nd. — Wenn I in alkal. Lsg. mit *Benzoldiazoniumchlorid* bei 0° gekuppelt wird, entsteht ein orange-gelber Nd., der bald dunkel wird: 3-[3,5-Dimethyl-4-benzolazopyrrolenyliden-(2)]-phthalid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3$  (III), dunkelgrünes Pulver, F. 76°. (Gazz. chim. ital. 64. 714—18. Okt. 1934. Pavia, Univ.)

FIEDLER.

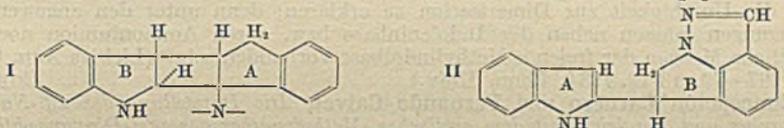
**Alfred Treibs** und **Peter Dieter**, *Molekülverbindungen der Pyrrole und Pyrrolfarbstoffe*. Zum Studium der Nebervalenzkräfte (vgl. C. 1930. I. 690) wurden von *Pyrrolen*, *Pyrromethenen* u. *Porphyrienen* Molekülverb. hergestellt, u. zwar 1. von *Pyrrolen* mit Pikrinsäure, Trinitrobenzol,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  u. Perchlorsäure; 2. von *Pyrromethenen* mit Pikrinsäure, Styphninsäure, Pikrolonsäure, Flaviansäure u. 3. von *Porphyrienen* mit Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Dinitrosalicylsäure, Rufiansäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CrO}_3$ , Chinin u. Chinidin. Die Verss. ergaben, daß die carbäthoxylierten Pyrrole schwache Basen sind, daß die Alkylpyrrole u. Alkylpyrrolpropionsäuren eine Mittelstellung einnehmen. Es ist anzunehmen, daß bei den Pikraten die Bindung durch die heteropolare Betätigung von NH- u. OH-Gruppe erfolgt, aber unter wesentlicher u. abgestufter Beteiligung von Restvalenzen. — Mit  $\text{CaCl}_2$  wurden Molekülverb. nur erhalten, wenn im Pyrrolmolekül Sauerstoff vorhanden war. Die sauerstoffhaltige Gruppe übt somit eine positive, aber auswählende Wrkg. aus. — Mit  $\text{SbCl}_3$  konnten — mit Ausnahme von Pyrrol u. N-Methylpyrrol, die Polymerisation erführen — mit allen untersuchten Alkyl-, Carbäthoxy- u. Acetylpyrrolen Molekülverb. von der Zus. 1:1 erhalten werden. —  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  u.  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  reagieren mit Alkylpyrrolen, auch mit *Opsopyrrol* u. *Pyrrol* u. sogar in 2 Verb.-Verhältnissen. Die Verb. sind gelb bis rotviolett gefärbt, sie werden durch W. zerlegt u. zerfallen beim Vers., sie umzukristallisieren. — Perchlorsäure ist außer mit den Pyrrolbasen auch zur Verb. mit sauerstoffhaltigen Pyrrolen befähigt. —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bildet mit *Pyrromethen* sehr schwer l. Verb., u. scheint deshalb zur Charakterisierung von Methenen sehr geeignet. — Bei den Molekülverb. der *Porphyriene* sind die Verbindungsverhältnisse wechselnde. — Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine einheitliche Erklärung für die Molekülverb. der Pyrrolderivv. nicht gegeben werden kann. Bei einkernigen Pyrrolen wächst mit der Zunahme der Zahl kleiner Alkylgruppen die Stabilität gegen saure Agenzien u. die Fähigkeit zur Bldg. von Pikraten; bei Anwesenheit von O-haltigen Gruppen nimmt sie wieder ab. Dabei auftretende tiefere Farben weisen auf andersartige Bindung. Die Bildungsfähigkeit von  $\text{SbCl}_3$ - u.  $\text{HClO}_4$ -Verb. erfährt dagegen keine Verringerung durch O-haltige Gruppen. Beim Pyrrol u. seinen Derivv. mit kleiner Zahl von Substituenten besteht nur geringe Neigung, Molekülverb. zu bilden, trotzdem eine große Rk.-Fähigkeit u. ungesätt. Charakter mit Polymerisationstendenz vorhanden sind. Bei den mehrfach substituierten Pyrrolen herrscht die arom. Natur vor, u. damit besteht vielseitige Neigung, Molekülverb. einzugehen. — Bei den *Pyrromethenen* herrscht die Basizität des Pyrroleninkernes vor. Sie wird durch Substituenten nicht sehr beeinflusst. — Das im *Porphyrinring* vorliegende höhere System entfaltet je nach der Substitution stark gewandelte Nebervalenzkräfte u. damit Basizitätsunterschiede. Gesetzmäßigkeiten bei den Molekülverb. mit neutralen organ. u. mit anorgan. Komponenten lassen sich noch kaum erkennen.

**Versuche.** 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrolpikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , aus A. goldgelbe Stäbchen, F. 116°. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrolpikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , aus A. rote Nadelchen, F. 99°. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrolpikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , aus A.-Lg. rotbraune Nadeln, F. 81°. — *Pyrrolpikrat*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , orangefarbene Blättchen, F. 69° u. Zers. — Verb. *Pyrrol-Trinitrobenzol*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$ . — Verb. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CaCl}_2$ , weiße Nadeln, mit W. zersetzlich. Verb. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CaCl}_2$ , aus A. farblose Blättchen. — Verb. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{CaCl}_2$ , weiße Nadeln. Verb. 2,4-Dimethyl-3,5-diacetylpyrrol- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CaCl}_2$ , swl. — Verb. 2,4-Dimethylpyrrol- $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SbCl}_3$ , derbe, hellgelbe Prismen, F. 104°. — 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol- $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{SbCl}_3$ , kristallisiert schwer, gelbe Nadeln, F. 118°. — Verb. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol- $\text{SbCl}_3$ ,

$C_9H_{13}O_2N \cdot SbCl_3$ , aus Chlf. große Krystalle, F. 104°. — Verb. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol-SbCl<sub>3</sub>*,  $C_9H_{13}O_2N \cdot SbCl_3$ , feine Nadeln, F. 97°. — Verb. *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrrrol*,  $C_{11}H_{15}O_3N \cdot SbCl_3$ , F. 115°. — Verb. *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-formylppyrrrol-SbCl<sub>3</sub>*,  $C_9H_{13}ON \cdot SbCl_3$ , kleine Nadeln, F. 102°. — Verb. *2,4-Dimethyl-3,5-diacetylppyrrrol-SbCl<sub>3</sub>*,  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot SbCl_3$ . — Verb. *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol-SbCl<sub>3</sub>*,  $C_{12}H_{17}O_4N \cdot SbCl_3$ , F. 111°. — Verb. *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrrrolpropionsäure-(3)-SbCl<sub>3</sub>*,  $C_{12}H_{17}O_4N \cdot SbCl_3$ , aus Chlf. Tafeln, F. 125–128°. — Verb. *Pyyrrrol-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*;  $(C_4H_5N)_3 \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ , gallertartiger Nd., der sich bei Zugabe von mehr  $H_4[Fe(CN)_6]$  wieder auflöst u. bei nachfolgendem Einengen das Verbindungsverhältnis 1:1 zeigt;  $C_4H_5N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ . — *3-Methyl-4-äthylppyrrrol-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $(C_7H_{11}N)_3 \cdot H_4[Fe(CN)_6]$  u.  $C_7H_{11}N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ . — *2,4-Dimethyl-3-äthylppyrrrol-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_9H_{13}N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ , hellgelbe Krystalle. — *2,4-Dimethylppyrrrol-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_8H_9N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ , rotviolette Krystalle. — *2,3,4-Trimethylppyrrrol-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_7H_{11}N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ , orange Nadelchen. — *2,4-Dimethylppyrrrolpropionsäure-(3)-H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_9H_{13}O_2N \cdot H_4[Fe(CN)_6]$ , hellgelbe Nadeln. — *Kryptopyrrrol-H<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_8H_{13}N \cdot H_3[Fe(CN)_6]$ , grünviolette Stäbchen. — *2,4-Dimethylppyrrrol-H<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_8H_9N \cdot H_3[Fe(CN)_6]$ . — *2,3,4-Trimethylppyrrrol-H<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*,  $C_7H_{11}N \cdot H_3[Fe(CN)_6]$ , aus  $CH_3OH$  grün-violette Stäbchen. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrrrolperchlorat*,  $C_9H_{13}O_2N \cdot HClO_4$ , kleine weiße Nadelchen. — *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrrrolperchlorat*,  $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HClO_4$ , aus Eg. perlmutterglänzende Blättchen, F. 139°. — *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrolperchlorat*,  $C_{12}H_{17}O_4N \cdot HClO_4$ , aus Eg. Nadeln, F. 123°, farblos. — *2,4-Dimethyl-3,5-diacetylppyrrrolperchlorat*,  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HClO_4$ . — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrolperchlorat*,  $C_9H_{13}O_2N \cdot HClO_4$ , weiße Blättchen. — Verbb. der *Pyrrromethene*: *3,5,3',5'-Tetramethylpyrrromethen-Pikrat*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbbraune Prismen, Zers. bei 215°; -*Styphnat*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$ , ockergelbe Krystalle mit blauer Oberflächenfarbe, Zers. bei 200°; -*Pikrolonat*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , rote Nadelchen, Zers. bei 235°; -*Flavianat*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , grüne Blättchen, Zers. bei 273° (korr.). — Verb. mit *Trinitrotoluol*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot C_7H_5O_6N_3$ , orangefarbene Blättchen, Zers. bei 157° (korr.); -*Chloroplatinat*,  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , rote, glänzende Krystalle, sintern bei 250°. — *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrrromethen*: -*Pikrat*,  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , braune Nadeln, Zers. 191° (korr.); -*Styphnat*,  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$ , braune Nadeln, Zers. 203°; -*Pikrolonat*,  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , rotbraune Stäbchen, Zers. 212°; -*Flavianat*; I.  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , braune Blättchen, Zers. 243°; II.  $2 C_{17}H_{24}N_2 \cdot 3 C_{10}H_8O_8N_2S$ , gelbe Nadeln, Zers. 235°; — Verb. mit *Trinitrotoluol*,  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot 2 C_7H_5O_6N_3$ , dunkelrote Tafelchen, Zers. 150°; — Verb. mit *m-Dinitrobenzol*,  $C_{17}H_{24}N_2 \cdot C_6H_4O_4N_2$ , rotbraune Nadeln. — *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxypyrrromethen*: -*Pikrat*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , orange Stäbchen, Zers. 208°; -*Styphnat*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$ , hellgelbe Nadelchen, Zers. 204°; -*Pikrolonat*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , orange Nadelchen, Zers. 212°; -*Flavianat*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , gelbe Blättchen, Zers. 240°. — *5-Brom-3,5,4'-trimethyl-4,3'-diäthylpyrrromethen*: -*Pikrat*,  $C_{18}H_{21}N_2Br \cdot C_6H_5O_7N_3$ , braune Nadeln, Zers. 199°; -*Styphnat*,  $C_{18}H_{21}N_2Br \cdot C_6H_5O_8N_3$ , hellbraune Nadeln, Zers. 195°; -*Pikrolonat*,  $C_{18}H_{21}N_2Br \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , dunkelbraune Prismen, Zers. 193°; -*Flavianat*,  $C_{18}H_{21}N_2Br \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , dunkelgelbe Blättchen, Zers. 188°. — *4,4'-Dibrom-3,5,3',5'-tetramethylpyrrromethen*: -*Pikrat*,  $C_{13}H_{14}N_2Br_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , ockerfarbene Stäbchen, Zers. 209°; -*Styphnat*,  $C_{13}H_{14}N_2Br_2 \cdot C_6H_5O_8N_3$ , bronzefarbene Blättchen, Zers. 217°; -*Pikrolonat*,  $C_{13}H_{14}N_2Br_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , rote Nadeln, Zers. 221°; -*Flavianat*,  $C_{13}H_{14}N_2Br_2 \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , ockerfarbene Blättchen, Zers. 278°. — *4,3',5'-Tribrom-3,5,4'-trimethylpyrrromethen*: -*Pikrat*,  $C_{12}H_{11}N_2Br_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , braune Krystalle, Zers. 167°; -*Styphnat*,  $C_{12}H_{11}N_2Br_3 \cdot C_6H_5O_8N_3$ , braune Krystalle, Zers. 184°; -*Pikrolonat*,  $C_{12}H_{11}N_2Br_3 \cdot C_{10}H_8O_8N_4$ , braune Nadeln mit blauem Glanz, Zers. 133°; -*Flavianat*,  $C_{12}H_{11}N_2Br_3 \cdot C_{10}H_8O_8N_2S$ , hellbraune Prismen, Zers. 240°. — *5-Athoxymethyl-5'-brom-3,4'-dimethyl-4,3'-diäthylpyrrromethen-Pikrat*,  $C_{18}H_{25}ON_2Br \cdot C_6H_5O_7N_3$ , orangefarbene Prismen, Zers. 150°; -*Styphnat*,  $C_{18}H_{25}ON_2Br \cdot C_6H_5O_8N_3$ , braungelbe Stäbchen mit blauem Glanz, Zers. 149°. — *Ätioporphyrin*: Verb. mit *Trinitrobenzol*, Verhältnis 1:1, violett-schwarze Stäbchen; mit *Trinitrotoluol*, Verhältnis 1:1, rotviolette Nadelchen; mit *Dinitrosalicylsäure*, Verhältnis 1:2, aus Chlf.- $CH_3OH$  violettrote Nadeln; mit *Rufiansäure*, Verhältnis 1:2, aus Chlf.- $CH_3OH$  violettrote Nadeln, Zers. 320°; -*Sulfat*,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 3 H_2SO_4$ , hellrote, blastische Nadeln, die mit W. sofort Hydrolyse erleiden; -*Perchlorat*,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 3 HClO_4$ , hellrote Nadelchen; -*Chloroplatinat*,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ , violette Krystallbüschel; -*Chloroaurat I*,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 2 HAuCl_4$ , aus der konz. Acetonlsg. der Komponenten krystallisieren violette, prismat. Nadeln; -*Chloroaurat II*,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot HAuCl_4$ ;

aus I bei W.-Zusatz, kleine Kryställchen; — *Verb.* mit  $FeCl_3$ ; I.  $4 C_{32}H_{38}N_4 \cdot 3 FeCl_3$ , violette Prismen; II.  $2 C_{32}H_{38}N_4 \cdot FeCl_3$ , violette Nadelchen; mit  $SnCl_2$ ,  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 2 SnCl_2$ , aus Chlf.- $CH_2OH$  kleine quadrat. Krystalle; mit  $SnCl_4$ ,  $2 C_{32}H_{38}N_4 \cdot 5 SnCl_4$ , hellrote Nadelchen; mit  $HgCl_2$ , I.  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 2 HgCl_2$ , aus Porphyrin-Chlf. u.  $HgCl_2$ -Ä., II.  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 2 H_2HgCl_4$ , aus konz.  $CH_3OH$ -HCl-Lsg., rote Nadeln; mit  $H_3[Fe(CN)_6]$ , I.  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 4 H_3[Fe(CN)_6]$ , rote Krystalle; II.  $C_{32}H_{38}N_4 \cdot 13 H_3[Fe(CN)_6]$ , I. u. II. werden durch W. sofort zerlegt. — *Mesoporphyrinmethylester*: *Verb.* mit *Trinitrobenzol*, Verhältnis 1:1, aus Bzl.-Lg. oder Chlf.- $CH_2OH$  braune Nadeln; *Verb.* mit *Trinitrotoluol*, Verhältnis 1:1; — *Chloroplatinat*,  $C_{30}H_{42}O_4N_4 \cdot H_2PtCl_6$ ; — *Chloroaurat*,  $2 C_{30}H_{42}O_4N_4 \cdot HAuCl_4$ , violette Nadeln; *Verb.* mit  $FeCl_3$ ,  $2 C_{30}H_{42}O_4N_4 \cdot FeCl_3 \cdot 2 HCl$ , schwarze Prismen. — *Mesoporphyrin*: *Verb.* mit  $CrO_3$ ,  $C_{31}H_{38}O_4N_4 \cdot 6 CrO_3 \cdot 6 H_2O \cdot 3 H_2SO_4$  u.  $C_{31}H_{38}O_4N_4 \cdot 2 CrO_3 (H_2O)$ ; — *Chininsalz*, braune Nadeln, F. 160°, Verhältnis 1 Porphyrin: 2 Chinin; — *Chinidinsalz*, aus Aceton dunkelrote Krystallkörner, F. 150°, Verhältnis 1 Porphyrin: 2 Chinidin. — *Verb.* des *Hämatoporphyrindimethyläthers* mit *Chinin*, Verhältnis 1 Porphyrin: 2 Chinin, F. 145—150°. (Liebigs Ann. Chem. 513. 65—93. 28/9. 1934. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

O. Schmitz-Dumont, *Über die Konstitution dimerer Indole*: Polemik gegen ODDO (C. 1934. II. 1304) bzgl. der Konst. *dimerer Indole* u. deren Nitrosoderivv. (C. 1933. II. 1678 ist die ODDOSche Formel für *Diindol* [Formel I, C. 1933. II. 1679] versehentlich falsch wiedergegeben worden, sie ist durch Formel I zu ersetzen). Vf. hält an seinen Konst.-Formeln fest, da die Eigg. u. Rkk. der Diindole u. deren Nitrosoderivv. nicht mit den von ODDO vorgeschlagenen Formeln vereinbar sind. — Die Mononitrosoverb., die nach ODDO C-Nitrosoderivv. sein sollen, sind wohl gegenüber h. A.

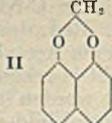
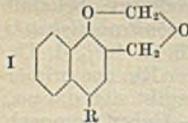


im Gegensatz zu den Dinitrosoverb. ziemlich resistent, aber bereits beim Erwärmen mit Eg. zerfallen sie unter Gasentw. *Mononitrosodi-(7-methylindol)* lieferte, indem sich die Lsg. tief rot färbte, ein Gasgemisch, das 67,5% NO enthält. Das Restgas bestand allem Anschein nach aus  $N_2O$  u. wenig  $N_2$ . Nimmt man an, daß der Ursprung des Restgases die NO-Gruppe ist u. ein Red.-Prod. derselben darstellt, so ergibt sich, daß die NO-Gruppe zu 60% in gasförmige Prodd. übergeführt wird. Nicht ganz die Hälfte des Nitrosamin-N verbleibt also in dem Zers.-Prod. der Nitrosoverb. Beim *Mononitrosodiskatol* erfolgt die Abspaltung der NO-Gruppe fast quantitativ unter Bldg. von NO (82% d. Th.) u.  $N_2$  bzw.  $N_2O$ . 96% des Nitrosamin-N werden in Form dieses Gasgemisches gewonnen. Zum Unterschied vom *Mononitrosodi-(7-methylindol)* nimmt das Rk.-Gemisch im Laufe der Zers. nur eine gelbbraune Färbung an. Diese Befunde sprechen für die Konst.-Formeln des Vf., da bisher keine C-Nitrosoderivv. bekannt sind, die bereits beim Erwärmen in Eg. NO abspalten. Red. des *Mononitrosodiskatols* mit  $Zn + HCl$  in salzsaure Lsg. lieferte *Diskatol*, das als Acetylverb. in 40% d. Th. isoliert werden konnte. Daß das gefundene *Diskatol* nicht in sekundärer Rk. aus primär durch reduktive Spaltung entstandenem *Skatol* gebildet worden ist, ergibt sich daraus, daß *Skatol* unter den Bedingungen der Red. kein *Diskatol* bildet. — Geben demnach die Mononitrosoverb. bei Rkk., die für Nitrosamine charakterist. sind, positive Resultate, so versagen die Rkk., die für C-Nitrosoderivv. charakterist. sind. *Mononitrosodi-(7-methylindol)* gibt mit Anilin keinen Azofarbstoff. Die Eg.-Lsgg. der Mono- u. Dinitrosoverb. dimerer Indole reagieren mit Phenylhydrazin beim Erwärmen wohl unter Gasentw., die aber bei weitem nicht das zu erwartende Gasvol. ergibt (vgl. CLAUSER, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 889. 35 [1902]. 4280) *Mononitrosodiskatol* lieferte nur 55% u. *Mononitrosodi-(7-methylindol)* nur 36% der für 1 C-Nitrosogruppe berechneten Gasmenge. Dabei trat der bei allen C-Nitrosoverb. stets beobachtete Farbumschlag nach Rot nicht ein. Daß überhaupt Gasentw. stattfindet, liegt an dem Zerfall, der beim Erwärmen in Eg. unter Entbindung von  $NO$  erfolgt. In Ggw. des reduzierend wirkenden Phenylhydrazins wird statt  $NO$  hauptsächlich  $N_2$  erhalten, dem unter Umständen auch  $N_2O$  beigemischt sein kann. Bei der Einw. von alkoh. Kali oder Na-Alkoholat auf die Mononitrosoverb. des Diindols u. Di-(7-methylindols) entstehen im Gegensatz zu den analogen Ansätzen mit den Dinitrosoverb. nicht die Isonitrosoderivv. des  $\alpha,\beta$ -Diindolyls bzw. des  $\alpha,\beta$ -Di-(7-methylindolyls), sondern anders-

artige Rk.-Prodd. Auch das bei den Dinitroverb. mit alkoh. KOH immer entstehende  $\alpha,\beta$ -Diindolyl bzw.  $\alpha,\beta$ -Di-(7-methylindolyl) konnte nicht isoliert werden. Im Falle des *Mononitrosodi-(7-methylindols)* konnte eine aus A. u. Acetonitril in gelben Nadelchen krystallisierende Verb., F. 200°, der Zus.  $C_{18}H_{15}N_3$  isoliert werden; offenbar ist die NO-Gruppe eine intramolekulare Kondensationsrk. eingegangen. Da Mononitrosodiindol das analoge Prod. nicht liefert, dürfte die Kondensation mit der 7-Methylgruppe erfolgt sein, wonach sich als mögliche Konst. Formel II ergibt. Neben dieser Verb. entsteht noch ein brauner Stoff, der ein rotes Hydrochlorid bildet u. sich im Gegensatz zu Isonitroso- $\alpha,\beta$ -di-(7-methylindolyl) nicht in Alkalilauge löst. Ein analoges Prod. wurde aus Mononitrosodiindol erhalten neben einem schlecht krystallisierenden u. schwer zu reinigenden Stoff (aus A. ocker gelb, mikrokristallin, F. 228—230°). Beim Arbeiten in Ggw. von Luft entsteht aus Mononitrosodi-(7-methylindol) u. Na-Alkoholat ein bei 236° schm. Prod. (aus A. entweder bernsteingelbe kurzprismat. Krystalle mit gerader Auslöschung oder krystallalkoholhaltige lange Säulen mit schiefer Auslöschung; die letzteren, etwas tiefer farbigen Krystalle verlieren bereits beim Liegen an der Luft den Krystallalkohol). — Daß auch *Acetylindol* als N-Acetylverb. aufgefaßt werden muß, ergibt sich daraus, daß es sich durch Erhitzen mit alkoh. KOH glatt spalten läßt unter Bldg. von Diskatol. — Gegen die Annahme von ODDO, daß  $\alpha$ -Methylindol zur Polymerisation unfähig ist, weil es in salzsaurer Lsg. vollständig in der Indoleninform vorliegt, spricht, daß selbst in Lsgg. von wss.-alkoh. Salzsäure, die überschüssiges  $\alpha$ -Methylindol enthalten, keine Polymerisation eintritt, während *Indol* u. *Skatol* unter diesen Bedingungen zu Triindol bzw. Diskatol polymerisiert werden. ODDOs Vorstellungen bilden also keine geeignete Grundlage, um beim  $\alpha$ -Methylindol die Unfähigkeit zur Dimerisation zu erklären; denn unter den angewendeten Bedingungen müssen neben der Indoleninbase bzw. deren Ammoniumion noch beträchtliche Mengen der freien  $\alpha$ -Methylindolbase vorhanden sein. (Liebigs Ann. Chem. 514. 267—79. 13/12. 1934. Bonn, Univ.)

CORTE.

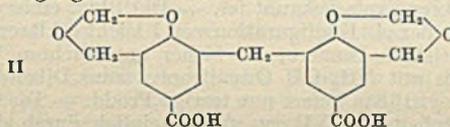
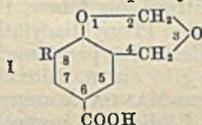
**Concepción Carnero und Fernando Calvet**, *Die Darstellung des  $\alpha,\beta$ -Naphtho-1,3-dioxins und Vergleich mit dem cyclischen Methylenäther des peri-Dioxynaphthalins. Die 1,3-Dioxine*. V. Mitt. (IV. vgl. CALVET u. SEIJO, C. 1934. II. 937.) [ $\alpha,\beta$ -Naphtho]-dioxin-1,3 (I, R = H) erhielten Vf. durch Desaminierung der 6-Aminoverb. (I, R =  $NH_2$ ), die wiederum durch Red. der entsprechenden Nitroverb. zugänglich ist. Diese (I, R =  $NO_2$ ) erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von BORSCHÉ u. BERKHOUT (Liebigs Ann. Chem. 330 [1903]. 82), aber unter Verwendung reinen  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -naphthols als Ausgangsmaterial. Neben I (R =  $NO_2$ ) entsteht bei der Kondensation des Nitronaphthols mit HCHO in ziemlich erheblicher Ausbeute das 4,4'-Dinitro-1,1'-dioxynaphthyl-(2,2')-methan. Durch  $HNO_3$  entsteht aus I, R = H die Ausgangsverb. I, R =  $NO_2$  zurück. Durch Einw. von  $KMnO_4$  in Aceton liefert I, R = H das 4-Ketonaphthodioxin-1,3 (Nadeln, F. 65—70°), das durch verd. Alkalien in HCHO u. 1-Oxy-2-naphthoesäure gespalten wird. 1,8-Dioxynaphthalinmethylenäther (II), der strukturell eine gewisse Verwandtschaft zu den 1,3-Dioxinen aufweist, wurde dargestellt. Durch Einw. von  $Br_2$  entsteht je nach den Bedingungen ein Mono- oder Tribromderiv. Nitrierung führt zu einem Mono- oder Dinitroderiv., die zu den entsprechenden Aminoverbb. reduzierbar sind. Die Dinitroverb. wird durch verd. Alkali leicht zu (sehr wahrscheinlich) 4,5-Dinitro-1,8-dioxynaphthalin aufgespalten.



**Versuchc.** 6-Aminonaphthodioxin-1,3 (I, R =  $NH_2$ ),  $C_{12}H_{11}O_2N$ . Durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Zn-Spänen u. HCl in alkoh. Lsg. Nadeln, F. 107 bis 110°. *Chlorhydrat*, Nadeln, swl. in W., F. etwa 225°. — ( $\alpha,\beta$ -Naphtho)-dioxin-1,3 (I, R = H),  $C_{12}H_{10}O_2$ . Vorige Verb. diazotieren (Diazotierung verläuft langsam, für 5 g sind etwa 3 Stdn. erforderlich; auch nach dieser Zeit ist nicht alles umgesetzt) u. bei  $-5^\circ$  mit K-Stannit behandeln. Mit W.-Dampf abtreiben. Kp.<sub>9</sub> 165—170°. F. 35—37°. *Pikrat*,  $C_{12}H_{10}O_2 \cdot C_6H_3O_2N_3$ . Orange Prismen. F. 133—135°. — *peri-Dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_8O_2$  (II). Durch Einw. von Methylsulfat auf 1,8-Dioxynaphthalin in aceton.-wss.-alkal. Lsg. Mit W.-Dampf übertreiben. Kp.<sub>11</sub> 139°. F. 29 bis 30° (Plättchen). *Pikrat*,  $C_{11}H_8O_2 \cdot C_6H_3O_2N_3$ , F. 135—137°. *Monobrom-1,8-dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_7O_2Br$ . Durch Einw. von  $Br_2$  auf II in wss. Suspension. Prismen (aus A.). F. 70—72°. — *Tribrom-1,8-dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_5O_2Br_3$ . Durch Kochen von II mit  $Br_2$  in  $CCl_4$ -Lsg. Prismen (aus Eg.). F. 212—214° (unter

Zers.). — *Mononitro-1,8-dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_7O_4N$ . Durch Nitrieren von II mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,4). Aus A. gelbe Nadeln, F. 146—148°. Die Red., analog durchgeführt wie bei I,  $R = NO_2$ , liefert *Monoamino-1,8-dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_7O_2N$ , aus A. Nadeln, F. 93—95°. — Mit rauchender  $HNO_3$  in Eg. liefert II den *Dinitro-1,8-dioxynaphthalinmethylenäther*,  $C_{11}H_5O_6N_2$ , gelbe Prismen (aus Eg.), F. 198 bis 200°. Durch Red. erhält man daraus das Chlorhydrat des entsprechenden *Diamins*,  $C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot 2 HCl$ , Nadeln, F. etwa 310° (Zers.). (An. Soc. españ. Fisica Quim. 32. 1157—67. Dez. 1934. Santiago [Spanien], Facultad de Ciencias.) WILLSTAEDT.

De la Natividad Mejuto und Fernando Calvet, *Die Kondensation der p-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd bei niedriger Temperatur. Die Dioxine-1,3*. VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von HCHO mit p-Oxybenzoesäure bei n. Temp. ist von EPSTEIN (J. prakt. Chem. [2] 81 [1901]. 85) untersucht worden; sie liefert Dicarboxyanthen. Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Rk., wenn sie bei  $-15^\circ$  durchgeführt wird. Es reagiert dann zunächst 1 Mol p-Oxybenzoesäure mit 2 Mol HCHO zu *6-Carboxybenzodioxin-1,3* (I,  $R = H$ ). In weiterer Rk.-Folge entstehen dann hieraus *8-Oxymethyl-6-carboxybenzodioxin-1,3* (I,  $R = CH_2OH$ ) u. *Dicarboxybenzodioxinyl-methan* (II). I,  $R = CH_2OH$  ist auch durch Einw. von HCHO auf *2-Oxy-5-carboxybenzylalkohol* (bei Ggw. von konz.  $H_2SO_4$ ) oder durch Einw. von *Chlormethylalkohol* auf p-Oxybenzoesäure zugänglich.



Versuche. *6-Carboxybenzodioxin-1,3* (I,  $R = H$ ),  $C_9H_8O_4$ . Zu einer Lsg. von 10 g p-Oxybenzoesäure in 100 ccm konz.  $H_2SO_4$  unter Schütteln bei  $-15^\circ$  4 g Paraformaldehyd geben. Nach 15 Min. auf 1 kg Eis gießen. Man fügt Kaolin oder Kieselgur zu, um die Filtration möglich zu machen u. extrahiert aus dem Filtrerrückstand I,  $R = H$  mit h. Eg., F.  $> 350^\circ$ . — *8-Oxymethyl-6-carboxybenzodioxin-1,3* (I,  $R = CH_2OH$ ) u. *Di-(carboxybenzodioxinyl)-methan* (II),  $C_{10}H_{10}O_5$  u.  $C_{10}H_{10}O_8$ . Aus 20 g p-Oxybenzoesäure, 200 ccm konz.  $H_2SO_4$  u. 20 g HCHO. Man arbeitet wie oben, läßt aber vor dem Aufgießen auf Eis 25—60 Min. stehen. Mehrmals mit je 300 ccm Eg. auskochen, Filtrate mit Tierkohle entfärben u. einengen, II scheidet sich roh beim Erkalten aus; aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Einengen I,  $R = CH_2OH$ , aus W. mehrmals umkrystallisierte Prismen oder Nadeln, F. 229—230°. Zur Reinigung von II wird es mit Diazomethan in seinen *Dimethylester*,  $C_{21}H_{20}O_8$  (aus A. Nadeln, F. 175 bis 178°) überführt u. das aus diesem durch Verseifen mit methanol. KOH zurück-erhalten u. aus Eg. umkrystallisiert. F.  $> 320^\circ$ . *Diäthylester*,  $C_{23}H_{24}O_8$ , aus dem Ag-Salz u.  $C_2H_5J$ , aus A. Nadeln, F. 138—140°. *Dipropylester*,  $C_{25}H_{28}O_8$ , Darst. analog, aus Ä. Plättchen, F. 109—111°. — II ist auch aus I,  $R = H$  durch Kondensation mit HCHO mittels  $H_2SO_4$  darstellbar. — *8-Oxymethyl-6-carbomethoxybenzodioxin-1,3* (Methylester von I,  $R = CH_2OH$ ),  $C_{11}H_{12}O_5$ . Mittels Diazomethan. Aus A. Prismen, F. 116 bis 118°. Versucht man mittels Methanol u. HCl-Gas zu verestern, so erfolgt neben der Veresterung die Substitution des alkoh. Hydroxyls durch Cl u. es entsteht *8-Chlormethyl-6-carbäthoxybenzodioxin-1,3*,  $C_{11}H_{11}O_4Cl$ . Nadeln, F. 115—118°. Die entsprechende freie Säure, *8-Chlormethyl-6-carboxybenzodioxin-1,3* ( $C_{10}H_9O_4Cl$ , aus Eg. Nadeln, F. 201—203°), wird auch aus p-Oxybenzoesäure u. Chlormethylalkohol bei 0° unter der Einw. von  $ZnCl_2$  erhalten u. liefert durch Kochen mit W. I,  $R = CH_2OH$ . — *8-Acetoxy-methyl-6-carboxybenzodioxin-1,3*,  $C_{12}H_{12}O_6$ . Aus I,  $R = CH_2OH$  mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$ . Prismen (aus A.), F. 192—194°. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton liefert I,  $R = H$  das früher beschriebene *4-Ketobenzodioxin-1,3*, F. 53—54°. — I,  $R = CH_2OH$  liefert bei Verseifung mit NaOH u. nachfolgender Oxydation mit  $KMnO_4$  *Oxytrimesinsäure* (identifiziert auf Grund von F. u. Analyse u. durch Darst. des Trimethylesters u. des Trimethylestermethyldäthers). (An. Soc. españ. Fisica Quim. 32. 1168—81. Dez. 1934.) WILLSTAEDT.

A. H. Blatt, *Die Reaktion zwischen Phenylidibenzoyläthylen und Hydroxylaminhydrochlorid — ein cyclisches Oxynitron*. OLIVERI-MANDALÀ u. CALDERARO (Gazz. chim. ital. 44 II [1914]. 85) erhielten aus cis-Phenylidibenzoyläthylen (I) u.  $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$  ein gelbes Prod. von der Zus. eines Monoxims, das sie wegen seiner sehr geringen Rk.-Fähigkeit als Isoxazolin (II oder III) formulierten. Vf. stellte dagegen bei dieser Verb.



ein Na-Salz von IV; dieses liefert beim Ansäuern erst IV, das sich beim Aufbewahren in VII umwandelt. *Phenylidibenzoyläthylmonoximbenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus IV u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl in Pyridin oder NaOH. Krystalle aus Chlf.-Pac., F. 141°, die Schmelze wird bei 148° klar. — *N-[β-Benzoylstyryl]-benzamid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (VI), aus IV durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>Cl auf die Lsg. in Pyridin oder auf das Na-Salz oder bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf IV oder VII in Ä. Gelbe Prismen aus Eg., F. 162°. Liefert mit sd. alkoh. KOH Desoxybenzoin, Benzoesäure u. Ameisensäure. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2774 bis 2779. 1934. Washington, Howard-Univ.) OSTERTAG.

A. E. Tschitschibabin und E. D. Ossetrowa, *γ-Phenylazo-α,α-diaminopyridin*. Entgegen den Angaben von OSTROMYSSLENSKI (C. 1929. I. 1026) entsteht bei der Einw. von diazotiertem Anilin auf α,α'-Diaminopyridin kein *γ-Phenylazo-α,α-diaminopyridin*. Die Eigg. des letzteren werden an Hand eines synthet. Prod. beschrieben. *γ-Phenylhydrazodipikolinsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 231° (Zers.). *Mol.-Verb. mit A.*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Aus *γ*-Chlordipikolinsäure u. Phenylmrazin neben einem Prod., F. 220° (Zers.). — *γ-Phenylazodipikolinsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 270° (Zers.). *Mol.-Verb. mit Eg.*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>·<sup>1</sup>/<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. *Methylester*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 175°. Daraus mit Hydrazinhydrat das *Dihydratid der γ-Phenylazodipikolinsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub>, F. 228°, aus diesem mit NaN<sub>3</sub> das *Diazid der γ-Phenylazodipikolinsäure*, F. 110°; *Diurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 182°. — *α,α-Diamino-γ-phenylazopyridin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>, F. 170—171°. Aus dem vorigen durch alk. Verseifung neben dem *Monourethan der γ-Phenylazodipikolinsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 143°. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. R.] [7] 1934. 615—22.) BERSIN.

Alvin Singer und S. M. Mc Elvain, *2,6-Dimethylpyridin*. Einleiten von NH<sub>3</sub> in eine Mischung von Acetessigester, 40%ig. wss. CH<sub>2</sub>O-Lsg. u. etwas (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH ergibt in 84—89% Ausbeute *2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridindicarbonsäure-3,5-diäthylester*, der mit wss. HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 58—65% Ausbeute übergeht in *2,6-Dimethylpyridindicarbonsäure-3,5-diäthylester*. Dieser wird mit sd. alkoh. KOH verseift u. aus dem trockenen Di-K-Salz durch Dest. mit CaO *2,6-Dimethylpyridin*, Kp.<sub>743</sub> 142—144°, in 30—36% Ausbeute (berechnet auf Acetessigester) erhalten. (Organ. Syntheses 14. 30—33. 1934.) BEHRLE.

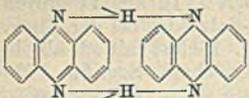
G. A. Kirchhof und W. A. Sassosow, *Chinolin*. Darst. aus einer Mischung aus 188 g wasserfreiem FeSO<sub>4</sub> (1,2 Mol), 1380 g 95%ig. Glycerin (1,5 Mol), 930 g (10 Mol) Anilin u. 12,5 Mol eines aus Nitrobenzol u. Oleum erhaltenen Sulfonierungsproduktes. Ausbeute 60% an anilinfreiem Chinolin. Einzelheiten vgl. Original. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. 40 bis 42.) DEGNER.

I. T. Strukow, *Synthese von 6-Methoxy-8-äthylchinolyketon*. *6-Methoxy-8-cyanochinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, F. 150—151°. Aus 6-Methoxy-8-aminochinolin nach SANDMEYER. Daraus durch Grignardierung *6-Methoxy-8-äthylchinolyketon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 97°. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 3. 13—14.) BERSIN.

C. B. Pollard, J. P. Bain und David E. Adelson, *Piperazinderivate*. III. *Reaktionen mit ungesättigten Estern*. I. (II. vgl. C. 1934. II. 2534.) 1 Mol Piperazin zu 2 Mol Maleinsäureester gegeben, bewirkt sofort Umwandlung in den entsprechenden Fumar-ester. Beim Erhitzen dieses Gemisches entstehen Piperazino-1,4-bisbernsteinsäureester durch Addition von Piperazin an die Doppelbindung des Fumar-esters. — Folgende *Piperazino-1,4-bisbernsteinsäureester* werden beschrieben: *Methyl-*: F. 158,5—159° aus Dioxan. — *Äthyl-*: F. 96—96,5° aus Dioxan. *Isopropyl-*: F. 90—90,5° aus Heptan. *n-Propyl-*: F. 88° aus Hexan. — *n-Butyl-*: F. 48—48,5° aus Hexan. — *Benzyl-*: F. 112 bis 113° aus Methanol. — *Cyclohexyl-*: F. 121° aus Hexan. (J. Amer. chem. Soc. 57. 199—200. Jan. 1935. Gainesville, Florida, Univ.) HEIMHOLD.

George R. Clemo und Henry Mc Ilwain, *Eine neue Phenazinsynthese*. *Die Phenazhydrine*. I. Vff. haben gefunden, daß sich o-Phenylendiamin mit Cyclohexandion-(1,2) bzw. 1-Methylcyclohexandion-(2,3) recht glatt zu *1,2,3,4-Tetrahydrophenazin* bzw. dessen *1-Methylderiv.* kondensiert. Das Verf. dürfte weiter Anwendung fähig sein. Diese Verb. werden durch J in Eg. zu den entsprechenden *Phenazinen* dehydriert; andere Dehydrierungsverf. waren erfolglos oder führten zu andersartigen Prodd. Ein Vers., 1-Methyltetrahydrophenazin mit CrO<sub>3</sub> direkt zu *Phenazin-1-carbonsäure* zu oxydieren, ergab eine Dicarbonsäure, vermutlich infolge Aufspaltung des reduzierten Ringes. Erstere Säure konnte aber leicht durch Oxydation des *1-Methylphenazins* erhalten werden. — Vermischt man konz. Lsgg. der Phenazine u. ihrer Dihydroformen,

so bilden sich die tief gefärbten *Phenazhydrine*, welche den Chinhydronen ähnlich sind. Sie geben hellgelbe Lsgg. in Pae. oder A., offenbar wegen Dissoziation, so daß ihre Mol.-Geww. nicht bestimmbar sind, aber sie krystallisieren aus diesen Lsgg. u. geben die für



die dimolekularen Komplexe geforderten Analysenzahlen. Vff. schlagen für diese Verbb. nebenst. Formel vor (theoret. Erörterung vgl. Original). Die Phenazhydrine aus a) Phenazin u. 1-Methyl-9,10-dihydrophenazin, b) 9,10-Dihydrophenazin u. 1-Methylphenazin sind ident. Offenbar besteht

ein Oxydations-Red.-Gleichgewicht zwischen jedem Phenazin u. seiner Dihydroform mit Bldg. des stabilsten Komplexes. Im obigen Fall ist 1-Methylphenazin-Dihydrophenazin der stabile Zustand, denn durch Dampfdest. wird zunächst nur 1-Methylphenazin aus dem Komplex entfernt; erst nach Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  geht Phenazin über.

Versuche. *1,2,3,4-Tetrahydrophenazin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . 9 g Cyclohexandion-(1,2) (WALLACH, C. 1924. II. 1089), 9,3 g o-Phenylendiamin, 12 g geschm. Na-Acetat u. 30 ccm Eg. 2 Stdn. gekocht, in W. gegossen, mit NaOH alkalisiert u. ausgeäthert. Ausbeute 9 g. Aus Pae. gelbliche Platten, F. 92,5°, in Säuren. — *Phenazin*. Voriges in Eg. mit J 8 Stdn. gekocht, mit W. verd., alkalisiert, mit Dampf dest., Destillat ausgeäthert. Aus A. gelbe Nadeln, F. 171°. — *1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Wie oben mit 1-Methylcyclohexandion-(2,3) (WALLACH, l. c.). Kp.<sub>20</sub> 160 bis 165°, aus Pae. gelbliche Platten, F. 37°. — *1-Methylphenazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , nach Dest. mit überhitztem Dampf aus Pae. citronengelbe Nadeln, F. 108°. — *Phenazin-1-carbonsäure*. Aus vorigem mit  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln, F. 239°, ident. mit der von KÖGL u. POSTOWSKY (C. 1930. II. 748) anders dargestellten Säure. — *Säure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . 1-Methyltetrahydrophenazin in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 Stde. auf 100° erhitzt, mit Soda alkalisiert, Filtrat mit HCl eben angesäuert,  $\text{CuCO}_3$  zugesetzt, braunes Cu-Salz in A. mit  $\text{H}_2\text{S}$  zers. Aus W. Platten, F. 114—117° mit W.-Verlust, durch Sublimieren unter 1 mm wasserfrei, aus Bzl. Platten, F. 187°. — *Phenazhydrin aus 1-Methylphenazin u. 1-Methyldihydrophenazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . 1. Durch Tropfen von 1-Methyltetrahydrophenazin auf platinieren Asbest bei 325° im H-Strom. 2. Aus den Komponenten in möglichst wenig v. Pae. Aus Pae. dunkelviolette Prismen, F. 116°. Oxydiert sich an der Luft zu 1-Methylphenazin. — *Phenazhydrin aus Phenazin u. Dihydrophenazin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Nach dem 2. Verf. Blaue Prismen, F. 209° (Zers.). — *Phenazhydrin aus Phenazin u. 1-Methyldihydrophenazin oder aus 1-Methylphenazin u. Dihydrophenazin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$  oder  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , violette Prismen, F. 157—160°. (J. chem. Soc. London 1934. 1991—93. Dez. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) LINDENBAUM.

Arthur Geoffrey Norman und Samuel Harry Jenkins, *Die Bestimmung von Lignin. I. Fehlerquellen durch Anwesenheit gewisser Kohlehydrate*. Vff. untersuchen die störenden Faktoren bei Best. des Lignins mit 72%<sub>ig</sub>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Xylose u. Fructose geben beim Stehen mit 72%<sub>ig</sub>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen unl. Rückstand, ebenso Rohrzucker, auf Grund des Fructoserestes, u. Polysaccharide, soweit sie Pentosereste enthalten. Arabinose gibt nur geringen Rückstand. Die Abweichungen in der Ligninbest. beruhen auf Anwesenheit solcher Kohlehydrate. In pflanzlichem Material, das in der Hemicellulose Xylose enthält, kann der Fehler weitgehend beseitigt werden durch Vorbehandlung mit verd. Mineralsäuren oder durch Abkürzung der Einw.-Dauer der Säure auf 2 Stdn. Die bisher angegebenen Werte für Lignin sind daher wegen der Anwesenheit von Xylose zu hoch. Vff. geben für eine Reihe von Pflanzen den wahren Ligningeh. an. Der bisher zu hoch gefundene Wert beruht darauf, daß aus Pentosen Furfurol entsteht, das mit Lignin ein unl. Phenol-Furfurol Harz liefert. Furfurol selbst gibt zwar durch Wasserentzug u. Kondensation auch ein unl. Prod., jedoch dürfte zunächst die Phenol-Furfurol Harzbldg. eintreten. (Biochemical J. 28. 2147—59. 1934.) BRED.

Arthur Geoffrey Norman und Samuel Harry Jenkins, *Die Bestimmung von Lignin. II. Fehlerquellen durch Anwesenheit von Proteinen*. Proteine allein geben beim Stehen mit 72%<sub>ig</sub>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keinen Nd., beim Zufügen zu pflanzlichem Material jedoch wächst der Ligningeh. Der Ligninrückstand enthält dann Stickstoff. Diese Abweichung des Ligningeh. ändert sich, wenn das Material vorher einer sauren Hydrolyse unterworfen wird. Werden Xylose u. Protein gleichzeitig mit 72%<sub>ig</sub>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, so entsteht ein Nd., solange nur kleine Mengen Protein zugegen sind, bei steigenden Proteinmengen sinkt die Menge des Nd. bis zum völligen Ausbleiben. Vff. bestimmen die Fehler, die entstehen durch Protein, durch Xylose u. durch Protein + Xylose. Der durch Protein verursachte Fehler beruht wohl auf Bldg. von Verbb. zwischen

Proteinspaltprodd. u. Protein. Dieser Fehler kann nicht behoben werden durch Verkürzung der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure auf 2 Stdn. (Biochemical J. 28. 2160—68. 1934.)

BREDERECK.

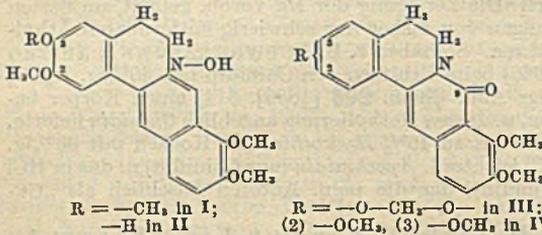
**Heinrich Thron und Wilhelm Dirscherl**, *Eine einfache Methode zur Trennung der Chinaalkaloide von ihren Dihydrobasen*. Auf Grund der Tatsache, daß alle Vinylbasen der Chinaalkaloide mit *Mercuriacetat* reagieren, wobei die entstehenden Verbb. in  $\text{NH}_3$  l., aber in Ä. unl. sind, während alle Äthylbasen nicht damit reagieren u. als freie Basen in  $\text{NH}_3$  unl., einige aber in Ä. ll. sind, wird eine Trennungsmethode angegeben, die zu reinen Vinyl- bzw. Äthylbasen führt. Die Zerlegung der Hg-Verbb. gelingt am besten mit phosphoriger Säure. Beimengungen von bisher nur schwierig entfernbaren Äthylbasen können zu Fehlergebnissen führen. So haben z. B. LUDWICZKAKÓWNA, SUSZKO u. ZWIERZCHOWSKI (C. 1934. I. 3066) beim Erhitzen von Chinidin mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (auch mit HCl nach HESSE, Liebigs Ann. Chem. 205 [1880]. 314) einen Körper bekommen, den sie für *Cupreidin* halten, u. dessen Methylierung angeblich *Chinidin* lieferte. Nun enthält handelsübliches Chinidin bis zu 40% *Hydrochinidin*; Kochen mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert aus ersterem das in HCl leichter l. *Apochinidin* (aus Chinidin) u. das in HCl swl. *Hydrocupreidin* (aus Hydrochinidin), das die poln. Autoren fälschlich als „*Cupreidin*“ angesehen haben.

**Versuche. Trennung der Äthyl- von den Vinylbasen:** 1 g Gemisch (als freie Basen, Sulfat oder Bisulfat) wird in 6 g 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. u. mit 14 g einer 10%ig. Lsg. von *Mercuriacetat* in 5%ig. Eg. 4 Stdn. auf 40—50° erwärmt. Danach werden 10 g  $\text{NH}_3$  ( $d = 0,96$ ) zugesetzt u. 3-mal mit Ä. ausgezogen; dessen Rückstand wird bei 105° getrocknet; die ausgeätherte Lsg. wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, mit 0,5 g phosphoriger Säure versetzt u. kurz gekocht; Abgießen vom Hg,  $\text{NH}_3$ -Zugabe u. Ausäthern liefert reine Vinylbase, die bei 105° getrocknet wird. Bei den in Ä. wl. Alkaloiden (Cinchonin usf.) wird statt der Ä.-Extraktion der Nd. abfiltriert, mit W. gedeckt u. bei 105° getrocknet. Eine Trennung des Gemisches mit  $\text{CuCl}_2$  (COHEN, C. 1933. II. 3703) gelang nicht. — Eine Tabelle im Original orientiert über die bei mehreren Verss. verwendeten u. nach der Trennung wiedergefundenen Alkaloidmengen. — 2 g reines *Chinidin* (F. 172°,  $[\alpha]_D^{23} = +266,7^\circ$  in A.; über Hg-Verb. gereinigt), werden mit 30 g 60%ig. Schwefelsäure 16 Stdn. rückflußerhitzt, mit NaOH/Ä. unverändertes Chinidin entfernt u. das *Apochinidin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{CO}_2$  gefällt; F. 165—175°;  $[\alpha]_D^{13} = +100^\circ$  (in A.). — Wurden 2 g handelsübliches Chinidin (mit 30% Hydrochinidingeh.) ebenso behandelt, so resultierte eine Base, aus deren Lsg. in 10%ig. HCl 0,6 g Nadeln kamen mit F. 285° (Zers.): *saures, salzsaures Hydrocupreidin*; aus der Mutterlauge wurde *saures, salzsaures Apochinidin* gewonnen, das sich offenbar in mehrere Bestandteile zerlegen läßt. F. des neutralen *Hydrocupreidinhydrochlorids*: 229° (unkorr.);  $[\alpha]_D^{17} = +186,7^\circ$  (in W.). —  $[\alpha]_D^{23}$  des *Hydrochinidins* in A. = +227°. (Liebigs Ann. Chem. 515. 252—60. 6/2. 1935. Mannheim-Waldhof, Lab. d. Firmen C. F. BOEHRINGER & SÖHNE G. m. b. H. u. der Verein. Chininfabriken ZIMMER & Co. G. m. b. H.) KRÖHNKE.

**K. Feist, W. Awe und H. Etzrodt**, *Über die Absorptionsspektren der Alkaloide der Kolombowurzel und einiger Derivate des Berberins*. 5. Mitt. über die Alkaloide der Kolombowurzel. (4. vgl. C. 1932. I. 2185.) Es wurden die Absorptionsspektren von *Palmatiniumjodid* (freie Base = I), *Jatrorhiziniumjodid* (freie Base = II), *Berberiniumjodid* (enthält in 2,3-Stellung die Methylendioxy- statt der beiden Methoxylgruppen), *8,9,16,17-Tetrahydrocorydaliniumjodid* u. vom *Jodid* eines neuen Alkaloids aus der Kolombowurzel (C. 1932. I. 2185) aufgenommen. Die Kurven sind einander recht ähnlich u. unterscheiden sich nur durch die Höhe der Maxima, die bei etwa 265 u. 335  $\mu$  liegen. Bei den Alkaloiden der Kolombowurzel u. des *Tetrahydrocorydaliniumjodids* ist noch ein geringes Maximum bei etwa 280  $\mu$  vorhanden, während *Berberiniumjodid* u. seine Homologen an dieser Stelle nur eine geringe Unebenmäßigkeit zeigen. Dem *Jodid* II schließt sich übrigens im Kurvenverlauf das aus dem *Palmatrubin* (C. 1925. II. 1175) dargestellte *11-Oxy-2,3,12-trimethoxy-8,9,16,17-tetrahydroberberiniumjodid* an. Daß sich die Methylendioxygruppe opt. bemerkbar macht, zeigen auch die Kurven der reduzierten Verbb. Beim *16,17-Dihydrodesoxyberberin* ist oberhalb etwa 315  $\mu$  keine Absorption mehr vorhanden; seine Kurve wie die seines *9-Benzyl-, 9-Pseudobenzyl-, 9-o-Tolyhomologen* zeigt ein breites, ausgedehntes Maximum. Die Red.-Verbb. der Kolombowurzelalkaloide zeigen dagegen oberhalb 305  $\mu$  keine Absorption mehr, die Kurven verlaufen spitzer, Maximum bei 280  $\mu$  statt wie bei den Berberinderivv. 290  $\mu$ . — In der Verschiedenheit der Kurven von *9-m-Tolydesoxyberberin* u. seinem *Hydrojodid* kann man eine Bestätigung der früher (C. 1933. I. 1783) geäußerten Ver-

mutung sehen, daß die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 16 u. 17 bei der Salz- bldg. wandern kann. — In den Kurven des *Berberinons-9* (III, R = —O—CH<sub>2</sub>—O—) u. der des *Palmatinons* (IV, R =  $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ ), die einander sehr ähnlich sind, zeigt sich der außerordentliche Einfluß der Ketogruppe, während der der Methylendioxygruppe hier zurücktritt. Über die Darst. des *Berberinons* vgl. Verss.

Versuche. Darst. von *Jatrorrhiziniumjodid* u. *Palmatiniumjodid* aus dem alkoh. Extrakt der Kolombowurzel: die Wurzel wurde mit PAe., Ä., Bzl. u. CHCl<sub>3</sub> erschöpfend



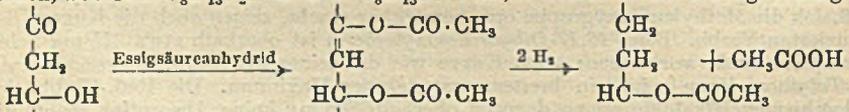
extrahiert, mit A. ausgezogen u. die alkoh. dunkle Lsg. eingedampft. Das in w. W. Gelöste wurde nach Filtrieren mit KJ gefällt, der Nd. in 1 Liter 5%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei 0° suspendiert u. nach 3 Tagen abgeseigt. Suspendieren in 500 ccm 3%ig. KOH bei 0°: *Palmatiniumjodid* blieb zurück; rotbraune Krystallnadeln aus

A., F. (Zers.) 240—242°. Die Filtrate wurden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. der Nd. mit 500 ccm 3%ig. KOH verrührt, wobei noch etwas *Palmatiniumjodid* zurückblieb. Aus dem Filtrat kam mit HCl das *Jatrorrhiziniumjodid*; rote Prismen aus wss. A., F. 210—212° (Zers.). — Red. der quartären Alkaloidsalze zu tertiären Basen: durch Überführen in die Sulfate mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Rückfluß erhitzen mit Eg. u. Zinkamalgam bis zur Farblosigkeit. — 2,3,11,12-Tetramethoxy-16-methyl-8,9,16,17-tetrahydroberberinumacetat = 8,9,16,17-Tetrahydrocorydaliniumacetat, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N·O·COCH<sub>3</sub>, aus *Corydalin* (F. 135°) in 10%ig. Eg. mit 10%ig. Mercuriacetatlg., wobei die Drehung von +1,4° auf 10° abnahm. Das Filtrat vom Mercurioacetat wurde eingeeengt u. mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt; das mit H<sub>2</sub>S vom Hg befreite Filtrat wurde nach dem Einengen mit KJ gefällt: gelbe Nadeln von C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NJ aus A., F. (Zers.) 230°. — 2,3-Methylendioxy-11,12-dimethoxy-9-oxo-16,17-didehydroberbin = *Berberinon-9* = *Oxyberberin*. Saures *Berberinsulfat* wird in W. mit verd. NaOH in Lsg. gebracht. Man gibt BaSO<sub>4</sub> u. 50%ig. NaOH hinzu, wobei das ausfallende *Berberinal* einige Stdn. gut verrührt wird. Eingießen in W. u. Abstumpfen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Kühlung. Absaugen u. Digerieren mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40°, wobei *Desoxyberberin* in Lsg. geht. Der Nd. wird wiederholt mit Eg. ausgekocht; Versetzen des Eg. mit W. u. tropfenweise NaOH. Das ausfallende *Berberinon* bildet aus h. A. grünlich- oder rötlichweiße Nadeln; F. 199°. — 2,3,11,12-Tetramethoxy-9-oxo-16,17-didehydroberbin = *Palmatinon-9*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, wurde ebenso aus *Palmatiniumsulfat* dargestellt; farblose Nadeln, F. 182°. Daraus durch Erhitzen in Eg. mit wenig HCl: 11-Oxy-2,3,12-trimethoxy-16,17-didehydroberbinon-9). (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272. 817—26. Nov. 1934. Göttingen, Univ., Pharmaceut.-chem. Inst.) KRÖHNKE.

G. Barger, T. R. Seshadri, H. E. Watt und T. Yabuta, *Alkaloide aus Senecio*. I. *Retrorsin*. Ein aus *Senecio retrorsus* D. C. erhaltenes Alkaloid erwies sich als ident. mit dem *Retrorsin* von MANSKE (C. 1932. I. 1540). Es wird, wie viele ähnliche Alkaloide der Gattung *Senecio*, zu einer Säure u. einer Base hydrolysiert; hier nach folgender Gleichung:



*Retronecin* enthält weder O—CH<sub>3</sub>, noch N—CH<sub>3</sub>, u. ist sicher eine tertiäre Base. Das N-Atom dürfte 2 Ringen angehören (Pyridin- u. Pyrrolidinring?). Die Base enthält 2 reaktive H-Atome (ZEREWITINOFF) u. gibt mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderiv., das bei der katalyt. Red. eine Acetoxygruppe verliert, während 4 H-Atome aufgenommen werden, wobei aus C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N die Base C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON wird, vielleicht nach den Teilgleichungen:



*Retronecin* ist vielleicht ident. mit *Senecifolin* (WATT, J. chem. Soc. London 95 [1909]. 473), während die Base C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON als Monoxyderiv. einer *Retronecan*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N, genannten Base erscheint, die vielleicht mit dem *Piperolidin* von LÖFFLER u. KAIM

(Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 96) u. dem *Octahydropyrrocolin* von CLEMO u. RAMAGE (C. 1933. I. 1950) übereinstimmt. *Retronecin* müßte dann *Retronecanolon* heißen. — *Retrorsin*, *Retronecin* u. *Diacetylretronecin* nehmen mit  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  ziemlich rasch 4 H-Atome auf, ebenso mit  $\text{Pd}/\text{H}_2$  bei 2 at, jedoch nahm *Retronecin* nur 2 H-Atome langsam auf, u. es entstand dann ein Körper, der mit Spuren von Mineralsäuren in ein Analoges des *Pyrrrolrot* überging. Weiterhin entstand bei der Red. dann das stabile *Retronecanol* ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ ), dessen  $\text{CrO}_3$ -Oxydation einen amphoteren Stoff lieferte, der sich mit A. verestern ließ; der Ester gab ein *Jodmethylat*  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NJ}$ , das sich danach von einer *Säure*  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (*Picolinsäure*?) ableitet. *Retronecsäure* ist eine Dioxydicarbonsäure u. gibt ein *Lacton*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Sie ist mit dem *Retronecin* durch 1 oder 2 Esterbindungen verknüpft. *Retrorsin* reagiert nicht mit Diazomethan; gibt ein *Monophenylcarbamat* u. gibt nach ZEREWITINOFF 2 Moll.  $\text{CH}_4$  ab, deren eines aus der (OH)-Gruppe der sauren Hälfte, u. das andere vielleicht aus der bas. stammt.

Versuche. *Retrorsin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$ , ist ll. in A. u.  $\text{CHCl}_3$ , wenig in W., Aceton u. Essigester, kaum in Ä.; es wird aus Essigester oder 13 Teilen h. Methyläthylketon umkrystallisiert; F. 212°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -17,6^\circ$  (in A.). — *Retrorsinmonophenylcarbamat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus dem Alkaloid u. Phenylisocyanat u. h.  $\text{CHCl}_3$  in 2 Stdn.; prismat. Nadeln, F. 200—202°. — *Retrorsinnitrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}\cdot\text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Prismen aus A.-Ä.; F. 145°; *Jodmethylat*  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{NJ}$ , Prismen aus Methanol, F. 260°, ll. in W., wl. in A. — *Perbromid*  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{NBr}_2\cdot\text{HBr}$ , orangegelbe Prismen aus Methanol; Brom führt wohl einen Teil der Substanz in ein Bromderiv. über, das in der Mutterlauge bleibt. — *Hydrolyse des Retrorsins*: sie gelingt nur langsam mit h. konz. HCl; mit n. NaOH genügen 2 Stdn., danach wird eben kongosauer gemacht, fast zur Trockne verdampft u. gründlich mit Ä. extrahiert; *Retronecsäure* krystallisiert aus dem Ä. — Der Rückstand wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verrieben u. mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Dessen Rückstand bildet aus Aceton dicke, lange Prismen von *Retronecin*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , F. 121—122°,  $[\alpha]_{\text{D}} = +50,2^\circ$  (in A.); ll. in W. u. A., mäßig l. in Aceton u.  $\text{CHCl}_3$ , kaum in Ä. Die stark alkal. wss. Lsg. gibt keinen Nd. mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumwismutjodid. Bei der Zn-Dest. geben die Dämpfe die Pyrrrolk. SCHOTEN-BAUMANN-Rk. gibt ein neutrales, Phenylisocyanat ein bas. Prod.; beide sind l. in Ä. u. krystallisieren nicht. Ketone reagenzien wirkten nicht ein. — Das *Hydrochlorid* bildet Prismen aus A., F. 161°, 162 bis 163°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -16^\circ$  (in A.);  $-13,7^\circ$ . — *Diacetylretronecinpikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{N}_4$ , Prismen aus W., F. 146°. *Methyljodid*  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NJ}$ , F. aus A./Ä. 118—120°. — Red. des *Retronecins* mit Zn/Eg. oder Na + A. gelang nicht;  $\text{Pd}/\text{H}_2$  in 33%ig. Eg. unter 2 at bewirkte Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$ ; die etwas gefärbte Substanz gab dann mit Spuren von Mineralsäure ein unl. rotes Harz; mit  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  wurden rasch 2 Moll.  $\text{H}_2$  aufgenommen; danach fiel Pikrinsäure das *Pikrat des Retronecanols*, F. 208° (s. unten). — *Retrorsin* nahm in verd. Eg. oder A. mit  $\text{Pd}/\text{H}_2$  oder  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  leicht 2 Moll.  $\text{H}_2$  auf; das Red.-Prod. ist ll. in  $\text{CHCl}_3$ , Ä. fällt ein amorphes Pulver; sll. in W., reagiert nicht mit Diazomethan, auch eine Carboxylgruppe ließ sich nicht nachweisen; *Pikrat u. Jodmethylat* waren nicht rein zu erhalten. Hydrolyse führte zu *Retronecsäure* u. einer neuen, mit W.-Dampf flüchtigen Base, *Retronecanol*; *Pikrat*  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$ ; Prismen aus W. u. A. aus A., F. 208°. — Red. des *Diacetylretronecins* gelingt leicht mit  $\text{Pd}/\text{H}_2$ : mit Pikrinsäure erhält man das *Acetylretronecanolpikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ , lange Prismen aus 95%ig. A., F. 176°; es wurde aus erhalten aus dem Prod. der Acetylierung des *Retronecanols*. Die Base krystallisierte nicht, Kp.<sub>12</sub> 107°; *Jodmethylat*  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NJ}$ , dicke Prismen aus A., F. 207—208°. — Oxydation des *Retronecanols* gelang in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der 5 Äquivalenten Sauerstoff entsprechenden Menge  $\text{CrO}_3$  in 4 Stdn. Nach Fällen mit Baryt usw. u. Einengen, Aufnehmen des Rückstandes mit A. u. Verestern mit A./HCl, Destillieren bei Kp.<sub>10</sub> 140° wurde aus Aceton ein *Methyljodid*  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NJ}$  erhalten; rhomb. Tafeln aus A., F. 292—295°. — *Retronecsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , schmale Prismen aus wenig W. oder Essigester, F. 177°;  $[\alpha]_{\text{D}} = -11,36^\circ$  (in A.), wird von ammoniakal. Silbernitrat nicht oxydiert, katalyt. nicht reduziert, entfärbt nicht Bromwasser. Das *Silbernitrat* krystallisiert aus W. in Nadeln; *Methylester*, ölig, Kp. um 200° im Hochvakuum. H. konz. HBr greift nicht an. Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 120—130° wird Ameisensäure abgegeben; nach Beseitigung der Oxalsäure wurde das Ca.-Salz einer *Säure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  erhalten; diese bildet Tafeln vom F. 181—183° u. ist zweifellos ident. mit der *Lactonsäure* von MANSKE, F. 186° (korr.). (J. chem. Soc. London 1935. 11—15. Jan. Edinburgh, Univ.)

G. R. Clemo und R. Raper, *Die Alkaloide aus Ulex europaeus*. I. Die jungen Schößlinge von *Ulex europaeus* (Stechginster) enthalten von Mai ab bis zum Juli ein

Alkaloid, das sich als *Agayrin* erwies; in einem Falle wurde noch wenig von einer Base  $C_{15}H_{20}O_5N_2$  erhalten.

Versuche. Die Schößlinge wurden mit 10<sup>0</sup>/<sub>g</sub>. HCl extrahiert, die Lsg. mit NaOH alkal. gemacht u. mit  $CHCl_3$  ausgezogen. Mit alkoh. Pikrinsäure kamen aus dessen Rückstand Prismen, F. aus A. 242° (1,4 g aus 7,5 kg). Freie Base  $C_{15}H_{20}ON_2$  daraus: gelber Firnis, Kp., 195—200°,  $[\alpha]_D^{20} = -148,5^{\circ}$  (in  $CHCl_3$ ); gibt Rotfärbung mit  $FeCl_3$ , die mit  $H_2O_2$  verschwindet, einen braunen amorphen Nd. mit  $KJ_3$ , einen gelben mit S u.  $H_2S$  in Ä. — Pikrat  $C_{21}H_{23}O_6N_6$  daraus: lange Prismen aus A., F. 242°; *Pikrolonat*  $C_{25}H_{28}O_6N_6$ , bräunlichrote Rosetten aus A., F. 254° (Zers.); *platinchlorwasserstoffsaures Salz*  $C_{15}H_{20}ON_2, H_2PtCl_6, 2H_2O$ , orangefarbene Prismen aus HCl; *Jodmethylat*  $C_{16}H_{23}ON_2J$  (im Original fälschlich  $C_{15}H_{23}ON_2J$ ); schiefe, farblose Tafeln aus Methanol, Zers. bei 264°. — Der Misch.-F. von *Agayrinpikrat* mit dem obigen Pikrat, das auch dieselben Krystalle bildet, liegt bei 242°; *Cytilisepikrat* zers. sich dagegen bei 270°. — In einem Fall wurde die alkal. Lsg. nach der  $CHCl_3$ -Extraktion angesäuert, eingengt, mit  $K_2CO_3$  alkal. gemacht u. ausgeäthert. Hierbei blieb wenig  $C_{15}H_{20}O_5N_2$ , glänzende Tafeln aus Lg., F. 170°. (J. chem. Soc. London 1935. 10—11. Jan. Newcastle-on-Tyne, Univ. Durham.)

KRÖHNKE.

C. F. Shu, *Das Alkaloid der Samen von Leonurus Sibiricus, L. (I-Mao-Tsao)*. Aus dem mit sd. 90<sup>0</sup>/<sub>g</sub>. A. erhaltenen Extrakt der in China als I-Mao-Tsao bekannten Samen von *Leonurus Sibiricus L.* wurden 0,243% Gewichts-% der Samen erhalten an dem Alkaloid *Leonurinin* (zum Unterschied von *Leonurin* von KUBOTA u. NAKASHIMA, *Folia Pharmacologica Japonica* 11. II [1930]. 10),  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , Nadeln oder Prismen (aus Isoamylalkohol), F. 262—263°, Zers., unl. in W., A., konz. HCl, l. in konz.  $H_2SO_4$  u. angesäuertem h. W. (J. Chin. chem. Soc. 2. 337—39. Dez. 1934. National Res. Inst. of Chem.)

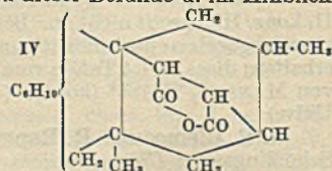
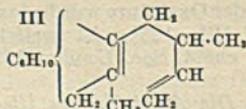
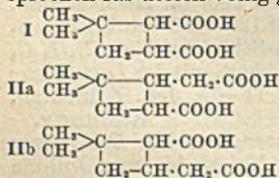
BEHRLE.

A. P. Orechow, M. Rabinowitsch und R. Konowalowa, *Untersuchung der Alkaloide des Krautes Sophora pachycarpa*. I. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimikofarmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 3. 5—8. — C. 1933. I. 3945.) BERS.

A. P. Orechow, S. S. Norkina und J. L. Gurewitsch, *Untersuchung der Alkaloide von Thermopsis lanceolata*. II. Mitt. über die Alkaloide von *Sophora*. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimikofarmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 3. 9—13. — C. 1933. I. 3945.)

BERSIN.

L. Ruzicka und W. Zimmermann, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 92. Zur Kenntnis der *Caryophyllensäure* und der *Norcaryophyllensäure*. Über das Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid an *Caryophyllen*. (91. vgl. C. 1934. II. 3626.) Bei der fraktionierten Dest. der Dimethylester der sauren Abbauprodukt des *Caryophyllens*, die wieder durch Oxidation der sauren Spaltprodukt des Ozonids mit Salpetersäure bereitet waren, wurden aus den bei 12 mm von 107—108° u. von 119—119,5° sd. Fraktionen nach dem Verseifen u. Umkrystallisieren die beiden homologen Dicarbonsäuren: die *Norcaryophyllensäure*,  $C_8H_{12}O_4$ , u. die *Caryophyllensäure*,  $C_9H_{14}O_4$ , in analysenreinem Zustand erhalten. Die physikal. Daten der Dimethylester der beiden Säuren sind denen der Dimethylester der *cis-Norpinsäure* u. *Pinsäure* sehr ähnlich, jedoch ist wegen der beträchtlich niedrigeren opt. Drehungswerte der bisher bekannten opt.-akt. *trans-Norpinsäure* u. der *Pinsäure* ein direkter Vergleich dieser Isomeren nicht möglich. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der bisher mit der *Norcaryophyllensäure* u. *Caryophyllensäure* durchgeführten Abbauprodukt u. der noch unbewiesenen Arbeitshypothese, daß die *Norcaryophyllensäure* ein niederes Homologes der *Caryophyllensäure* darstellt, werden für die beiden Säuren die Formeln I bzw. II a oder II b in Betracht gezogen. 70% „des *Caryophyllens*“, das bekanntlich ein Gemisch von KW-stoffen vorstellt, kondensieren mit Maleinsäureanhydrid, wobei die 50% KW-stoff entsprechende Menge ein einheitliches Prod. vom F. 98° darstellt. Alle Eig. des Additionsproduktes sowie der daraus darstellbaren Dicarbonsäure u. deren Dimethyl- u. Diäthylester sprechen für dessen völlig gesätt. Charakter. Auf Grund dieser Befunde u. im Hinblick

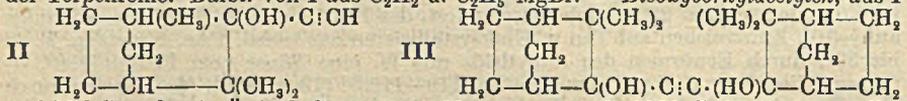


auf die wichtigsten Abbauprod. des *Caryophyllens* stellen Vff. unter gewissen Vorbehalten die Formel III für den wesentlichen Bestandteil dieses KW-stoffgemisches auf u. für das Maleinsäureanhydridadditionsprod. die Formel IV. Der Formeltypus III gestattet es, verschiedene am *Caryophyllen* beobachtete Umsetzungen zu erklären u. auch ein Schema für diese Verb. aufzustellen. Jedoch sollen alle von den Vff. vorgeschlagenen Formeln nur als Arbeitshypothesen gewertet werden.

Versuche. Die Oxydation der sauren Spaliprodd. des *Caryophyllenozonids* mit  $\text{HNO}_3$  erfolgt nach einer früher (C. 1931. I. 3004) gegebenen Vorschrift, die für die Verarbeitung größerer Mengen etwas abgeändert wurde. Die im W. wl. Oxydationsprod. wurden mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verestert u. das Estergemisch fraktioniert dest. *Norcaryophyllensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus dem bei 107—108° (12 mm) sd. Methyl ester (Fraktion I) durch Verseifen mit alkoh. Kali, nach Umkrystallisation aus Bzl.-PAc. u. Bzl., F. 123,5—124,5°,  $[\alpha]_D = +118^\circ$  (in 2% ig. Chlf.-Lsg.); *Dimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , durch Veresterung der Säure mit Diazomethan,  $\text{Kp}_{12} 107^\circ$ ,  $\alpha_D = +47,91^\circ$ ,  $d_{20}^{24} = 1,0506$ ,  $n_D^{22} = 1,4393$ ; *Anhydrid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ , durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid im Einschlußrohr auf 220°, nach Vakuumdest. des Rk.-Gemisches, längerem Abkühlen auf —10°, Aufstreichen auf Ton u. Umkrystallisieren aus tefsd. PAc. Krystalle, F. 38 bis 39°; durch Erwärmen des Anhydrids mit W. eine Säure vom F. 149—150°. — *Caryophyllensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus dem bei 119—119,5° (12 mm) sd. Methyl ester durch Verseifen mit alkoh. Kali, durch Umkrystallisation aus viel Hexan verfilzte Nadelchen, F. 81—82°,  $[\alpha]_D = +28,2^\circ$  (in etwa 6% ig. Bzl.-Lsg.); *Dimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , durch Veresterung der Säure mit Diazomethan,  $\text{Kp}_{12} 119—119,5^\circ$ ,  $\alpha_D = +47,9^\circ$ ,  $d_{20}^{24} = 1,041$ ,  $n_D^{22} = 1,4439$ . — *Dibromnorcaryophyllensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$ : *Norcaryophyllensäure* wird mit Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt u. dieses durch 60-std. Erhitzen mit Brom im Einschlußrohr auf 100° bromiert. Nach dem Zerlegen des Säurechlorids mit Ameisensäure wird die rohe Säure nacheinander aus Gemischen von Chlf.- $\text{CCl}_4$  u. Aceton- $\text{CCl}_4$  umkrystallisiert, F. 202° (vielleicht noch nicht ganz rein). — *Dehydro-norcaryophyllensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ , durch Kochen des in der Mutterlauge der Dibromsäure verbliebenen nicht krystallisierenden Gemisches mit Natriumhydroxyd, nach Umkrystallisation aus Ä.-PAc. F. 194°, addiert Brom u. liefert bei der Chromsäureoxydation in Eg. eine Säure vom F. 144° (nach Umkrystallisation aus Ä.), die mit asymm. Dimethylbernsteinsäure keine F.-Depression ergab. — *Tetraphenylglykol* aus *Norcaryophyllensäure*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , durch Umsetzung des Dimethylesters mit Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD, nach Umkrystallisation aus Ä.-Hexan F. bei etwa 194°, liefert bei der Chromsäureoxydation in Eg. neben Benzophenon geringe Mengen einer bei 143° schm. Säure, die mit Dimethylbernsteinsäure keine F.-Depression zeigte. — *Dibromcaryophyllensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ , wird gewonnen entsprechend der Dibromnorcaryophyllensäure (Caryophyllensäurechlorid  $\text{Kp}_{0,2} 86—88^\circ$ ) u. schm. nach Umkrystallisieren aus Bzl.-Hexan oder Chlf.- $\text{CCl}_4$  bei 198°; bei der Oxydation des bromfreien Umsetzungsprod., das durch Erwärmen der Dibromsäure mit Kalilauge bereitet war, mit konz.  $\text{HNO}_3$  wurde etwas asymm. Dimethylbernsteinsäure erhalten. — *Monobromcaryophyllensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}$ , analog der Darst. der Dibromsäure, wird durch Umkrystallisation aus Chlf. oder Bzl. mit Zusätzen von Hexan gereinigt, F. 167° (noch nicht ganz rein); daraus durch Umsetzung mit Bariumhydroxyd die *Monooxycaryophyllensäure*, die als *Dimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , durch fraktionierte Dest. aus dem Rohprod. abgetrennt wurde; liefert bei der  $\text{HNO}_3$ -Oxydation geringe Mengen asymm. Dimethylbernsteinsäure. — *Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Caryophyllen*. Caryophyllen u. Maleinsäureanhydrid wurden in Bzl. 24 Stdn. gekocht. Nach Waschen der Bzl.-Lsg. mit W., Abdest. des Bzl. u. Abkühlen auf —15° Nadelchen; durch Vakuumdest. der Mutterlauge neben unverändertem Caryophyllen ( $\text{Kp}_{13} 120—121^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -6,5^\circ$ ) eine weitere Portion Krystallisat; die Rohkrystallisate schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus PAc. bei 98°, Zus. des Additionsprod.  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Daraus durch Kochen mit 10% ig. NaOH u. mehrmaliges Umkrystallisieren der mit HCl erhaltenen Fällung aus Bzl. die bei 208° schm. *Dicarbonsäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ; *Dimethylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , durch Kochen des Silbersalzes der Dicarbonsäure mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , F. 156°,  $d_{20}^{16} = 1,027$ ,  $d_{18}^{17} = 1,013$ ,  $n_D^{163} = 1,4660$ ,  $n_D^{175} = 1,4621$ ; *Diäthylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , Bereitung wie beim Dimethylester, nach Umkrystallisieren aus A. F. 113°,  $d_{13}^{14} = 1,040$ ,  $d_{15}^{14} = 1,038$ ,  $n_D^{117} = 1,4754$ ,  $n_D^{120} = 1,4742$ . (Helv. chim. Acta 18. 219—30. 1/2. 1935. Zürich, Organ.-chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule.) HILDEBRANDT.

R. Dulou, *Einwirkung des Acetylens und der Dimagnesiumverbindung des Acetylens auf die Terpenketone*. Durch Einw. von Acetylen auf die Na-Verbb. von Ketonen mit

— $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — erhält man nach bekannten Methoden tert. Äthynylcarbinole. Einige Ketone lassen sich auch durch Einw. von  $\text{BrMg} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{MgBr}$  in Äthynylcarbinole überführen. *Äthynylcamphanol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , durch Behandlung von Campher mit  $\text{NaNH}_2$  in Ä. u. Einleiten von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in die äth. Suspension der Na-Verb. Isolierung des Carbinols durch Behandlung des Rk.-Prod. mit W. u. mit ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$  u. Erwärmen der Ag-Verb. mit 5%ig.  $\text{HCl}$ . Krystalle, F.  $85^\circ$ .  $\text{AgC}_{12}\text{H}_{17}\text{O}$ . *Äthynlynopinol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus Nopinon-Na u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Ä. Kp.<sub>20</sub>  $109-112^\circ$ , D.<sup>18</sup>  $0,996$ ,  $n_D^{18} = 1,4952$ .  $\text{AgC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}$ . *Äthynylpinocamphol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus Pinocamphon-Na u.  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Kp.<sub>20</sub>  $122^\circ$ ,  $n_D^{19,5} = 1,4880$ , D.<sup>20</sup>  $1,020$ .  $\text{AgC}_{12}\text{H}_{17}\text{O}$ . — Die Rkk. der Ketone mit R·MgX-Verbb. werden sehr oft durch die Enolisierung der Ketone u. durch Red. derselben zu sekundären Alkoholen gestört; der Umfang dieser Rkk. ist stark von der Natur der angewandten R·MgX-Verbb. abhängig. Da  $\text{BrMg} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{MgBr}$  (I) keine Red. bewirken kann u. die daraus hergestellten, z. B. von DUPONT (Ann. Chim. [8] 30 [1912]. 512) beschriebenen Carbinole gut kristallisieren, untersucht Vf. die Umsetzung von I mit einigen Ketonen der Terpenreihe. Darst. von I aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ . — *Bisozymbornylacetylen*, aus I



u. 2 Mol Campher in Ä. (vgl. SALKIND u. MOCHNATSCH, C. 1931. I. 3112). Krystalle, F.  $202-203^\circ$  (MAQUENNESCHER Block). Die geringe Ausbeute (36%) ist teils auf die Enolisierung des Camphers durch I, teils auf die geringe Geschwindigkeit der Umsetzung zurückzuführen. Campher wird durch I in Ä. bei gewöhnlicher Temp. zu 27,9% enolisiert. — Fenchon liefert mit I bei gewöhnlicher Temp. *Oxyfenchylacetylen*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (I), F.  $16-18^\circ$ , bei 35-std. Erhitzen auf dem Wasserbad *Bisozyfenchylacetylen*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$  in 2 Formen: *höhereschm. Form*, Krystalle aus Methanol, F.  $104^\circ$ ; *niedrigereschm. Form*, Krystalle aus  $\text{CCl}_4$ , F.  $70^\circ$ . — *Bisozycamphenylacetylen*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (III), aus I u. Camphenilon. *Höhereschm. Form*, Krystalle, F.  $127-128^\circ$  (MAQUENNESCHER Block). *Niedrigereschm. Form*, Krystalle aus  $\text{CCl}_4$ , F.  $113-114^\circ$ . Liefert mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton Camphenilon. (Bull. Inst. Pin [2] 1934. 164-65. 178-82. 197-204.) OSTERTAG.

**J. Böeseken**, Über die Konfiguration der Derivate des Camphans und des Isocamphans etc. Der Einfluß von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  auf die elektr. Leitfähigkeit der eis-Borneol-carbonsäure (C. 1934. I. 3712) ist eine starke Stütze für die BREDTSCHE Raumformel des Camphers (I). In diesem Modell ist die Entfernung zwischen den C-Atomen 1 u. 6 geringer als 2,51 Å; hieraus ergeben sich charakterist. Eigg. der analog Campher aufgebauten Systeme. Die geringe Entfernung u. starke gegenseitige Beeinflussung der Atome 2 u. 6 erklärt u. a. die hohe Beständigkeit des Camphers gegen racemisierende Einflüsse. Der Vers., die

mehr einem tertiären als einem sekundären Alkohol gleichenden Eigg. des Isoborneols auf Grund der Formel I zu erklären, steht im Widerspruch mit neueren Unters., namentlich von VAVON (C. 1926. II. 1413). Dagegen lassen sich die Umlagerungen des Camphersystems mit Formel I leicht erklären, z. B. die Umwandlung von Bornylchlorid in Camphen u. Tricyclen, von Camphenhydratacetat in Bornyl- u. Isobornylacetat, von l-Bornylchlorid in akt. Phenylisobornylamin, von d-Camphen in l-Camphen u. von Campherhydraxon u. Diazocampher in Tricyclen. In analoger Weise ergeben sich Zusammenhänge zwischen l-Fenchylalkohol u. den verschiedenen Fenchenen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 101-06. 15/1. 1935.) OG.

**Cecil James Watson**, Über in der Natur vorkommende Porphyrine. I. Die Isolierung von Koproporphyrin I aus Harn im Falle einer Lebercirrhose, verursacht durch Cinchophen. — Die Identifizierung wurde mittels des Absorptionsspektrums u. des Misch-F. des Methylesters durchgeführt. (Vgl. H. FISCHER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 96 [1916]. 148.) (J. clin. Invest. 14. 106-09. Jan. 1935. Minneapolis, Univ. of Minnesota Hospital.) SIEDEL.

**Cecil James Watson**, Über in der Natur vorkommende Porphyrine. II. Die Isolierung eines bisher noch nicht beschriebenen Porphyrins und einer erhöhten Menge an Koproporphyrin I aus den Faeces im Falle einer familiären hämolytischen Gelbsucht. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Fälle u. die Methode der Aufarbeitung beschrieben. Das neue Porphyrin kristallisiert in Form seines Methylesters in gut ausgebildeten gekrümmten Prismen vom F.  $202-203^\circ$ . Die  $\text{HCl}$ -Zahl wurde zu 0,8 gefunden; als Absorptionsspektrum in Ä.-Eg. wird angegeben: I. 630,1-621,9; II. 597,2; III. 582,8

bis 566,7; VI. 536,4—525,0; V. 506,6—486,4; R. d. I.: V, IV, III, I, II. — Nach H. FISCHER entsprechen diese Daten einer Mischung von *Protoporphyrin* u. *Hämatoporphyrin*. — Das neue Porphyrin läßt sich bromieren, das Rk.-Prod. zeigt das Spektrum des *Dibromdeuteroporphyrins III*, während das ursprüngliche Porphyrin sich spektroskop. von *Deuteroporphyrin* unterscheidet. (J. clin. Invest. 14. 110—15. Jan. 1935. Minneapolis, Univ. of Minnesota Hospital.)

SIEDEL.

**Cecil James Watson**, *Über in der Natur vorkommende Porphyrine. III. Die Isolierung von Koproporphyrin I aus den Faeces bei Füllen von perniziöser Anämie.* (II. vgl. vorst. Ref.) (J. clin. Invest. 14. 116—18. Jan. 1935. Minneapolis, Univ. of Minnesota Hospital.)

SIEDEL.

**A. Stern und H. Wenderlein**, *Über die Lichtabsorption der Porphyrine. I.* Es wurden die Absorptionsspektren einer größeren Reihe von *Porphyrienen* in Dioxanlsg. u. in 3-n. wss. Salzsäure untersucht. — Die Methodik der Messungen, die mit einem Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS vorgenommen wurden, wird beschrieben. Der Einfluß, den die verschiedenen Substituenten des Porphingerüsts auf die Lage der Bandenmaxima u. -minima ausüben, wird diskutiert. Bei einigen isomeren Porphyrinen konnten deutliche Unterschiede in den molaren Extinktionskoeff. in Dioxanlsg. wie in Salzsäure festgestellt werden. — Weiter wurde nachgewiesen, daß *Pseudoverdoporphyrindimethylester* nicht mit *Rhodoporphyrindimethylester* isomer ist. (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 337—50. Nov. 1934. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

**Willy Herold**, *Bemerkung zur Arbeit A. Stern und H. Wenderlein: Über die Lichtabsorption der Porphyrine.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet gegen die Verwendung von *Dioxan* als „dipolfreies“ Lösungsm. ein, daß auch bei einem in dielekt. Unters. sich ergebenden Gesamtmoment 0 nichts über das Fehlen starker Dipolfelder besagt ist. „Solvensmoleküle mit dem Gesamtmoment 0 entfalten um so größere zwischenmolekulare Dipolkräfte, je größer die einzelnen Bindungsmomente sind u. je kleiner das Verhältnis aus zwischenmolekularem Abstand der einzelnen Moleküle u. innermolekularer Entfernung der einander kompensierenden Teilmomente ist.“ Nach noch unveröffentlichten Vers. zeigen die Absorptionskurven in *Dioxan* als Solvens eine ähnliche Veränderung wie die mit Ä. als Solvens gemessenen. — Weiter hält Vf. die vergleichsweise Benutzung von polaren u. nichtpolaren Solventien für geeignet zur Erkennung feiner Unterschiede im Molekülbau u. der die Absorption bedingenden Gruppen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 463—64. Dez. 1934. Tönshede, Holstein.)

SIEDEL.

**A. Stern und H. Wenderlein**, *Zur Bemerkung von W. Herold zu unserer Arbeit: Über die Lichtabsorption der Porphyrine.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen die Behauptung, daß sie *Dioxan* als dipollos betrachten, zurück. Sie führen an, daß es sich zunächst nur um Vergleichsunters. mit Lösungsmm. verschiedenen Dipolmoments handelt. Bei der geringen Auswahl an Lösungsmm. hat sich nach Vff. *Dioxan* am geeignetsten erwiesen, da es zunächst als dipolmomentfrei anzusehen ist. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 465. Dez. 1934. München, Techn. Hochschule.)

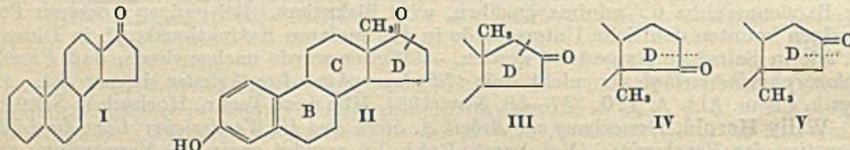
SIEDEL.

**L. Ruzicka, M. W. Goldberg und H. Wirz**, *Sexualhormone. III. Zur Konstitutionsaufklärung des Androsterons.* (II. vgl. C. 1934. II. 2696.) Die Arbeit enthält eine ausführliche Entgegnung auf die in der Literatur erschienenen Bemerkungen verschiedener Autoren zu der im vergangenen Jahre von den Vff. mitgeteilten (l. c.) synthet. Bereitung des männlichen Sexualhormons *Androsteron*. Bzgl. der von COOK (C. 1935. I. 413) gegen die von den Vff. für das *Androsteron*, sowie seine 3 Stereoisomeren vorgeschlagenen ster. Formeln wird unter anderem gesagt, daß diese durch die daruntergesetzten Präfixe deutlich abgegrenzt seien, u. daß über den relativen ster. Bau der einzelnen C-Atome der benachbarten Ringverknüpfungsstellen nichts ausgesagt werden sollte. Ebenso wenig sollte mit dem Hinweis, daß die Bldg. des *Androsterons* in der Natur vielleicht in einer der künstlichen Darst. analogen Rk.-Folge vor sich geht, die wirkliche Reihenfolge der in der Natur verlaufenden Umsetzungen festgelegt werden. Bei den gegen BUTENANDT u. Mitarbeiter gerichteten Ausführungen geht es hauptsächlich um die Feststellung von Prioritäten. Der von BUTENANDT u. DANNENBAUM (C. 1935. I. 718) gemachten Beobachtung, daß ein aus Männerharn isoliertes *Chlorketon*, das in *Androsteron* überführbar ist, mit Essigsäureanhydrid u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein charakterist. Farbenspiel gibt (LIEBERMANNsche Rk.), messen Vff. bzgl. des Sterin-

\*) Vgl. S. 2389ff.

\*\*) Vgl. S. 2388, 2393ff.

charakters dieser Verb. keine Beweiskraft zu, da der diagnost. Wert der LIEBERMANNschen Farbenrk. zweifelhaft ist (vgl. RICHTER-ANSCHÜTZ, Organ. Chemie II. 1, S. 535 [1935], u. Zusammenstellung von LIEBERMANNschen Farbenrkk. im Vers.-Teil, aus denen hervorgeht, daß weder der Eintritt einer Farbenrk., noch das Farbenspiel etwas Genaueres über das Kohlenstoffgerüst aussagt). Bei der Chromsäureoxydation von *Cholestan* konnten Vf. neben dem bereits von WINDAUS u. RESAU (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 1246) bei dieser Operation nachgewiesenen *Methylisohexylketon* auch das zweite Spaltstück, das *Atiocalchololanon-(17)* (I), das in seinen Eigg. mit denen des von BUTENANDT u. DANNENBAUM (l. c.) beschriebenen *Androstanon*,  $C_{18}H_{30}O$ , übereinstimmt. In der von BUTENANDT u. TSCHERNING (C. 1935. I. 718) aufgestellten Behauptung, daß das dem *Androsteron* offenbar nahe verwandte *Follikelhormon*,  $C_{18}H_{22}O_2$ , durch die einwandfrei gesicherte Formel II wiederzugeben sei (BUTENANDT, WEIDLICH u. THOMPSON, C. 1933. I. 3729) wird bemerkt, daß zurzeit, abgesehen von den 16 denkbaren stereoisomeren Formen des Kohlenstoffgerüsts II, noch 4 verschiedene Strukturformeln für das *Follikelhormon* möglich sind (II, III, IV u. V).



**Versuche.** Die Liebermannsche Farbenrk. bei einigen polycycl. Di- und Tri-*terpen-* sowie *Sterinderiv.* Es wurden jeweils etwa 10 mg Substanz in 1 ccm Chlf. gel. u. einige Tropfen Essigsäureanhydrid u. 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  zugefügt. Das entstehende Farbenspiel ist durch Angabe der nacheinander eintretenden Farbtöne beschrieben. Das Farbenspiel ist von der Konz. weitgehend abhängig. *Diterpensäuren.* Dextropimarsäure (rotviolett, bräunlich); Dihydrodextropimarsäure (orange, braungelb); Tetrahydrodextropimarsäure (ganz schwach gelbrosa); Agathendisäure (gelb); Isoagathendisäure (gelb). *Triterpenalkohole u. deren Acetate.* Amyrin (tiefrotviolett); Lupeol (gelbrot, blutrot); Dihydrolupeol (karminrot, violett). Betulin (rosa, violettrot); Dihydrobetulin (violettrot, stark violett). Betulindiacetat (gelbrosa, braunrot); Dihydrobetulindiacetat (schwach blaurosa, hell rotviolett). Dihydro-, hederabetulin“-diacetat (farblos). *Triterpenoxysäuren.* Oleanolsäure (rotviolett, blau, grün). Ursolsäure (rotviolett, blau, grün). Gypsoagenin (rotviolett, bräunlich). Caryocarsapogenin (rotviolett, bräunlich). Hederagenin (karminrot, gelbrosa, braun). *Sterinderiv.* Cholestan (farblos). epi-Dihydrocholesterin (grün, u. in verd. Lsg.: rötlich, violett, blau, grün); epi-Dihydrocholesterinacetat (prakt. farblos). Ergosterinacetat (farblos). Androsteron (gelb, olivgrün, eigelb). — *Atiocalchololanon-(17)* (I),  $C_{18}H_{30}O$ , durch Chromsäureoxydation von Cholestan in Eg., als *Semicarbazon*,  $C_{26}H_{33}ON_3$  [aus A. stäbchenartige Krystalle, F. gegen  $270^\circ$ , korr. (unter Zers. nach vorhergehendem Sintern)], abgetrennt u. nach dessen Spaltung mit konz. HCl durch Hochvakuumsublimation u. Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt, F.  $121-122^\circ$  (korr.). Aus den sauren Anteilen der Oxydation wurde über das wl. Kaliumsalz die *Allocholansäure* isoliert, nach dem Umkrystallisieren aus Eg., F.  $169-170^\circ$ . (Helv. chim. Acta 18. 61-68. 1/2. 1935. Zürich, Organ.-chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochsch.)

HILDEBRANDT.

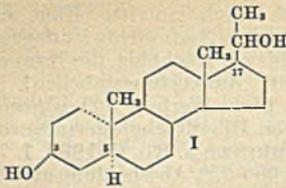
L. Ruzicka, M. W. Goldberg und Jules Meyer, *Sexualhormone*. IV. Über *Derivate des synthetischen Androsterons und eines seiner Stereoisomeren*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wurden von synthet. *Androsteron*, einem seiner Stereoisomeren u. seinem *Dihydroderiv. (Diol)* eine Reihe von Estern dargestellt, u. diese, sowie die freien Alkohole nach den Testmethoden von TSCHOPP (C. 1934. II. 2697) u. BUTENANDT (C. 1935. I. 717) im Hahnenkammtest physiol. ausgewertet u. miteinander verglichen. Dabei wurde gefunden, daß sich die nach den beiden Methoden (TSCHOPP u. BUTENANDT) ermittelten Werte für die Hahnenkammheit (HKE) beim *Androsteron* u. *Androsteronacetat* (bei gleichen angewandten Gesamtmengen) verhalten wie 1: 3. Die Verss. TSCHOPPs zeigen, daß der wesentliche Unterschied zwischen *Androsteron* u. seinem Acetat darin besteht, daß bei letzterem das Maximalwachstum 2 Tage später eintritt, wodurch die beobachtete kleine Protraktion der Wrkg. annähernd erklärt werden kann. Bei der physiol. Prüfung des *Diols* vom F.  $223^\circ$ , sowie seines Mono- u. Diacetats wurde ein annähernd 3-mal so hoher Wirkungswert ermittelt, wie beim *Androsteron* u. seinem Acetat. Hervorzuheben ist das verzögerte Eintreten des Maximalwachstums des Kapaunenkamms bei stufen-

weiser Acetylierung der Hydroxylgruppen des Diols, u. ferner die Tatsache, daß beim *Androsteron* u. dem *Diol* das Maximalwachstum gleich rasch eintritt. Eine ausgesprochene proabrahierende Wrkg. der *Diolacetate* gegenüber dem *Androsteron* ist dagegen kaum festzustellen. Vom Eintritt des Maximalwachstums bis zur Rückbildg. des Kammes vergeht bei allen Präparaten annähernd die gleiche Zeit. Auswertungstabellen!

**Versuche.** (Alle F.-Angaben beziehen sich auf korr. Werte.) *3-Oxyätiolocholanbenzoat*,  $C_{26}H_{34}O_3$ , durch Chromsäureoxydation von Dihydrocholesterinbenzoat (vgl. ELLIS u. GARDNER, *Biochemical J.* **12** [1918]. 72; SHRINER u. KO, *C.* **1930**. I. 79; VAVON u. JACUBOWICZ, *C.* **1933**. II. 2408) in Eg.-Lsg. bei 90—95°, Abscheidung aus den von unverändertem Ausgangsmaterial befreiten neutralen Anteilen als *Semicarbazon*,  $C_{27}H_{37}O_3N_3$  (amorphe Kügelchen vom F. 251—253°), daraus durch Spaltung mit alkoh. Oxalsäure das Benzoat des Oxyketons, F. 210—212° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Bzn. (Kp. 70—80°). — *Androsteronmonobernsteinsäureester*,  $C_{23}H_{34}O_6$ , durch Erwärmen von Androsteron mit Bernsteinsäureanhydrid u. Pyridin auf 80—90°, aus Bzl.-Pae. Nadelchen, F. 184—185°; physiol. Wrkg.-Wert bei Darreichung in Öllsg. nach der Testmethode von TSCHOFF 60—80  $\gamma$  pro HKE, in wss. Lsg. als Natriumsalz 80—100  $\gamma$ . — *Androsteronbenzoessäureester*,  $C_{26}H_{34}O_3$ , durch Erwärmen von Androsteron mit Benzoylchlorid u. Pyridin auf 80—90°, nach Umkrystallisation aus Bzl.-Bzn. u. dann aus  $CH_3OH$  Nadelchen, F. 178—178,5°. — *Dihydroandrosteron [3-epi-Oxyätiolocholanol-(17)]*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , 1. durch Hydrierung des Androsterons mit Platinoxidkatalysator u. A. als Lösungsm.; durch Umkrystallisieren aus Essigester lassen sich aus dem uneinheitlichen Red.-Prod. wl. Anteile abtrennen, F. gegen 218°; 2. durch Hydrierung des Androsterons mit Platinoxid in Eg.-Lsg. in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$ ; nach Verseifen des Umsetzungsprod. mit alkoh. Lauge u. Umkrystallisieren des Rohprod. aus Essigester wird das höchstschm. Diol vom F. 223° erhalten (15—20  $\gamma$  pro HKE nach TSCHOFF, 50—60  $\gamma$  nach BUTENANDT); 3. durch Hydrierung von Androsteron mit Platinoxid in einer Lsg. von Na in A., F. bei etwa 220°, oder durch Red. mit Na in methylalkoh. Lsg., F. des erhaltenen durch Umkrystallisieren aus Essigester u. Sublimieren im Hochvakuum gereinigten Diols 223°. Aus den Mutterlaugen der beschriebenen Prodd. der verschiedenen Redd. läßt sich ein *tieferschm. Diolgemisch*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , vom F. 205° (nach vorhergehendem Sintern) abtrennen. — *Dihydroandrosterondiäacetat*,  $C_{23}H_{36}O_4$ , durch Erwärmen des Diols vom F. 223° mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid bis zur völligen Aufslg. u. 24-std. Stehen der Rk.-Lsg., aus A. Nadelchen, F. 162—163° (physiol. Wrkg.-Wert: 15—20  $\gamma$  pro HKE nach TSCHOFF u. 50—60  $\gamma$  nach BUTENANDT). — *Dihydroandrosteronmonoacetat [3-epi-Acetoxyätiolocholanol-(17)]*,  $C_{21}H_{34}O_3$ , durch Hydrierung von Androsteronacetat (F. 164—165°) mit Platinoxid in A. in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$ , nach Umkrystallisieren aus  $CH_3OH$ , F. 183° (physiol. Wrkg.-Wert: 15—20  $\gamma$  pro HKE nach TSCHOFF u. 50—60  $\gamma$  nach BUTENANDT). — *3,17-Diketoätiolocholan*,  $C_{19}H_{26}O_2$ , durch Chromsäureoxydation von Androsteron in Eg., aus Bzn. Blättchen, F. 132°. (Helv. chim. Acta **18**. 210—18. 1/2. 1935. Zürich, Organchem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) HILDEBRANDT.

**Max Hartmann und Fritz Locher**, *Über Allo-Pregnandiol, einen neuen Alkohol aus Schwangerenarn.* (Vgl. *C.* **1934**. II. 3779.) Es ist gelungen, durch Bzl.-Extraktion aus der bei der Darst. von kristallisiertem *Follikelhormon* aus Schwangerenarn abfallenden Neutralkörperfraktion neben *Pregnandiol* auch das *Allopregnandiol* aufzufinden. Die Trennung des rohen Gemisches der beiden Alkohole erfolgte durch fraktionierte Krystallisation seines Acetylierungsprod., wobei sich aus Essigester oder besonders auch aus Essigsäureanhydrid zunächst das schwerer l. *Pregnandioldiäacetat* [F. 183—183° (korr.),  $[\alpha]_D^{25} = +35,3^{\circ}$  (in Bzl.)] abscheidet, während das *Allopregnandioldiäacetat* [F. 141,5—142,5° (korr.),  $[\alpha]_D^{24} = +18,8^{\circ}$  (in Bzl.)] durch stufenweises Einengen der *Pregnandioldiäacetatmutterlaugen* erhalten wird, u. nach weiterem Reinigen in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Aus letzterem durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge *Allopregnandiol*, F. 248—248,5° (korr.), ist in A. viel weniger l. als *Pregnandiol*, u. gibt mit diesem eine F.-Depression. Bei der Chromsäureoxydation in 90°/ölg. Essigsäure liefert *Allopregnandiol* ein *Diketon*,  $C_{21}H_{32}O_2$ , F. 202—204° (korr.), ident. mit *Allopregnandion*, welches aus dem als Begleiter des Corpus luteum-Hormons vorkommenden Oxyketon *Allopregnanolon-(20)* durch Oxydation erhalten wird (vgl. BUTENANDT, WESTPHAL u. HOHLWEG, *C.* **1934**. II. 3267). (Naturwiss. **22**. 856. 21/12. 1934. Basel, Wissenschaftl. Labb. d. Gesellschaft f. Chem. Industrie in Basel.) HILDEBRANDT.

**M. Hartmann und F. Locher**, *Über Allo-Pregnandiol, einen neuen Alkohol aus dem Schwangerenarn.* Ausführliche Darst. der bereits mitgeteilten Isolierung von *Allo-*



pregnandiol (I) aus Schwangerenharn (vgl. vorst. Ref.) u. Erwägung der Möglichkeit genet. Zusammenhänge zwischen dem *Corpus luteum-Hormon*, dem *Allopregnanol-(3)-on-(20)* (HARTMANN u. WETSTEIN, C. 1934. II. 3639; BUTENANDT u. Mitarbeiter, C. 1934. II. 3267. 3779) u. den beiden *Pregnanandiolen*, die als Red.-Prodd. dieses Hormons  $C_{21}H_{30}O_2$  aufgefaßt werden.

Versuche. Aus Schwangerenharnextrakten durch Behandeln mit Erdalkalihydroxyden erhaltene

Ndd. werden nach dem Trocknen im Soxhlet mit Bzl. extrahiert. Aus der nach dem Verdampfen des Lösungsm. verbleibenden dunkelgefärbten, größtenteils krystallisierten M. wurde durch Zerreiben mit Aceton u. Umkrystallisation aus verd. A. in Ggw. von Norit ein weißes Krystallpulver erhalten, bestehend aus ca.  $\frac{5}{6}$  *Pregnanandiol* u.  $\frac{1}{6}$  *Allopregnanandiol*. Die direkte Trennung der beiden Alkohole gestaltete sich schwierig. Es wurde darum in der in der vorst. ref. Arbeit beschriebenen Weise verfahren. Krystallphotos! Für das bei der Chromsäureoxydation des Allopregnanandiols entstehende *Diketon*  $C_{21}H_{30}O_2$  (*Allopregnanidion*) wird als F. 204—204,5° (korr.) angegeben (nach Umkrystallisation aus A. oder Hexan). (Helv. chim. Acta 18. 160—65. 1/2. 1935.) HILDEBRANDT.

**Harry Fischgold und Ernst Chain**, *Die spontane Zersetzung von Lecithin und die Bestimmung des isoelektrischen Punktes*. Elektrometr. Titrations u. Indicatortitrations zeigen an, daß eine spontane Zers. des Lecithins eintritt, sobald es im Exsiccator aufbewahrt wird. Dabei werden Fettsäuren frei, die abgetrennt wurden. Der isoelekt. Punkt des Lecithins, der sich aus den Dissoziationskonstanten der einzelnen Gruppen berechnen läßt, liegt bei  $pH = 7,5$ . Dazu wurde die Dissoziationskonstante für Cholin neu bestimmt:  $pK$  annähernd 14. (Biochemical J. 28. 2045—51. 1934.) BREDERECK.

**Ernst Chain und Ian Kemp**, *Der isoelektrische Punkt von Lecithin und Sphingomyelin*. Der aus kataphoret. Messungen ermittelte isoelekt. Punkt des Lecithins liegt bei  $pH = 6,7 \pm 0,2$ . Die Abweichung von dem aus Dissoziationskonstanten theoret. ermittelten Wert von  $pH = 7,5$  beruht auf der schnellen Zers. des Lecithins, wobei Fettsäuren frei werden. Sphingomyelin enthält saure Verunreinigungen, die sich durch Reinigung über das Cd-Salz teilweise entfernen lassen; dabei steigt das  $pH$  des isoelekt. Punktes, bleibt aber erheblich unter dem theoret. ermittelten Wert von  $pH = 7,5$ . (Biochemical J. 28. 2052—55. 1934.) BREDERECK.

**Yoshikuni Yokoyama**, *Über die Lecithine des Eigelbs*. In einem Arbeitsschema (s. Original) wird die Trennung (vgl. C. 1933. I. 1636) der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Lecithine angegeben. Bei den  $\alpha$ -Lecithinen werden als Fettsäurekomponenten *Olein*-, *Clupanodon*- u. *Isopalmitinsäure* im Verhältnis 72:2:26 festgestellt. — Bei den  $\beta$ -Lecithinen werden nur *Olein*- u. *Isopalmitinsäure* isoliert. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 10. 582—85. Nov. 1934. Kyoto, Univ. [Orig.: engl.] SIEDEL.

**Uzo Nishimoto**, *Studien über die Cephaline des Eigelbs*. An Hand eines ausführlichen Arbeitsschemas (s. Original) wird die Trennung eines *Cephalingemisches* in die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Cephaline* beschrieben. Als Fettsäurekomponenten, die in Form ihrer Bromierungsprodd. isoliert wurden, wurden *Palmitin*-, *Olein*- u. *Arachidonsäure* festgestellt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 10. 578—81. Nov. 1934. Kyoto, Univ. [Orig.: engl.] SIEDEL.

**Albert Neuberger**, *Elektrometrische Titration von Zein und Jodzein*. Vf. findet für verschiedene Zeinpräparate ein Bindungsvermögen für Säuren von 16,6—20,1, für Basen von 46,2—54,6 Mol  $\times 10^{-5}$  pro g Protein. Titrations von Zein wurden durchgeführt bei verschiedenen Temp. u. Alkoholkonz. Die Titrationskurve des Zeins wird bestimmt durch die Zahl der freien Carboxyl-, Phenol-, Imidazol- u. Guanidgruppen. Jodzein wurde bereitet durch Behandeln einer wss.-methylalkoh. Lsg. von Zein mit Jod in Jodkaliumlsg. in Ggw. von Ammoniak. Analysen u. Titrationskurve zeigen, daß Jod in den Benzolkern des Tyrosins eingetreten ist. Betrachtung der Titrationskurve des Jodzeins zeigt, daß das Basenbindungsvermögen des Zeins vor allem auf der Tyrosingruppe beruht. (Biochemical J. 28. 1982—92. 1934.) BREDERECK.

**Douglas Eric Woods**, *Elektrometrische Titration von Lactalbumin und seine Nichtidentität mit Serumalbumin*. Elektrometr. Titrations zeigen, daß Lactalbumin nicht ident. ist mit Ovalbumin u. Serumalbumin. Hitzedenaturierung des Lactalbumins ohne Koagulation bedingt keine Änderung der Zahl der sauren u. bas. Gruppen u.

stimmt in diesem Verh. überein mit Ovalbumin u. Serumalbumin. (Biochemical J. 28. 2034—38. 1934.)

**E. M. Mystkowski**, *Nephelometrische Untersuchungen der Proteine*. (Roczniki Chem. 14. 1396—1408. 1934. — C. 1935. I. 1563.)

BREDERECK.

PANGRITZ.

**E. M. Mystkowski**, *Nephelometrische Untersuchungen mit Eiweißlösungen*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 1563.) Es wird der Einfluß von Salzen bei wechselndem  $pH$  auf den Trübungsgrad einer von Globulinen befreiten elektrodialysierten Ovalbuminlg. u. — zum Vergleich — eines käuflichen Ovalbuminpräparates untersucht. Die Trübung ist bei dem reinen Präparat in den Grenzen  $pH = 6,0-3,0$  vom  $pH$ -Wert unabhängig, auch der Salzeinfluß ist unbedeutend, es besteht kein zeitlicher Einfluß u. kein Einfluß der Verdünnung auf den Trübungsgrad. Beim käuflichen Präparat werden andere Ergebnisse erzielt, was mit der Anwesenheit von Globulinen erklärt wird. Es wird eine Erklärung gegeben für die Unterschiede der mit Ovalbuminlg. u. der mit Gelatinelsg. erhaltenen Resultate. (Biochem. Z. 274. 461—64. 30/11. 1934.)

BACH.

M. Blondel, *Química orgánica*. Paris: Brodard 1934. (400 S.) 16°. 18 fr.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E., Enzymologie. Gärung.

**St. J. Przyłęcki**, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. Zusammenfassung der theoret. Auffassungen. (Roczniki Chem. 14. 1377—88. 1934. Warschau.)

SCHÖNF.

**W. Kopaczewski**, *Fermentaktivität und Anionenwirkung*. Zusammenfassung der Arbeiten des Vf., die darlegen, daß neben den Wasserstoffionen auch die übrigen Kationen die Fermentaktivität beeinflussen, u. daß daneben weiterhin ein ausgesprochener Anioneneffekt besteht. Es gibt überhaupt keine definierte Abhängigkeit der Fermentaktivität von der H-Ionenkonz. Die Aktivitätskurve wird vielmehr beeinflusst vom Alter des Fermentes, von der Konz. u. vom physikal. Zustand des Substrats, vom Reinheitsgrad des Enzyms u. schließlich von den Milieubedingungen. (Bull. Sci. pharmacol. 41 (36). 391—402. Juli 1934.)

WEIDENHAGEN.

**Hiroshi Tamiya**, *Über die Peroxydase in Algen*. Die Peroxydase aus *Plocamium coccineum* ist gegen Hitze sehr beständig (noch wirksam nach Erhitzen bei 200°/15 Min. oder 100°/1 Stde.), durch Äthylurethan nicht hemmbar, wirkt nicht auf Guajak u. Pyrogallol, sondern nur auf Benzidin u. o-Tolidin. Das  $pH$ -Optimum liegt bei 3,0—4,0, die Wirkungsgrenzen bei  $pH$  5,8 u. bei  $pH < 1,2$ . Die wirksame Substanz ist ll. in Essig-, Propion- u. Buttersäure, etwas l. in W., A. u. Chlf., aber wl. in Ä., Essigäther, Benzol, Aceton. In ihren Eigg. unterscheidet sich also die vorliegende Peroxydase von den gewöhnlichen. (Planta 23. 284—88. 18/12. 1934. Botan. Institut der Kais. Universität Tokyo u. Tokugawa Biol. Institut.)

LINSER.

**R. Truszkowski** und **Z. Chajkinówna**, *Einfluß der Viscosität des Mediums auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Harnsäure in Gegenwart unlöslicher Uricase*. (Vgl. TRUSZKOWSKI, C. 1931. I. 2887.) Unters. der Zers.-Geschwindigkeit von Harnsäure durch Uricase in Ggw. von Glycerin, Saccharose u. Gelatine. Der Charakter der Viscositätskurven war bei Schüttelvers. u. in Systemen, welche der Ruhe überlassen waren, der gleiche. Zwischen der Viscosität u. der Oxydationsgeschwindigkeit wurde keine Beziehung gefunden. Es besteht eine einfache Beziehung zwischen der Konz. der Gelatine oder Saccharose u. der Rk.-Geschwindigkeit. Eine hemmende Wrkg. von Saccharose oder Glycerin äußert sich erst nach Erreichung einer gewissen Konz. (Roczniki Chem. 14. 1389—95. 1934. Warschau, Univ.)

SCHÖNFELD.

**A. K. Balls** und **T. L. Swenson**, *Das Antitrypsin aus Eiweiß*. Vff. untersuchten den früher (C. 1934. II. 2145) beschriebenen Hemmungskörper für Trypsin weiter. Die antitrypt. Wrkg. eines Präparates kann annähernd bestimmt werden, indem man die Menge Hemmungskörper ermittelt, welche die Wirksamkeit von Standardtrypsin auf die Hälfte herabsetzt. Hierzu setzt man den Inaktivator zu inakt. Trypsin, gibt nach 5 Min. die normalerweise zur vollständigen Aktivierung erforderliche Menge Enterokinase zu u. ermittelt an einer für verschiedene Mengen Inaktivator gezeichneten Kurve die zur halben Inaktivierung erforderliche Menge zeichnerisch. Der Inaktivator, der auf eine einfache Weise konz. werden konnte, ist unl. in Aceton, Ä. oder A., l. in W., bis zu einem gewissen Grade hitzebeständig u. nicht dialysierbar. Biurettrk. u. Rk. nach MILLON sind positiv, Rk. nach MOLISCH sowie mit FEHLINGScher Lsg. oder Nitroprussidnatrium sind negativ. Die Lsg. gibt Fällungen mit Pb, Pikrinsäure, Tri-

chloressigsäure, Tannin, HgCl<sub>2</sub>, Phosphorwolframsäure, sowie mit gesätt. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Inaktivator wird an Tonerde C<sub>7</sub> bei p<sub>H</sub> = 5 u. noch besser bei neutraler Rk. adsorbiert u. läßt sich mit 0,04-n. NH<sub>3</sub> eluieren. Aus der neutralisierten Elution kann der Inaktivator durch Aceton ausgefällt werden. Die Wirksamkeit der Lsgg. nimmt beim Stehen langsam ab; sie wird rasch zerstört durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,01-n. sowie 0,1-n.) oder n. NaOH, dagegen von 0,01-n. Jod, verd. NaF u. n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht beeinflusst. Nach diesen Befunden ist der Inaktivator wahrscheinlich weder ein Lipoid noch ein Kohlenhydrat. Es ist möglich, daß es sich um ein eine S-S-Bindung tragendes Peptid von mittlerem Mol.-Gew. handelt. (J. biol. Chemistry 106. 409—19. Aug. 1934. Washington, U. S. A., Departm. of Agriculture.)

HESSE.

**Ernest A. Sym**, *Esterbildung unter der Einwirkung von Enzymen*. Im System *Ölsäure + Butanol* (oder einem anderen in W. unl. Alkohol) + *Esterase* (Pankreaspräparat), wasserhaltig oder in der wss. Phase gel., können Säure u. Alkohol in jeder Menge verwendet werden, weil sie keine inaktivierende Wrkg. auf das Enzym haben (vgl. C. 1934. II. 1143); die wss. Phase kann ferner durch organ. Lösungsm. verd. werden, was die Anwendung von Pikrinsäure als nicht enzymat. Katalysator für Vergleichszwecke gestattet. Die Abhängigkeit der anfänglichen Esterifizierungsgeschwindigkeit  $V_0$  von den Konz. des Substrats läßt sich für Esterase ausdrücken durch  $V_0 = K_E [\text{Säure}] [\text{Alkohol}]^{1/2}$ , während dieselbe, durch Pikrinsäure katalysierte Rk. der Gleichung  $V_0 = K_H [\text{Säure}] [\text{Alkohol}]$  entspricht. Die  $V_0$ -Werte in organ. Milieus sind von den Dipolmomenten der Lösungsm. abhängig. Die größten  $V_0$ -Werte treten auf in apolarem Milieu (CCl<sub>4</sub>, Bzl.). Bei Esterifizierung mittels stark entwässerter Esterase wurde im System *Ölsäure + Isoamylalkohol* ein autokatalyt. Verlauf festgestellt, infolge der Bldg. von H<sub>2</sub>O im Verlauf der Rk. (Roczniki Chem. 14. 1418—24. 1934. Warschau, Univ.)

SCHÖNFELD.

**Tamezi Baba**, *Über den Abbau des Hexosediphosphats durch ein Enzym der Tabakblätter*. Bereits früher (KOBEL u. SCHEUER, C. 1930. I. 1481) war festgestellt, daß bei Einw. von Tabakblättern auf *Hexosediphosphat Methylglyoxal* (I) gebildet wird. Bei Vergrößerung des Verhältnisses von Ferment zu Substrat konnte jetzt als I-Vorstufe *Triose* gefaßt werden, die durch Dest. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in I übergeführt u. als *Methylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon* bestimmt u. identifiziert wurde. In den Rk.-Gemischen direkt war I nicht vorhanden. Die besten Resultate wurden erzielt mit Saft aus frischen Zigarettabakblättern (Ausbeute an Triose 7%); an der Luft getrocknete Blätter enthielten das wirksame Enzym auch; A.-Ä.-Präparate aus frischen Blättern bewirkten jedoch nur minimale Triosebildg. (Biochem. Z. 275. 248—52. 5/1. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

**H. K. Barrenscheen und Hela Beneschovsky**, *Über die Umsetzung natürlicher l-Phosphoglycerinsäure durch tierische Gewebe*. (Vgl. C. 1933. II. 302.) Natürliche *l-Phosphoglycerinsäure* (PGS.) wird, ebenso wie die synthet. PGS., durch intaktes Blut nicht umgesetzt. Wohl aber gelingt der Nachweis der *Brenztraubensäure* (I)-Bldg. in durch Einfrieren gewonnenen Hämolyisaten von Vollblut u. gewaschenen Erythrocyten. Die Ursache für das Versagen des intakten Blutes ist in einer mangelnden Permeabilität der Erythrocyten für das Substrat zu suchen. Natürliche *l*-PGS. wird durch Muskelbrei u. Muskelextrakt rascher — oft bis zu 100% — in I übergeführt als das rac. Präparat. Auch mit Leberbrei läßt sich — allerdings nicht so regelmäßig — eine beträchtliche I-Bldg. erhalten. Dagegen ist es nicht gelungen, mit Nierenbrei zu positiven Ergebnissen zu gelangen. Eine ungenügende Permeabilität der Nierenzelle kann, wie die Verfolgung der Dephosphorylierung ergibt, nicht die Ursache für dieses Versagen des Nierengewebes sein. Das I-Bldg.-Vermögen von Blut u. Muskulatur ist durch ein weites p<sub>H</sub>-Bereich ziemlich konstant. Ein undeutliches Maximum ergibt sich um p<sub>H</sub> = 6,68. Im stärker sauren u. im stärker alkal. Bereich ist die PO<sub>4</sub>-Abspaltung u. die I-Bldg. deutlich gehemmt. Bilanzverss. über die PO<sub>4</sub>-Abspaltung u. die I-Bldg. ergeben in der Mehrzahl der Verss., daß mehr I gefunden wird, als der abgespaltenen Menge anorgan. Phosphorsäure entspricht. Die fehlende Phosphorsäure findet sich nach den Ergebnissen von Hydrolysenverss. nach LOHMANN zum Teil in der Fraktion der leicht hydrolysierbaren Ester, zum Teil liegt sie in Form schwer hydrolysierbarer Ester vor. PGS. allein bedingt keine Mehrbldg. von *Milchsäure* (II), vielmehr wird die II-Bldg. durch den Umsatz der PGS. deutlich gehemmt. In Kombination mit synthet. *α-Glycerinphosphorsäure* konnte nur mit Leberbrei eine erhebliche Steigerung der II-Bldg. erhalten werden. — *Bromessigsäure* u. *Cyanid* hemmen weder die Dephosphorylierung der PGS., noch die I-Bldg. *Fluorid* unterdrückt vollkommen die Dephosphorylierung, u. damit die

I-Bldg. In durch Alterung inaktivierten Hämolsäten u. Muskelextrakten bleibt, trotz erhaltener Dephosphorylierung der PGS., die I-Bldg. aus. Die Fähigkeit zur I-Bldg. wird in inakt. Extrakten durch Adenosinriphosphorsäure u. Muskeladenylsäure in gleichem Maße wiederhergestellt. Auch bei der Niere läßt sich durch Adenylsäurezusatz eine nicht unerhebliche I-Bldg. erzielen. Neben Adenylsäure ist auch die Ggw. von Mg-Ionen für die Bldg. von I unerlässlich. Zur I-Bldg. ist somit das ganze Co-Fermentssystem nötig. Knochenphosphatase, welche PGS. in beträchtlichem Ausmaße dephosphoryliert, bildet weder für sich, noch in Kombination mit Adenylsäure u. einem als Wasserstoffacceptor geeigneten Intermediärprod. des Kohlenhydratstoffwechsels I. Veresterung von Phosphorsäure ließ sich in derartigen Verss. nicht nachweisen. Außer Adenosinriphosphorsäure u. Adenylsäure vermag von Aminopurinen noch Adenin die Fähigkeit der I-Bldg. in inakt. Muskelextrakten wieder herzustellen. Von anderen Substanzen erwiesen sich nur noch Adrenalin u. *p*-Phenylendiamin als Aktivatoren der I-Bldg. (Biochem. Z. 276. 147—67. 7/2. 1935. Wien, Univ., Inst. f. angew. medicin. Chemie.)

KOBEL.

C. Neuberg und W. Cahill, *Über den enzymatischen Abbau von Mucoitinschwefelsäure*. Wie Chondroitinschwefelsäure wird auch Mucoitinschwefelsäure durch ein Fermentpräparat der von NEUBERG u. HOFMANN (C. 1933. II. 2684) aufgefundenen Mikrobe aus der Gruppe des Bact. fluorescens non liquefaciens hydrolysiert. In einer 0,566%ig. Lsg. von mucoitinschwefelsaurem Na wurden durch 2 g Enzympräparat bei  $pH = 6,8$  in 5 Tagen 95,5%  $H_2SO_4$  abgespalten. Gleichzeitig entstanden aus der ursprünglich nicht reduzierenden Verb. Stoffe, die auf FEHLINGSche Lsg. stark einwirken. — Auch Sulfatide in Form der Cerebronschwefelsäure von BLIX werden durch das Sulfatasepräparat angegriffen. (Biochem. Z. 275. 328—29. 5/1. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

KOBEL.

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

Karl Pirschle, *Vergleichende Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Elemente nach Wachstumsversuchen mit Aspergillus niger (Stimulation und Toxizität)*. Unter den Alkalien ist Lithium am giftigsten, ohne stimulierend zu wirken. Natrium ist weniger giftig u. stimuliert in höheren Konz. Rubidium u. Caesium stimulieren erheblich. K nimmt wie alle lebensnotwendigen Elemente eine Ausnahmestelle ein. Ammonium ist etwas giftiger als Na. Für die Erdalkalien ergab sich folgende Reihe der Giftwrkgg.:  $Be < Mg < Ca > Sr > Ba$ , wobei Be am stärksten stimulierte. Mg ist lebensnotwendig, dagegen nicht Ca. Von den Halogenen ist Fluor am giftigsten ohne zu stimulieren, Cl u. Br am wenigsten giftig, in hohen Konz. schwach stimulierend. Zink ist unentbehrlich u. stark stimulierend. Hg ist giftig, Cd ähnelt in bezug auf Stimulation mehr dem Zn, in bezug auf Giftigkeit mehr dem Hg. Cu ist giftig. Giftiger wirkt Au, am giftigsten Ag. Stimulation, an der Trockengewichtbldg. gemessen war häufig, aber nicht immer mit Hemmung oder Unterdrückung der Sporenbldg. verbunden. Unter den Anionen wurde folgende Reihung festgestellt:  $SO_4 > Cl > NO_3$ , wobei  $SO_4$  am meisten förderte bzw. am wenigsten giftig war. (Planta 23. 177—224. 18/12. 1934. Berlin-Dahlem.)

LINSER.

W. A. Messing, *Der Mechanismus der Bakterienanaerobiose. III. Das Oxydations-Reduktionspotential des Buttersäurebacillus in Gegenwart von Sulfhydrylverbindungen*. Sulfhydrylgruppen fördern das Wachstum anaerober Bakterien entweder unter Aerobiose oder unter Anaerobiose. Das Bakterienwachstum wird begleitet von einem Abfall des Redoxpotentials, das in einem Cystein oder Glutathion enthaltenden Medium nach 2 oder 3 Tagen einen konstanten Wert annimmt. Das anaerobe Potential entspricht  $E_H = -280$  mV, das aerobe Potential variiert in Ggw. von Glutathion von  $-280$  bis  $-180$  mV u. beträgt in Ggw. von Cystein  $-220$  mV. In Ggw. von Cystein beginnt der Abfall des anaeroben Potentials entweder früher als im Glutathionmedium oder verläuft gleichzeitig, bei Aerobiose setzt er früher ein. Aus dem gleichen Verlauf beider Kurven wird auf gleichen Rk.-Mechanismus in beiden Fällen geschlossen. In Abwesenheit von Bakterien, sowie in einem Medium, das nichtwachsende Mikroben enthält, fand keine Erniedrigung des Potentials statt. Das Wachstum der Bakterien ist wahrscheinlich nicht der Einstellung des negativen Red.-Potentials zuzuschreiben, denn es beginnt bereits bei positivem Potential. Das Bakterienwachstum in Ggw. von Sulfhydrylverb. u. von Zucker kann nicht auf das Red.-Potential des Mediums zurückgeführt werden, da das Potential in einem nur geringe Mengen dieser Substanzen enthaltenden Medium bei Abwesenheit von Bakterien nicht negativ wird.

Der Potentialabfall beruht auf einer Wechselwrkg. zwischen Bakterien u. Medium während der in der Bakterienzelle stattfindenden Stoffwechselprozesse. Aus der Form der  $E_H$ -Kurven ist zu erschen, daß die Zus. des Mediums (Zucker oder Sulphydrylverb.) den Verlauf einzelner Phasen des Bakterienstoffwechsels beeinflußt. (Biochem. J. 28. 1894—1900. 1934. Moskau, Biochem. A. Bach-Inst.) KOBEL.

**H. Schüller**, *Stoffwechsel- und Fermentuntersuchungen an Bakteriophagen*. Ein nach SCHLESINGER (C. 1933. II. 2412) in konz. Form gewonnener *Phage WLL* besitzt in Abwesenheit lebender Koli keinen Stoffwechsel. In Ggw. lebender Koli „NO 14“ ist der Grenzwert einer möglichen Atmung  $< 40$ . Die Prüfung der Phagenpräparate auf Trypsin, Papain, Lipase, Amylase, Katalase, Arginase, Urease verläuft negativ. Es wird ein Parallelismus zwischen Phagenmenge u. *Phosphatase*wrkg. beobachtet; 1 mg „lebender“ Phagensubstanz spaltet in 1 Stde. bei 38° aus einer 1%ig. *Hexosediphosphat*-lsg. in  $1/10$ -mol. Glykokoll,  $p_H = 8,6$ , 500—1000  $\gamma$   $P_2O_5$  ab. Eine lyt. Wrkg. von Nieren- u. Knochenphosphatase auf Koli „88“ konnte nicht festgestellt werden. (Biochem. Z. 276. 254—61. 22/2. 1935. Heidelberg, Inst. f. Physiologie am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) KOBEL.

**Hugh Lewis Aubrey Tarr**, *Die Hydrolyse gewisser Polysaccharide und Proteine durch die Endosporen aerober Bacillen*. (Vgl. C. 1933. II. 3441.) Die Endosporen aerober Bacillen hydrolysieren Stärke u. Glykogen zu Maltose. — Durch Best. der Zunahme an freien  $NH_2$ -Gruppen wurde die hydrolyt. Spaltung von Caseinogen, Gelatine, Ei-albumin, Blutalbumin u. Pepton Witte durch Endosporen von *B. subtilis* I. u. *B. mesentericus* festgestellt. (Biochemical J. 28. 391—93. 1934. Cambridge, Biochemical Labor.) KOBEL.

**Rachel Anne Mc Anally** und **Ida Smedley-Maclean**, *Notiz über die Speicherung von Kohlenhydrat und Fett durch Saccharomyces Froberg bei Inkubation in Zuckerslösungen*. (Vgl. SMEDLEY-MACLEAN u. HOFFERT, C. 1924. I. 1214. 1925. II. 47.) Die Kohlenhydratspeicherung von *Saccharomyces Froberg* war bei Inkubation in gleich starken Lsgg. von Glucose (I), Galaktose (II), Fructose (III), Saccharose (IV) u. Maltose (V) in allen Fällen gleichartig. Bei Verwendung verschiedener Konz. von I u. II nahm die Kohlenhydratspeicherung mit zunehmender Konz. jedes der beiden Zucker im Medium zu. *Frohberghefe* verhält sich bei Inkubation in Lsgg. von I, II, III u. IV ähnlich wie Brauereihefe; bei Inkubation in V speichert *Frohberghefe* n. Mengen Kohlenhydrat, während Brauereihefe abnorm hohe Kohlenhydratmengen speichert. — Bei Inkubation in I-Lsg. war die Fettblgd. der *Frohberghefe* größer als bei Inkubation in II-, III-, IV- oder V-Lsg., in V-Lsg. war sie am geringsten. Im Falle von I u. II nahm die Menge des in der Hefe gespeicherten Fettes mit zunehmender Zuckerkonz. in dem umgebenden Medium zu. Zugabe von Phosphat schien hier nicht eine solche Erhöhung der Fettspeicherung zu bewirken, wie es früher (l. c.) bei Brauereihefe beobachtet worden war. (Biochemical J. 28. 495—98. 1934. London, The Lister-Inst., Biochemical Department.) KOBEL.

#### E<sub>1</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

**Andrew Dingwall**, **R. R. Mc Kibbin** und **H. T. Beans**, *Studien über die Verteilung des Molybdäns in biologischem Material*. I. *Eine spektrographische Untersuchung über das Vorkommen von Molybdän in Pflanzen aus der Provinz Quebec*. In der Asche der hauptsächlichsten Futterpflanzen aus der Provinz Quebec konnte mit spektrograph. Methodik Molybdän nachgewiesen werden. Die Böden erwiesen sich dagegen als negativ. Die Farm, in der alle untersuchten Pflanzen positiv waren, liegt im Ottawatal. In diesem Tal sind Molybdänlager bekannt. Von den Pflanzen der Farmen, die nicht in diesem Tal liegen, waren viele Mo-negativ. (Canad. J. Res. 11. 32—39. 1934. New York, Columbia Universität, u. Quebec, Canada, Macdonald College.) TAUB.

**Andrew Dingwall** und **H. T. Beans**, *Untersuchungen über Chrom*. III. *Das Auftreten von Chrom in bestimmten Böden und Pflanzen in der Provinz Quebec*. (II. vgl. C. 1933. I. 1319.) Vff. haben eine Reihe von Böden u. Pflanzen der Provinz Quebec untersucht mit Hilfe der Spektrographie. Über die Best.-Methoden vgl. vorst. Ref. Sie konnten in allen Fällen Chrom nachweisen. Die Ergebnisse bestätigen die lang bekannte Tatsache, daß Chrom ziemlich zerstreut in der Lithosphäre vorkommt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1666—67. 4/8. 1934. New York City, Columbia Univ., Chem. Abt., Spektrograph. Labb.) E. HOFFMANN.

**Yuoh-Fong Chi** und **Yi-Teh Wong**, *Chemische Untersuchung der Wurzel von Umbellifera Peucedanum decursivum, Maxim.* (Vorl. Mitt.) 8,5 kg der unter dem Namen

Ch'ien Hu bekannten chines. Droge, der Wurzel von *Umbellifera Peucedanum decursivum* Maxim, lieferten mit h. 95<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. A. 1,63 kg eines weichen rötlichbraunen Harzes, das bei Wasserdampfdest. 2,4 g äth. Öls ergab. Der Pae.-Auszug des verbleibenden Harzes lieferte nach Verseifung mit sd. alkoh. KOH ein *Phytosterin*, C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O · 1/2 H<sub>2</sub>O, Blättchen, F. 123<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> (wasserfrei) = -183,1<sup>o</sup> (Chf.); Acetylderiv., F. 123—125<sup>o</sup>. An flüchtigen Fettsäuren wurden Essig-, Propion- u. Buttersäure, an nichtflüchtigen nach Analyse, JZ. u. Neutralisationszahl ein Gemisch von Öl- u. Linolsäure u. nach Analyse u. Neutralisationszahl ein Gemisch von Palmitin- u. Stearinsäure ermittelt. — Der in W. l. Teil des alkoh. Extrakts enthielt ein Öl, Tannin u. einen Phenyl-d-glucosazon liefernden Zucker. (J. Chin. chem. Soc. 2. 329—36. Dez. 1934. Schanghai, National Res. Inst. of Chem.) BEHRLE.

**Yuoh-Fong Chi**, *Chemische Untersuchung von chinesischer Perilla*. Der mit h. A. erhaltene Extrakt von 23 kg Blättern von chines. *Perilla Nanकिनensis* Decne, einer chines. Droge, lieferte bei der Dampfdest. 190 g grünlichgelbes äth. Öl von unangenehmem Geruch; D.<sup>21</sup><sub>4</sub> 0,9619, D.<sup>21</sup><sub>21</sub> 0,96375, n<sup>20</sup> = 1,4846; das im Gegensatz zu japan. *Perilla* keinen Perillaaldehyd enthielt, sondern ein Keton C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>22</sub> 114—116<sup>o</sup>, F. 11,5—12<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9791, n<sup>20</sup> = 1,4802, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +1,713 (gemessen in 1-dm-Rohr); Oxim, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON, Krystalle (aus A.), F. 67<sup>o</sup>; Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, Krystalle (aus W.), F. 240<sup>o</sup>. Die nichtflüchtigen Bestandteile des alkoh. Extrakts bestanden hauptsächlich aus einem dunkelgrünen, in W. unl. Harz, das 2204 g (= 9,6% der Blätter) ausmachte. Der mit Pae. daraus erhaltene Extrakt (27,7% des Harzes) lieferte nach Verseifung mit sd. alkoh. KOH im Unverseifbaren *Hentriakontan*, C<sub>37</sub>H<sub>64</sub>, F. 67—68,8<sup>o</sup>; *Cerylalcohol*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O, F. 78—80<sup>o</sup>, u. ein *Phytosterin*, C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O · H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 129—130<sup>o</sup>; Acetat, C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, F. 117—118<sup>o</sup>. An flüchtigen Säuren wurde die Ggw. von Essig- u. Buttersäure erkannt, an nichtflüchtigen nach der Analyse u. Neutralisationszahl ein Gemisch von Palmitin- u. Stearinsäure u. nach den Oxydationsprodd. mit KMnO<sub>4</sub> (Oxystearinsäuren) Öl-, *Linol*-, *Linolen*- u. *Isolinolensäure* ermittelt. — Der Ä.-Extrakt (16,9% des Harzes) enthielt einen neuen Alkohol, *Perillo*, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Nadeln (aus A.), F. 271—272<sup>o</sup>; Acetylderiv., C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> · CO · CH<sub>3</sub>, Nadeln, F. 193,5<sup>o</sup> bei raschem Erhitzen; schm. nach dem Erstarren nicht mehr bei dieser Temp., sondern zeigt bei ca. 285<sup>o</sup> beginnende Zers. — Der neben dem Harz erhaltene in W. l. Teil des alkoh. Perillaextrakts enthielt nach Farbrkk. Tannin sowie große Mengen Phenyl-d-glucosazon liefernden Zucker. (J. Chin. chem. Soc. 2. 315—28. Dez. 1934. Schanghai, LESTER Inst.) BEHRLE.

**W. S. Tao, S. Y. Yao und C. T. Liu**, *Die chemische Zusammensetzung von reifem Huang Yen Chü*. Angaben über die Zus. von 2 Arten der genannten Frucht (*Citrus Micro-Acrumen erythrosa* Hort.), nämlich von *Shih Chü* (I) u. *Chu Hung Chü* (II). I enthielt mehr nichtreduzierenden Zucker, II mehr reduzierenden. Der Säuregeh. war bei II höher. Hohe Pentosan- u. Cellulosegehh. wurden in der inneren Haut, Pülpe u. Schale gefunden, mehr bei II als bei I. (J. Chin. chem. Soc. 2. 274—81. 1934. Shanghai, Ta Tung Univ.) GROSZFELD.

**W. S. Tao und C. M. Chu**, *Das ätherische Öl in der reifen Fu Chü-Frucht*. *Fu Chü*, eine Art von in China wachsendem *Citrus tangerina* Hort, enthielt 21,8% Schale, diese 67,5% W. u. flüchtige Stoffe sowie 9,5% wohlriechendes äth. Öl, dessen Kennzahlen angegeben werden. Das Öl enthält Aldehyd u. viel d-Limonen. (J. Chin. chem. Soc. 2. 282—87. 1934. Shanghai, Ta Tung Univ.) GROSZFELD.

**J. Ansel Anderson**, *Untersuchungen über die Natur der Rostwiderstandsfähigkeit bei Weizen*. VI. *Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration von Phenolverbindungen und Wirtsextrakten auf die Keimung von Urediniosporen von Puccinia graminis tritici, Form 21*. (IV. vgl. C. 1929. II. 2786.) Die maximale Keimung der Sporen wurde bei p<sub>H</sub> um 6,2 (5,8—6,5) gefunden. Durch reine Phenolverbb. wurde größere Hemmung in ungepufferten Lsgg. gefunden. In gepufferten Lsgg. bei p<sub>H</sub> = 6,0 wurde Keimung verhindert durch Hydrochinon 45, o-Kresol 125, Anissäure 180, Benzoesäure 250, Brenzcatechin 346, Guajacol 400, Phenol 600 mg/kg. Variationen des Geh. an Trockensubstanz u. der [H] im Preßsaft verschiedener Weizensorten hatten keinen Einfluß auf die Sporenkeimung. Die Hemmungswrkg. der Extrakte stieg in der Reihenfolge der Sorten Vernal, Marquis, Khapli, Little Club. (Canad. J. Res. 11. 667—86. Dez. 1934. Ottawa, Canada, National Research Laboratories.) GROSZFELD.

**Alfréd Herzum**, *Wirkung elektromagnetischer Kurzwellen auf die Entwicklung der Pflanzenkeime*. Es wurde nachgewiesen, daß die elektromagnet. Kurzwellen (12 m Wellenlänge, 1,5 kW Senderrohr) auf die Entw. u. das Wachstum der im Kondensator-

feld des App. gelegenen Keime von *Lupinus albus* hemmend, endlich zerstörend wirken. Die Wrkg. ist spezif. Kurzwellenwrkg. u. wird mit zunehmender Dauer ausdrucksvoller. Die unmittelbare therm. Wrkg. spielt eine untergeordnete Rolle. Kurze Besendung wirkt erregend u. beschleunigt das Wachstum der Keime. (Magyar orvosi Archivum 35. 392—95. 1934. Budapest, Szent Lukács Heilbad. [Orig.: ung.; Ausz. dtsh. u. engl.] SAILER.)

\* Hans v. Euler, Dagmar Burström und Gunnar Günther, *Studien an Phytohormonen*. Vff. tragen Abbildungen zu früheren Arbeiten (C. 1934. II. 1938) über Hemmung der Wurzelabldg. von Gerstenpflanzen durch Bios-, Faktor Z- u. Auxinhaltiges Material nach. Eiklar, Methylenblau u. Flavin üben keine wurzelhemmende Wrkg. aus. — Bei der Antirrhinum-Mutation Atardata (H. STUBBE) konnten keine charakterist. chem. Unterschiede (Katalase, Faktor Z, Bios) aufgefunden werden. — A. löst aus Hefe weniger Faktor Z, als es W. tut. Vff. konnten keine Adsorption des Faktors Z an kolloidales  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  erzielen. Es wurden Reinigungsverss. an Faktor Z durch Adsorption an Tierkohle u. durch Fällung mit  $\text{CuSO}_4\text{-Ca}(\text{OH})_2$  unternommen. Die erzielte Anreicherung war 6—8-fach. (Svensk kem. Tidskr. 46. 250—56. 1934. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

#### Eg. Tierchemie und -physiologie.

Charles Achard und Maurice Piettre, *Untersuchungen über die Proteine aus Lebergewebe*. Es wird ein App., „Histoclast“ genannt, beschrieben, der durch Anwendung tiefer Temp. u. hoher Drucke eine Zerstörung der Zellen u. sogar der Zellkerne von Organen u. Geweben gestattet. Hierdurch gelingt es, den Inhalt von Zellen u. Zellkernen mit wss. Lsgg. u. verd. Säuren in Berührung zu bringen, u. durch geeignete Behandlung der erhaltenen Organ- u. Gewebeextrakte diese in die Bestandteile zu zerlegen. An Hand von Leberpräparaten wird die Trennung u. Isolierung der verschiedenartigen Zellinhaltsstoffe gezeigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 363—66. 28/1. 1935.) HEYNS.

St. J. von Przylecki und R. Majmin, *Über Polysaccharoproteide. II. Verbindungen mit denaturierten Proteinen*. (Vgl. C. 1932. I. 1207.) Es wird die Adsorption von Stärke u. Dextrin auf reine Albumine u. Globuline, sowie auf gemischte Protein-substanzen bei Anwesenheit von Salzen, bei verschiedenem  $\text{pH}$  u. bei verschiedener Koagulationsart der Proteinsubstanzen untersucht. Stärke wird auf reine Albumine nur bei bestimmtem  $\text{pH}$ , Dextrin nicht sicher feststellbar auf Albumin adsorbiert. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu früheren Feststellungen (vgl. v. PRZYLECKI u. GRYNBERG, C. 1933. I. 788). Die Globuline adsorbieren Dextrin, Glykogen u. Stärke, wobei die Salze wie auch bei den Albuminen je nach dem  $\text{pH}$  u. je nach der Natur der Polysaccharide teilweise adsorptionsfördernd u. teilweise adsorptionshindernd wirken. Salze mit zwei- u. dreiwertigen Anionen wirken stärker. Die globulinhaltigen Albuminsuspensionen besitzen eine verschiedene Adsorbierfähigkeit von Polysacchariden, je nach der Bereitungstechnik (Trocknung u. Koagulationsart) der Proteinsuspensionen. Die Unterschiede werden mit dem verschiedenen Bau der Oberflächen der in verschiedener Weise koagulierten Proteine erklärt. (Biochem. Z. 271. 168—73. 1934.) BACH.

St. J. von Przylecki und R. Majmin, *Über die Verbindung Myosin-Polysaccharid. III. Teil der Untersuchungen über Polysaccharoproteide*. (II. vgl. vorst. Ref.) Einem Bicarbonatauszug aus Rindermuskeln werden Polysaccharide, wie Stärke, Dextrin u. Glykogen zugesetzt. Bei Stärke entstehen bei  $\text{pH} > 7$  u.  $< 4$  Ausfällungen. Es wird auf eine Verb. Protein-Stärke von begrenzter Stabilität geschlossen. Mit der Steigerung der zugesetzten Stärkemengen vergrößert sich ihr Anteil in der Ausfällung, während der gebundene Stärkeanteil fällt. Verschieden stark gereinigte Myosinpräparate ergeben verschiedene  $M:P$ -Verhältnisse ( $M$  = Myosin,  $P$  = Polysaccharid). Diese werden auch von dem  $\text{pH}$ , an dem die Ausfällung erfolgt, beeinflusst. Der in der Verb. enthaltene Anteil von Polysaccharid steigt mit dem Mol.-Gew. des zur Anwendung gelangten Polysaccharidtypus. Die Anwesenheit von Salzen, insbesondere von  $\text{MgCl}_2$ , begünstigt die  $M:P$ -Verb. Aus dem  $M:P$ -Verhältnis u. dem bekannten oder geschätzten Mol.-Gew. der einzelnen Komponenten wird ein Verhältnis  $M_1P_{10}$  u. von  $M_1P_{>10}$  nachgewiesen, deren jeweilige Zus. vom  $\text{pH}$ , der Ggw. von Salzen u. von den Mengen der beiden Komponenten abhängig ist. Der Einfluß des Vol. der Lösungsmittel auf das Verhältnis  $M:P$  ist verschieden, je nachdem die Verss. ohne oder mit Zusatz von Salzen ausgeführt werden. Aus einem sich hierbei ergebenden Widerspruch zur Adsorptionsisotherme wird gefolgert, daß die Bindung nicht auf Adsorption, sondern

auf schwer zersetzbaren chem. Verb. beruhe. Es wird ferner gezeigt, daß auch im Solzustand Polysaccharidproteide existenzfähig sind. Eine Verb. Myosin-Glykogen im lebenden Muskel wird infolge der dort vorkommenden Salzkonz. sowie des Glykogen-gehalt. als wahrscheinlich bezeichnet. (Biochem. Z. 273. 262—72. 3/10. 1934.) BACH.

\* **R. I. Belkin**, *Der Einfluß der Hinterlappensubstanz der Hypophyse auf die Regeneration bei Axolotlen*. Vers.-Tiere (Axolotl), die in einer Pituglandolemulsion gehalten wurden, regenerierten ihre amputierten Extremitäten nach Ablauf von 46 Tagen, d. h. 15 Tage früher als die Kontrolltiere. Die regenerierten Extremitäten weisen keinerlei Abweichungen von der Norm auf. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] 2. 317—20. 1934. Jena, Univ. u. Genf, Univ.) KLEVER.

**J. Zeldenrust**, *Hypophysenvorderlappenhormone und die Bildung des experimentellen Teercarcinoms*. 60 Mäuse wurden mit Teer gepinselt.  $\frac{1}{3}$  von ihnen erhielt 2—3-mal wöchentlich 1 M.-E. Prolan subcutan; ein weiteres Drittel wurde mit einem alkal. Hypophysenextrakt (nach EVANS) behandelt. Prolan hatte einen fördernden Einfluß auf die durch das Teeren hervorgerufenen Veränderungen; bei den mit dem alkal. Hypophysenextrakt behandelten Mäusen trat in keinem Falle Geschwulstbildung ein. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 182—84. 10/1. 1935. Groningen, Univ., Patholog.-anatom. Lab.) WESTPHAL.

**Julius Bauer**, *Der Einfluß der Nebennieren und Hypophyse auf die Blutdruckregulation und Umstimmung der Geschlechtscharaktere beim Menschen*. Aus einer Übersicht über Arbeiten verschiedener Autoren wird gefolgert, daß die Nebennierenrinde wahrscheinlich mehrere Hormone produziert; neben Cortin ein weiteres, das einen ausgesprochenen Einfluß auf die Geschlechtlichkeit hat u. bei übermäßiger Produktion zur Umstimmung der Geschlechtscharaktere führen kann. Diese hormonale Intersexualität kann von Tumoren der Nebennierenrinde ausgehen. Die Beeinflussung des arteriellen Blutdruckes (Senkung oder Steigerung) von der Hypophyse aus erfolgt über die Nebennierenrinde; auf gleichem Wege bewirkt Veränderung der Hypophysenfunktion auch Umstimmung der Geschlechtscharaktere. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 157—61. 10/1. 1935. Wien.) WESTPHAL.

**Hans-Joachim Hamburger**, *Über den Einfluß von Fütterungslipämien auf die Insulin- und Adrenalinblutzuckerkurven*. Kinder erhielten in einem Eiweißbrei 15—30 g Cholesterin unter Beifügung von Schweinegalle zugefüttert. Die jetzt nach Insulininjektion eintretende Blutzuckersenkung war verstärkt u. verlängert, die nach Adrenalin einsetzende Blutzuckersteigerung war gegenüber der Norm abgeschwächt. (Klin. Wschr. 14. 96—97. 19/1. 1935. Hamburg-Eppendorf, Univ., Kinderklin.) WADEHN.

**H. E. Hoff** und **L. H. Nahum**, *Die Rolle des Adrenalins in der Erzeugung ventrikulärer Rhythmen und deren Aufhebung durch Acetyl- $\beta$ -methylcholinchlorid*. Bei n. Tieren (Katzen) verursachen intravenöse Adrenalininjektionen ventrikuläre Rhythmen. Benzol, Chlf. u. wahrscheinlich auch andere Faktoren sensibilisieren das ventrikuläre Myocardium gegen das Adrenalin des Körpers, so daß auf diesem Wege ventrikuläre Rhythmen auftreten. Acetylcholin u. Acetyl- $\beta$ -methylcholinchlorid verhindern in geeigneten Dosen diese ventrikulären Rhythmen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 235—45. Nov. 1934. Yale Univ. School of Med., Labor. Physiol.) MAHN.

**Akira Ohta**, *Einwirkung von Chininderivaten auf den Jodgehalt der endokrinen Organe*. Nach Chininzufuhr nimmt bei Kaninchen der Jodgehalt in Schilddrüse, Nebenniere, Leber u. Hoden (Ovarium) zu, im Blut u. besonders in Milz, Thymus, Hypophyse u. Pankreas ab. Nach 2-Hydrochinin war die Jodzunahme in den genannten Organen, außer in der Leber, in der es zur Abnahme kam, ebenfalls vorhanden. In der Milz war der Jodgehalt vermindert. (Sei-i-kwai med. J. 53. Nr. 11. 3—4. Nov. 1934. Tokio, Jikeikwai Med. Coll. Dep. of Pharmacol. [Nach engl. Ausz. ref.]) WADEHN.

**T. C. Sherwood** und **W. G. Luckner**, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Lebertran auf die Schilddrüse*. (Vgl. C. 1934. II. 793.) Das im Lebertran vorhandene Jod bewirkte keine Veränderung der Schilddrüse, jedoch trat durch die entsprechende Menge als KJ eine deutliche Änderung der Drüsenstruktur ein. Vitamin A verursacht ebenfalls Veränderungen innerhalb der Drüse, die beschrieben werden; Carotin u. Lebertran verursachen nicht die gleichen, aber in mancher Hinsicht ähnliche Veränderungen. (J. Nutrit. 9. 123—29. 10/2. 1935. Lexington, Univ., Dep. Anatomy and Physiol.) SCHWAIBOLD.

**E. Draxler** und **B. v. Issekutz jr.**, *Die Wirkung des Thyroxins auf den Stoffwechsel kaltblütiger Wirbeltiere*. Die Behandlung von Fröschen, Schildkröten u. den

Fischen *Lebistes reticulatus* u. *Triton cristatus* mit Thyroxin oder thyreotropem Hormon hatte eine Stoffwechselsteigerung nicht zur Folge. Zuckerproduktion u. die Adrenalinempfindlichkeit derart behandelter Frösche war n. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 177. 435—41. 29/1. 1935. Szeged, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**B. v. Issekutz** und **B. v. Issekutz jr.**, *Wirkungsort des Thyroxins*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Katzen, die sich in tiefer Luminarnarkose befinden u. deren Gehirnbasis dadurch gelähmt ist, hat das Thyroxin keine stoffwechselsteigernde Wrkg. mehr. Ebenso unwirksam ist Thyroxin bei Tieren, die durch Dekapitation oder durch cervicale Durchschneidung des Rückenmarkes poikilotherm gemacht sind. Die Durchschneidung des Rückenmarkes in Höhe des I./II. Dorsalsegmentes, unter der die Wärmeregulierung erhalten bleibt, hemmt die Thyroxinwrkg. nicht. Der Wirkungsort des Thyroxins muß daher in den Wärmeregulierungszentren, im Zwischenhirn, gesucht werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 177. 442—49. 29/1. 1935. Szeged, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**M. Coppo** und **M. Pisa**, *Über die Wirkung kleiner Nebenschilddrüsenhormondosen auf das Magnesium des Organismus*. Zuführung kleiner Dosen Parathormon (1 Einheit pro Tag) führte bei Ratten eine Verminderung des Mg-Geh. des Gesamtorganismus u. des Aschengeh. herbei. Das Mg verhielt sich also gegensätzlich wie das Ca. Man kann annehmen, daß die Einw. des Nebenschilddrüsenhormons auf den Mineralstoffwechsel über die Beeinflussung des Mg-Geh. erfolgt. (Z. ges. exp. Med. 95. 675—81. 20/2. 1935. Rom, Univ., Med. Klin.) WADEHN.

**Maurice Bruger** und **Herman O. Mosenthal**, *Die sofortige Beeinflussung des Plasmacholesterins durch Injektion von Insulin und Adrenalin beim Menschen*. Injektion von Insulin bewirkt im allgemeinen weder bei n., noch bei diabet. Versuchspersonen eine Veränderung des Cholesterinspiegels des Plasmas. Auch Adrenalininjektionen lassen meist den Cholesterinspiegel unverändert. (J. clin. Invest. 13. 399—409. 1934. New York, Post-Graduate Med. School and Hospital.) H. WOLFF.

**William S. Collens**, **George Lerner** und **Solomon M. Fialka**, *Insulinallergie. Behandlung mit Histamin*. Die Allergie gegen *Insulin*, die sich im Auftreten schwerer Rkk. an der Stelle der Injektionen äußert, wird als echte Antikörper-Antigenrk. aufgefaßt. Durch eine desensibilisierende Behandlung mit Injektionen von *Histaminphosphat* konnte in einem Fall die Allergie aufgehoben werden. (Amer. J. med. Sci. 188. 528—33. Okt. 1934. Brooklyn, N. Y., Israel Zion Hosp.) H. WOLFF.

**J. La Barre**, *Die Rolle der Hormone des Duodenum (Sekretin) im Zuckerstoffwechsel*. N. Hunden wurden intraduodenal 5‰ verd. Salzsäure (2,5—5 ccm pro kg) verabreicht; es erfolgte eine Abnahme des Blutzuckers infolge erhöhter Sekretion des Pankreas. Im Symbiosevers. wurde festgestellt, daß nach intraduodenaler Verabreichung von 50 bis 90 ccm 5—8‰ verd. Salzsäure eine erhöhte Insulinausschüttung erfolgte; bei den Hunden, die das venöse Pankreasblut der injizierten Tiere aufnahmen, trat Senkung des Blutzuckers ein. Intraduodenale Injektionen von Säure in den exokrinen Teil des degenerierten Pankreas bewirkte, ebenso wie bei Hunden mit intaktem Pankreas, Hypoglykämie. Die Injektion von verd. Salzsäure in total pankreasektomierte Hunde hatte ebenfalls Abfall des Blutzuckers zur Folge; hierfür wird das Sekretin verantwortlich gemacht. Verss. mit Inkretin (vgl. C. 1934. I. 3872) ergaben eine Heilwrkg. bei diabet. Hunden. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [5] 14. 469—86. 1934.) WESTPHAL.

**Adolph Sachs**, **Victor E. Levine** und **A. Appelsis Fabian**, *Kupfer und Eisen im menschlichen Blut*. Der durchschnittliche *Cu*-Geh. im Blut n. Männer u. Frauen wurde mit 0,132 mg in 100 ccm Blut ermittelt. Der durchschnittliche *Fe*-Geh. beträgt bei Männern 50, bei Frauen 45 mg-%. Bei anäm. Zuständen findet sich neben verringertem *Fe*-Geh. ein Anstieg der *Cu*-Werte, worin ein reakt. Vorgang zu erblicken ist, da *Cu* offenbar als Reizsubstanz für die Blutneubldg. zu betrachten ist. Im Blute schwangerer Frauen findet sich ebenfalls eine Vermehrung des *Cu* neben einem *Fe*-Defizit. Das mütterliche Blut ist *Cu*-reicher als das Nabelschnurblut; letzteres ist *Cu*-ärmer als das Blut n. Erwachsener. (Arch. internal Med. 55. 227—53. Febr. 1935. Omaha, Creighton Univ., School of Med.) H. WOLFF.

**T. Jolán Truka**, *Über den Milchsäuregehalt des Blutes in der Schwangerschaft und im Wochenbett*. Der n. Milchsäuregeh. des Blutes hängt unter anderem stark von der Jahreszeit ab, deswegen sollten eventuelle Änderungen prinzipiell nur dann als erwiesen gelten, wenn beide Werte sich auf denselben Monat des Jahres beziehen. Im 9. Schwangerschaftsmonat steigt der Milchsäuregeh. des Blutes um 40—50%.

Die erhöhten Milchsäurewerte sinken erst nach mehreren Tagen des Wochenbettes auf den n. Wert, somit kann die Steigerung nicht einer gesteigerten Muskelätigkeit, sondern eher der während der Schwangerschaft eingetretenen Stoffwechselländerung zugeschrieben werden. (Magyar orvosi Archivum 35. 482—86. 1934. Pécs, Ungarn, Frauenklinik d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh. u. engl.] SAILER.

**Odilo Kastl**, *Ist das Thrombin eine Calciumverbindung?* Vf. prüft die Angaben von LOUCKS u. SCOTT (vgl. C. 1930. I. 2578), wonach Thrombin eine Calciumverb. darstellt, nach, kann sie jedoch in keinem einzigen Falle bestätigen. Vf. selbst gewinnt aus quantitativ entkalkten Seris Thrombinpräparate von genau der gleichen Aktivität wie aus kalkhaltigen Seris. Vf. schließt daraus, daß Thrombin keine Calciumverb. vorstellt. (Biochem. Z. 274. 452—60. 30/11. 1934.) BREDERECK.

**I. Gyula Fazekas** und **K. Wagner**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über den Fettgehalt des Blutes bei Ammoniakvergiftungen*. Es wurde auf chem. Wege der Blutfettgeh. gesunder u. ammoniakvergifteter Kaninchen u. Katzen untersucht, wobei bei ersteren ein 3,0<sub>00</sub>ig., bei letzteren ein 2,7<sub>00</sub>ig. Blutfettgeh. in gesundem Zustande festgestellt wurde. Der Blutfettgeh. ammoniakvergifteter Tiere zeigte eine beträchtliche, in einem Falle sogar eine fünffache Vermehrung. Die Vermehrung stieg stufenweise ungefähr bis zum 6. Tage nach der Vergiftung, dann folgte eine allmähliche Abnahme, aber auch am 24. Tage war die Lipämie noch nachzuweisen. (Magyar orvosi Archivum 35. 487—89. 1934. Berlin, Collegium Hungaricum u. Forens.-med. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh. u. engl.] SAILER.

**Heinrich Waelsch** und **Sigurd Kittel**, *Über die Bindung des Kaliums im Serum beim normalen und diabetischen Menschen*. Mit der C. 1934. I. 2776 beschriebenen Methodik wurde die Wanderung des K im Serum von Diabetikern, die Wanderung des Serumkaliums nach Zusatz von K-Salzen, bei künstlicher u. alimentärer Glykämie, die Wanderung des K nach Vergärung des Blutzuckers u. die Wanderung des Blutzuckers u. des Gesamt-P untersucht. Im Serum des gesunden Menschen ist das K zum überwiegenden Teil komplex gebunden, es wandert im Elektrophoresensvers. anod. Im Serum des Diabetikers ist das Gleichgewicht zugunsten des ionisierten, kathod. wandernden K verschoben. Nach *Insulin*-behandlung wird das gebundene K nicht vermehrt gefunden. Werden zum Serum eines gesunden Menschen K-Salze zugesetzt, so kann von ungefähr 25 mg-% K an ein kathod. Überschuß festgestellt werden. Auch durch Zusatz von Glucose zum Serum wird an diesem Befund nichts geändert. Hingegen ist im Serum bei alimentärer Hyperglykämie eine erhöhte Bindungsfähigkeit für K feststellbar. — Durch Vergärung des Serumzuckers kann die Bindung des K gel. werden, es zeigt sich eine Anreicherung des ionisierten, kathod. K. — Durch Verss. an Serumzucker konnte die anod. Wanderung der Glucose bestätigt werden. — Die Verss. mit Serumphosphor ergaben kein eindeutiges Resultat. (Kolloid-Z. 68. 342—46. Sept. 1934. Prag, Deutsche Univ., Med.-chem. Inst.) KLEVER.

**M. Paic**, *Ultravioletabsorptionsspektren syphilitischer Sera*. (Arh. Hemiju Farmaciju 8. 131—32. 1934. — C. 1934. II. 2999.) PANGRITZ.

**Robert G. Linton**, *Die ökonomischen Möglichkeiten einer wissenschaftlichen Ernährung*. An Beispielunters. über die Zus. (Nährstoffe, Salze) von Weidegras u. deren jahreszeitliche Schwankungen werden einige Möglichkeiten für eine Steigerung der Ausbeute unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit besprochen. (J. State Med. 43. 125—31. März 1935. Edinburgh, Royal Veterin. Coll.) SCHWAIBOLD.

**Arthur H. Smith** und **Paul K. Smith**, *Anorganische Salze in der Ernährung*. X. *Das Elektrolytgleichgewicht im Serum von Ratten bei einer an anorganischen Bestandteilen armen Nahrung*. (IX. vgl. C. 1935. I. 1408.) Verss. an 3 Gruppen von Tieren mit n. bzw. mit salzreicher Ernährung bzw. mit einer Menge von n. Nahrung, die derjenigen entsprach, die die Tiere bei salzreicher Nahrung aufnahmen. Vers.-Dauer 90 Tage. Zufuhr von 0,32 Milliäquivalenten an Basen pro Tag bei der salzreichen Nahrung. Bei dieser hörte die Gewichtszunahme auf, zugleich verringerte sich die Nahrungsaufnahme u. die Basen werden im Organismus festgehalten durch Ersatz derselben durch NH<sub>3</sub> im Harn. Der Organismus ist durch diese Veränderungen imstande, eine weitgehende Konstanz des Gleichgewichts der Elektrolyte im Blut auch unter sehr ungünstigen Bedingungen aufrecht zu erhalten. (J. biol. Chemistry 107. 681—88. Dez. 1934. New Haven, Univ., Dep. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Amos E. Light**, **Paul K. Smith**, **Arthur H. Smith** und **William E. Anderson**, *Anorganische Salze in der Ernährung*. XI. *Veränderungen in der Zusammensetzung des gesunden Tieres durch eine salzarme Ernährung*. (X. vgl. vorst. Ref.) Während einer

Vers.-Zeit von 90 Tagen trat starker Fettverlust ein, wenig oder keine Veränderung des Aschegeh., eine geringe Zunahme des % Geh. an Proteinen u. ein geringer Verlust an Mg, Ca u. P. Trotz geringer Na- u. Cl-Zufuhr waren die Mengen pro kg Körpergewicht nicht merklich verringert, dagegen fanden sich stark verringerte Mengen an C u. P u. eine Herabsetzung des Verhältnisses von Ca: P im Vergleich zu den Kontrolltieren. Es wird demnach die chem. Zus. des Gesamtorganismus dahingehend verändert, daß eine bestmögliche Ausnutzung der gebotenen Nahrung zur Erhaltung der vitalen Gleichgewichte u. der wichtigsten Gewebe ermöglicht wird. (J. biol. Chemistry 107. 689—95. Dez. 1934.) SCHWAIBOLD.

**S. P. Niyogi, N. Narayana und B. G. Desai**, *Untersuchungen über den Nährwert pflanzlicher Nahrungsmittel Indiens*. IV. Nährwert der Mungobohne, *Phaseolus mungo*, und der Strahlenbohne, *Phaseolus radiatus*. (III. vgl. C. 1932. I. 2600.) Die Globuline der beiden ind. Hülsenfrüchte wurden isoliert u. analysiert. Die biol. Werte u. Verdaulichkeiten der Proteine von *Phaseolus radiatus*, *Phaseolus mungo*, *Cajanus indicus* u. Pisum arvense wurden nach MITCHELLS Methode bestimmt. In Tabellen sind die Analysenwerte der Globuline der 10 gebräuchlichsten ind. Hülsenfrüchte u. die Resultate der Stoffwechselverss. wiedergegeben. Im Durchschnitt wurde gefunden, daß nur etwa 50% der Gesamtproteine in diesen Hülsenfrüchten im Tierkörper nutzbar sind. (Indian J. med. Res. 19. 1041—54. Parel, Bombay, Seth Gordhandas Sunderdas Medical College.) PANGRITZ.

**S. P. Niyogi, N. Narayana und B. G. Desai**, *Der Nährwert pflanzlicher Nahrungsmittel Indiens*. V. Der Nährwert von Ragi (*Eleusine coracana*). (IV. vgl. vorst. Ref.) 4%ig. NaCl-Lsg. u. 70%ig. h. A. entfernen etwa 20% des Gesamt-N von Ragi; der Rest wird selbst mit verd. Alkali nicht ausgezogen. Das in A. 1. Protein Eleusinin wurde isoliert u. analysiert. Der biolog. Wert u. die Verdaulichkeit der Gesamtproteine dieser Hirse ergaben sich zu 90,5 bzw. 77,5%. (Indian J. med. Res. 22. 373—82. 1934.) GROSZFELD.

**N. C. Datta und B. N. Banerjee**, *Untersuchungen über den Nährwert von Milch und Milchprodukten*. Der wachstumsfördernde Faktor in der Milch einer stallgefütterten Sindikuh war etwas höher als bei einer gewöhnlichen Weidekuh, obwohl der Milch-ertrag letzterer höher lag. Der Nährwert von reinem Ghee war der gleiche wie in der ursprünglichen Butter. Der wachstumsfördernde Faktor von Rahm entspricht nahezu der äquivalenten Menge Milch. Weibliche Ratten zeigten nur wenig oder kein Wachstum für eine Periode von 4—5 Monaten kurz nach ihrer Reife, auch nicht bei Ergänzungen mit genügend Milch, Butter oder Lebertran. Für prakt. Zwecke ist der Nährwert von Milch dem von Butter oder Ghee überlegen. Milch besitzt ausgesprochene Anreizwrkg. auf das Wachstum u. ruft dadurch größeren Milchverzehr hervor. (Indian J. med. Res. 22. 341—51. 1934. Bangalor, Indian Inst. of Science.) GROSZFELD.

**Julius H. Hess, Henry G. Poncher und Helen Woodward**, *Faktoren, die die Ausnutzung des Calciums und Phosphors von Kuhmilch beeinflussen*. Nach dem Basenaustauschverf. von LYMAN, BROWNE u. OTTING (vgl. C. 1934. I. 2509) behandelte Kuhmilch hielt bei 100 cem Milch/kg Körpergewicht ein n. wachsendes Kind in positiver Ca- u. P-Bilanz. Da beim Austausch der Geh. der Milch an Ca u. P vermindert wird, beweisen die Verss. eine höhere Ausnutzung dieser Stoffe. Der Mechanismus dabei beruht auf 3 Faktoren: Beschaffenheit (size) des Quarg, Zustand des Ca u. Rk. der Asche. Nach Auswertung der bei Ultrafiltration u. Stoffwechselverss. erhaltenen Ergebnisse erscheint es notwendig, alle drei Faktoren zu beeinflussen, um bei einem Minimum an Milchfütterung ein Maximum an Ca- u. P-Aufnahme zu erzielen. Beim Basenaustauschverf. werden der Quarg verändert, die Menge des ultrafiltrierbaren Ca erhöht u. die Aschenrk. nach der bas. Seite hin verschoben, woraus sich die günstige Wrkg. erklärt. (Amer. J. Diseases Children 48. 1058—71. Nov. 1934. Chicago, College of Medicine, Univ.) GROSZFELD.

**William Weston**, *Spezialmilch bei der Lösung des Jodmangelproblems*. Milchproben aus verschiedenen Gegenden wurden untersucht u. Jodgehh. von 392—1872  $\gamma$  pro kg Trockenmilchpulver bei natürlicher Ernährung der Kühe festgestellt. Mit der Milch mit dem höchsten Jodgeh. wurden zahlreiche Ernährungsverss. an Kindern (neben entsprechenden Vergleichskindern) durchgeführt. Die Wrkgg. auf Wachstum u. Entw. waren meist günstiger, ebenso die Besserungserscheinungen bei verschiedenartig geschwächten Kindern gegenüber den Vergleichskindern mit der vorhandenen jodärmeren Milch. Hinsichtlich Kropfverhütung u. Heilung, sowie Ca-, P- u. Mg-Gleichgewicht

wurden gleichfalls günstige Wrkgg. beobachtet. (Arch. Pediatrics 51. 683—90. Nov. 1934. Columbia.) SCHWAIBOLD.

**Amy L. Daniels, Mary K. Hutton, Elizabeth M. Nott, Olive E. Wright, Gladys J. Everson und Florence Scoular**, *Eine Untersuchung des Proteinbedarfs von Vorschulkindern*. Unterss. an 24 n. Kindern (121 Verss.) im Alter von 37—66 Monaten bei Vers.-Perioden von 14—21 Tagen, während deren 0,9—1,6 g Protein pro Pfund (engl.) Körpergewicht zugeführt wurden. Die Auswertung geschah in bezug auf das Körpergewicht sowie auf die Kreatininausscheidung (Muskelbedarf); letztere Methode gab zuverlässigere Werte. Demnach sollen Kinder in diesem Alter etwa 3,2 g Protein pro kg Körpergewicht ( $N \times 6,25$ ) erhalten bei einer Nahrung, deren N-Geh. mindestens zu 50<sup>0</sup>/<sub>100</sub> aus tier. Proteinen besteht. (J. Nutrit. 9. 91—107. 10/1. 1935. Iowa, Univ., Child Welfare Res. Stat.) SCHWAIBOLD.

**Jennie Tilt und Catherine F. Walters**, *Eine Untersuchung über den Grundstoffwechsel und die Nahrung von normalen weiblichen Studierenden in Florida*. Der Grundstoffwechsel der dort lebenden Personen war merklich niedriger als von solchen aus dem Norden, die mittleren Abweichungen von den nach HARRIS-BENEDICT berechneten Werten betragen — 13,0 bzw. — 7,8<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Eine Beziehung zwischen Grundstoffwechsel u. Protein- oder Calorienzufuhr bestand nicht. (J. Nutrit. 9. 109—17. 10/1. 1935. Tallahassee, State Coll. for Women.) SCHWAIBOLD.

**Samuel Lepkovsky, Roy A. Ouer und Herbert M. Evans**, *Der Nährwert der Fettsäuren von Schweinefett und einiger deren Ester*. (Vgl. C. 1932. II. 2072.) Synthet. Schmalz, hergestellt durch Verseifung von Schmalz, Gewinnung der Fettsäuren, Dest. u. Verestern mit Glycerin, hatte bei Ratten den gleichen Nährwert wie das Ausgangsmaterial (25 oder 60<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Nahrung). Die freien Fettsäuren, mit oder ohne Glycerinzusätze waren bei 25<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Nahrung gute Energiequellen, bei 60<sup>0</sup>/<sub>100</sub> waren sie den Glyceriden unterlegen. Bei 25<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Nahrung waren die Methyl- u. Äthylester ebenfalls von guter Wrkgg., bei 60<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der ersteren war das Wachstum sehr gering, bei 60<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der letzteren war anfangs die Sterblichkeit erheblich, die überlebenden Tiere wuchsen verhältnismäßig gut. Von den Estern zweiwertiger Alkohole, die untersucht wurden, verhielten sich diejenigen mit Propylenglykol am besten, diejenigen mit Äthyl- u. Diäthylenglykol schlecht u. bei diesen zeigten die Vers.-Tiere schwere Nierenschädigungen. (J. biol. Chemistry 108. 431—38. Febr. 1935. Berkeley, Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIBOLD.

**C. H. Best und M. Elinor Huntsman**, *Über die Wirkung von Cholin auf das Fett der Leber von Ratten bei verschiedenen Ernährungszuständen*. (Vgl. C. 1934. II. 1944.) Die Ergebnisse der Verss. zeigen, daß Cholinzusätze nicht nur die Fettabgabe aus der Leber unter verschiedenen Ernährungsbedingungen stark beschleunigen, sondern auch, daß das in der Nahrung natürlich vorkommende Cholin als ein wichtiger Faktor zur Regelung der Fettablagerung in der Leber anzusehen ist, u. daher möglicherweise als notwendiger Nahrungsbestandteil, dessen vollkommenes Fehlen zu einer übermäßigen Fettanhäufung in der Leber führen kann. (J. Physiology 83. 255—74. 9/2. 1935. Toronto, Univ., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**C. H. Best, D. L. Maclean und Jessie H. Ridout**, *Cholin und Leberfett bei Phosphorvergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) Cholin beschleunigte während der Erholungsperiode von phosphorvergifteten Ratten die Fettabgabe aus der Leber, verhinderte die Fettablagerung nach Injektion großer Mengen an P jedoch nicht. Bei Cholinmangel sank der Fettgeh. während der Beobachtungszeit kaum. Die im übrigen vorhandenen degenerativen Veränderungen werden hinsichtlich ihrer Dauer durch Cholin nicht beeinflusst. (J. Physiology 83. 275—84. 9/2. 1935.) SCHWAIBOLD.

**Maurice L. Tainter, Windsor C. Cutting und A. B. Stockton**, *Über die Anwendung von Dinitrophenol bei Ernährungsstörungen*. (Vgl. C. 1934. II. 276.) Zusammenfassender Bericht u. neuere Beobachtungen über die Wirkungsweise u. unerwünschte Nebenwrkgg. dieses Stoffes (medizin. Anwendung, Todesfälle, Hauterscheinungen, Leberschädigungen, Wrkgg. auf Niere, Kreislauf, Blut u. Verdauungstrakt). Anwendung gegen Fettsucht u. vielleicht andere Ernährungsstörungen, wenn Diätbehandlung unwirksam ist. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 24. 1045—53. Okt. 1934. San Francisco, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

\* **Carlo Verdozzi**, *Vitamine und Avitaminosen*. Krit. Zusammenfassung der Arbeiten über die Pathologie der Avitaminosen in Zusammenhang mit den allgemeinen Krankheitsbildern mit dem Ziel, eine sichere Grundlage für die Bewertung der klin. Symptome

u. der veränderten Organfunktionen zu finden. (Ann. Igien 44 ([N. S.] 17). 933—59. Nov. 1934. Cagliari, Univ., Allg. Patholog. Inst.) GHRKE.

**J. Fine**, *Über den Einfluß von Avitaminosis auf den Verlauf von Trypanosomeninfektion*. In Verss. an Ratten ergab sich kein deutlicher Unterschied des Verlaufs einer Infektion mit *Trypanosoma brucei* bei n. u. bei A-Mangeltieren. (J. of Hyg. 34. 154—56. 1934. Edinburgh, Univ., Usher Inst. Publ. Health.) SCHWAIBOLD.

**Erik Agduhr**, *Ergosterin vermehrt die Fortpflanzungsfähigkeit der Versuchstiere und normale Geschlechtsfunktionen erhöhen ihre Widerstandskraft gegen die toxische Wirkung des Ergosterins*. Männliche Mäuse zeigten sich wesentlich empfindlicher gegen Überdosierung mit bestrahltem Ergosterin als weibliche. Die Fortpflanzungsfähigkeit wird durch 200  $\gamma$  bestrahltes Ergosterin beträchtlich vermehrt. Es wird nicht nur Brunst erzeugt, sondern auch eine Beeinflussung der postnatalen Entw. mehrerer endokriner Drüsen, teils fördernd, teils hemmend bei den beiden Geschlechtern. Die Möglichkeit n. Geschlechtstätigkeit erhöht die Widerstandskraft gegen die tox. Wrkg. von D, bei Männchen sinkt die Letalität von 65 auf 7%, bei Weibchen von 8 auf 0%. Nach der mikromorpholog. Methode des Vf. wurden bisher Hypophyse, Schilddrüse u. Nebenschilddrüse in bezug auf die genannten Wrkgg. des bestrahlten Ergosterins untersucht. (Z. Vitaminforschg. 4. 54—66. Jan. 1935. Upsala, Univ., Histolog. Dep.) SCHWAIBOLD.

**M. J. L. Dols**, *Die vergleichsweise antirachitische Wirksamkeit von bestrahltem Ergosterin und von Lebertran beim Huhne und eine Beschreibung einer zuverlässigen Methode zur Bestimmung von rachitischer Beinschwäche beim Küken*. Bestrahltes Ergosterin war prophylakt. weniger wirksam als die gleiche Anzahl von Ratteneinheiten D in Form von Lebertran. Es handelt sich nicht um zusätzliche Wrkg. von Vitamin A. Es scheint D in Lebertran nicht ident. mit D des Bestrahlungsprod. zu sein. Als Erkennung des rachit. Zustandes wurde die Prüfung des Zustandes der Rippen (Verkrümmungen u. a.) post mortem angewandt. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 19. 290—94. 1934. Amsterdam, Univ., Lab. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**M. van Eekelen, A. Emmerie und L. K. Wolff**, *Über die „Lovibond Einheit“ des Vitamin A*. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Einheiten für das Vitamin A werden verglichen. 1 C. L. O (Lebertran)-Einheit entspricht = 10 Blauwerten = 50 Lovibondeinheiten WOLFF = 550 Blaucinheiten MOORE; 1 C. L. O.-Einheit = 125  $\gamma$  Vitamin A = 208 internationale Einheiten. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 172—75. 10/1. 1935. Utrecht, Univ., Laboratory of Hygiene.) WESTPHAL.

**M. van Eekelen und A. Emmerie**, *Die Bestimmung von Carotin und Vitamin A im Blutserum durch die Alkalibehandlungsmethode*. Die Methode von MOORE u. anderen wurde auf Blutserum angewandt. 10 ccm Serum wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 1 cem 60%ig. KOH auf kochendem Wasserbad erhitzt; Aufarbeitung in Äther, mit 3% KOH ausgeschüttelt; nach Zusatz von SbCl<sub>3</sub> nach LOVIBOND-Einheiten bestimmte Werte der Alkalimethode sind etwas höher als mit der Alkoholmethode. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4. 171—72. 10/1. 1935. Utrecht, Univ., Lab.) WESTPHAL.

**J. P. Spruyt**, *Vergleichende Bestimmungen des Gehaltes des Reises an antineuritischem Vitamin durch Versuche am Reissvögel und an der Ratte*. In Verss., die an den gleichen Reisarten in Batavia an Reissvögeln u. in Holland an Ratten (Gewichtskurven) durchgeführt wurden, ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der Resultate. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 19. 295—300. 1934. Amsterdam, Univ. Lab. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Herbert M. Evans und Samuel Lepkovsky**, *Über die einsparende Wirkung von Fett gegenüber Vitamin B*. VIII. *Über die Abnahme von Vitamin B in den Geweben der Ratte*. (VII. vgl. C. 1935. I. 430.) Bei wachsenden Ratten übt Zufuhr von Fett eine schonende Wrkg. auf den B-Geh. der Gewebe aus. Der Verlust an B mit den Faeces steht in keiner Beziehung zu der Abnahme in den Geweben; das Fett verringert demnach den B-Verbrauch beim Stoffwechsel. Bei B-frei u. fettarm ernährten Tieren tritt absol. u. relativ Abnahme des B-Geh. der Muskeln ein, bei B-freier u. fettreicher Nahrung vermindert sich die relative Menge um die Hälfte, die absol. Menge bleibt etwa gleich, da das Muskelgewicht sich verdoppelt. Anfänglich findet der größte B-Entzug bei der Leber statt. Es wurde noch der % Geh. von Herz u. Blut an Fett u. deren JZZ., sowie bei Blutfett die Sterine u. Sterinester bestimmt. Die Bedeutung der hierbei gemachten Befunde ist noch nicht erkennbar. (J. biol. Chemistry 108. 439—55. Febr. 1935. Berkeley, Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIBOLD.

**G. Amantea**, Über den „Beri-Beri-Quotienten“ und über seine Anwendung zur Untersuchung zum Studium des antineuritischen Faktors B<sub>1</sub>. Als „Beri-Beriquotienten“ (Q<sub>b</sub>) wird das Verhältnis: Verbrauchter Reis + Gewichtsverlust/Anfangsgewicht bezeichnet. (Quaderni Nutrizione 1. 192—200. 1934. Rom, Univ.) WILLSTAEDT.

**V. Famiani**, Neuere Beobachtungen über das Verhältnis zwischen Auswirkungen des experimentellen Skorbutus und Menge der verarbeiteten Nahrung. Nach Verss. des Vf. besteht wohl ein enges Verhältnis zwischen experimentellem Skorbut u. der Höhe des Nahrungsmittelmangels, doch genügen die Beziehungen nicht zur Aufstellung eines Skorbutquotienten C (Q<sub>c</sub>) analog dem Beri-Beriquotienten. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 20. 129—34. 1934. Rom.) GRIMME.

**E. Schiödt**, Über gastrointestinale Affektionen infolge von Vitaminmangel. In Fütterungsverss. an 105 Ratten wurden bei B<sub>1</sub>- u. B<sub>2</sub>-Mangel im Verdauungstrakt verschiedene charakterist. Vitaminmangelerscheinungen festgestellt, vor allem auch Capillarhämorrhagien, jedoch keine Achlorhydrie u. Atrophie. Magenblutung war bei B<sub>1</sub>-Mangel sehr häufig, Darmblutung bei B<sub>2</sub>-Mangel. Die Bedeutung der Ergebnisse wird besprochen im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Avitaminosis auf Grund von Magendarmkrankungen (Resorptionsstörungen), andererseits diese auf Grund von Vitaminmangel in der Nahrung zustande kommen können, weiter im Zusammenhang mit möglicherweise häufigem Auftreten solcher Erkrankungen beim Menschen auf Grund von unvollständiger Nahrung (zu geringer Vitamingeh.). (Acta med. scand. 84. 456—95. 11/2. 1935. Kopenhagen, Univ., Inst. Hyg.) SCHWAIBOLD.

**W. H. Schopfer**, Ein pflanzliches Prüfungsobjekt für Vitamin B<sub>1</sub>. Ein Pilz der Familie der Mucorineen (*Phycomyces blakesleeanus*), der auf künstlichem Nährboden nicht gedeiht, ist unter diesen Verhältnissen für Vitamin B<sub>1</sub> besonders empfindlich, indem 0,0005  $\gamma$  pro cem zu seiner Entw. genügen. Er wird daher als sehr empfindliches Prüfungsobjekt für B<sub>1</sub> vorgeschlagen. (Z. Vitaminforschg. 4. 67—75. Jan. 1935. Bern, Univ., Botan. Inst.) SCHWAIBOLD.

**H. v. Euler**, Über das Vitamin B<sub>2</sub> der Hefe. Zusammenfassendes Referat. (Svenska Bryggerifören. Månadsbl. 49. 385—90. Dez. 1934. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

**B. C. Guha** und **H. G. Biswas**, Renoflavin und Vitamin B<sub>2</sub>. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 427—28. 6/3. 1935. — C. 1935. I. 2038.) SCHWAIBOLD.

**N. Jarussowa**, Getrocknete Mohrrüben als Vitamin-C-Träger. Die zur Unters. vorliegenden getrockneten Mohrrüben enthielten prakt. kein Vitamin C. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 2. 44—45. 1934. Moskau, Inst. f. Volksernährung, Vitamin-Abt.) KLEVER.

**N. Schepilewskaja**, Vitaminträgerstudien. III. Grüne Zwiebeln als C-Vitaminträger. (II. vgl. C. 1932. II. 1649.) Die Best. des Vitamin-C-Geh. im Saft grüner Zwiebeln zeigte, daß deren unterste prophylakt. Dosis für junge Meerschweinchen zwischen 2 u. 5 cem u. zwar näher an 2 als an 5 cem liegt, so daß man annehmen kann, daß in 1 l des Saftes der grünen Zwiebeln etwa 333 Vitamin-C-Einheiten enthalten sind. Somit gehören die grünen Zwiebeln ihrer Aktivität nach zu den stärksten antiskorbut. Mitteln. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 389—91. 1934. Moskau, Inst. f. Ernährungphysiologie.) KLEVER.

**Natalie Jarussowa**, Vitaminträgerstudien. IV. Frische und gesalzene Gurken, getrocknete Mohrrüben als C-Vitaminträger. (III. vgl. vorst. Ref.) Über den Vitamin-C-Geh. der Gurken vgl. C. 1934. II. 1154 u. der Mohrrüben vorvorst. Ref.) (Z. Unters. Lebensmittel 68. 291—94. 1934. Moskau, Inst. f. Volksernähr.) KLEVER.

**Natalie Jarussowa** und **Bella Janowskaja**, Vitaminträgerstudien. V. Knoblauch und konservierter Sauerampfer als C-Vitaminträger. (IV. vgl. vorst. Ref.) Gelagerter Knoblauch enthielt prakt. kein Vitamin C. — Die antiskorbut. Aktivität (Verss. an Meerschweinchen) der untersuchten Sauerampferkonserven liegt zwischen 100 u. 200 Vitamin-C-Einheiten pro kg Konserven. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 394 bis 395. 1934. Moskau, Inst. f. Volksernähr., Abt. f. allg. Physiologie.) KLEVER.

**Natalie Jarussowa**, Vitaminträgerstudien. VI. Mandarinen, Wassermelonen, frische und getrocknete schwarze Johannisbeeren, Vogelbeeren und Moosbeeren als C-Vitaminträger. (V. vgl. vorst. Ref.) 1. Mandarinen. Als unterste prophylakt. Dosis erwiesen sich bei Meerschweinchenverss. 2 cem Mandarinenensaft. Der Geh. der kaukas. Mandarinen an Vitamin C entspricht demnach 500 Einheiten in 1 l Saft oder 450 Einheiten in 1 kg des Prod. 2. Wassermelone. Die niedrigste prophylakt. Gabe des Wassermelonenfleisches beträgt etwa 11 g, demnach kann man seine antiskorbut. Aktivität auf etwa 90 Einheiten pro kg schätzen. 3. Getrocknete schwarze

**Johannisbeeren** frischer Ernte enthalten 140 Vitamin-C-Einheiten, 1 Jahr gelagerte 125 Einheiten pro kg. 4. **Frische schwarze Johannisbeeren.** Der Saft der schwarzen Johannisbeeren zeigt eine therapeut. Wrkg. schon bei Gaben von 3 u. 1 ccm bei experimenteller Skorbut der Meerschweinchen, so daß die Ergebnisse nochmals bestätigen, daß die schwarzen Johannisbeeren starke Vitaminträger sind. 5. **Vogelbeeren.** Die antiskorbut. Aktivität wildwachsender Vogelbeeren beträgt etwa 400 Einheiten pro kg. Eine Gabe von 2,5 g schützt die Meerschweinchen vollkommen vor Skorbut. 6. **Moosbeeren.** Frische Moosbeeren zeigten eine Aktivität, die zwischen 100 u. 200 Einheiten in 1 l Saft oder 80—160 Einheiten pro kg des Prod. liegt. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 395—403. 1934. Moskau, Inst. f. Volksernähr., Vitaminabt.) KLEVER.

**N. Schepilewskaja, Vitaminträgerstudien.** VII. *Tannennadeln als Vitamin-C-Träger.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 2097 referierten Arbeit. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 403—06. 1934.) KLEVER.

**Natalie Jarussowa, Vitaminträgerstudien.** VIII. *Marmelade mit aus Tannennadelnaufguß erhaltenem antiskorbutischem Konzentrat.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die antiskorbut. Aktivität einer Marmelade, die durch Zusatz von 10% eines aus Tannennadelaufguß bereiteten Konzentrats mit Vitamin C angereichert war, ist auf nicht weniger als auf 333 Einheiten in 1 kg des Prod. zu schätzen. Die unterste prophylakt. Dosis dieser Marmelade für Meerschweinchen beträgt nicht mehr als 3 g. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 407—08. 1934. Moskau.) KLEVER.

**N. Jarussowa, Marmelade mit aus Tannennadelaufguß erhaltenem antiskorbutischem Konzentrat.** Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 4. 83—86. 1934.) KLEVER.

**H. S. Olcott, Vitamin E. II. Stabilität von Konzentraten gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.** (I. vgl. C. 1934. II. 464.) Vitamin E wird durch Ozon, Benzopersäure, K-Amid, K-Äthylat u. Chlor zerstört. Chlorierte u. bromierte Konzentrate können durch Kochen mit Zn u. HCl in Methanol reaktiviert werden. HBr zerstört das Vitamin nicht. Neben Weizenkeimlingen ist Baumwollsaatöl ein befriedigendes Ausgangsmaterial für die Darst. von Vitamin-E-Konzentraten. Ihre UV.-Absorption bei 2940 Å ist sicher nicht mit der Vitaminaktivität verknüpft. (J. biol. Chemistry 107. 471—74. Nov. 1934. Iowa, Univ.) HILGETAG.

**Herbert M. Evans, Elizabeth A. Murphy, R. C. Archibald und R. E. Cornish, Herstellung und Eigenschaften von Vitamin-E-Konzentraten.** (Vgl. C. 1934. II. 269.) Weizenkeimöl als Ausgangsmaterial soll möglichst frisch sein u. nach Extraktion des Öles wird die Verseifung mit Methanol als Lösungsm. vorgenommen. Zur Entfernung des Unverseifbaren sind die meisten Lösungsm. außer Ä. ungeeignet, wenn nicht beträchtliche Mengen A. zugesetzt werden. Bei Nichteinhalten dieser Bedingungen können sehr starke Verluste an E eintreten. Im Vakuum in Glas eingeschmolzenes Weizenkeimöl zeigte nach mehreren Jahren bei Zimmertemp. keine Abnahme des E-Geh. (J. biol. Chemistry 108. 515—23. Febr. 1935. Berkeley, Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIB.

**P. Schoorl, Eine verbesserte Vitamin-E-Mangelnahrung für weibliche Ratten?** Bei einer Ernährung mit dem angegebenen Futtermisch (Kartoffelstärke 100, techn. Casein 60, techn. Dextrin 130, Salzgemisch 15, Brauerhefe 20, Lebertran 2, Butterfett 13) konnte bei allen weiblichen Ratten Sterilität hervorgerufen werden. Nach Kopulation fand noch 18—22 Tage Gewichtszunahme statt, hierauf Gewichtsabnahme, wobei vermutlich die Föten resorbiert wurden. Nach längerer derartiger Fütterung kann wahrscheinlich auch bei männlichen Tieren Sterilität erreicht werden. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 19. 403—07. 1934. Wageningen, Lab. Anim. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**Irvine H. Page und Margarete Bülow, Über das Cephalin aus Menschengehirn.** V. Mitt. *Die Sauerstoffaufnahme von Phosphatiden und deren Säuren bei Gegenwart von Katalysatoren.* (IV. vgl. C. 1932. I. 3074.) Von verschiedenen Schwermetalkatalysatoren — Fe, Cu, Co, Mn-Salzen — übt nur Fe auf die im WARBURG-App. verfolgte O-Aufnahme von Lecithin u. Cephalin eine hervortretende katalyt. Wrkg. aus. Die Wrkg. zeigt sich besonders deutlich am Cephalin u. dessen Fettsäuren, während beim Lecithin u. seinen Spaltprod. der Effekt viel geringer ist. Cu ist schwach wirksam, bei den Säuren des Cephalins auch Co. Mn ist unwirksam. Das  $p_H$  ist ohne Einfluß. Bei Verss. mit Aminosäuren (Histidin, Leucin, Arginin) trat kein katalyt. Einfluß in Erscheinung. Die O-Aufnahme von Cephalin ist stets viel größer als die von Lecithin, auch wenn man Phosphatide von gleichen JZZ. verwendet. Das unterschiedliche Verh. hängt weniger von

der verschiedenen bas. Komponente als von den Fettsäuren ab, da bei annähernd gleicher JZ. beim Lecithin die Säuren vorzugsweise einfach, beim Cephalin mehrfach ungesätt. sind. Auch der Verlauf der O-Aufnahme ist beim Lecithin u. Cephalin ein anderer. Phosphatide u. Säuren von gleicher JZ. unterscheiden sich nicht. Der Zusammentritt zum Phosphatidmol. scheint also ohne Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Säure zu sein. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 231. 10—18. 19/1. 1935. München, Chem. Abt. d. Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatr., Kaiser-Wilhelm-Inst.) GÜGG.

**J. K. Parnas, P. Ostern und T. Mann, Über das Wesen und die physiologische Funktion der Muskelammoniogenese und die Zusammenhänge mit den chemischen Vorgängen im Muskel.** (Vgl. PARNAS, LEWINSKI, C. 1931. I. 642.) Ausgangspunkt der Arbeiten über die NH<sub>3</sub>-Bldg. im Muskel war die Beobachtung, daß bei Verreiben der Muskeln mit 10 Teilen W. nach 2 Min. 10-mal mehr (6 mg-%) NH<sub>3</sub> entsteht, als der Muskel ursprünglich enthält (0,6 mg-%); die ursprüngliche Interpretierung der „traumat. Ammoniogenese“ mußte später korrigiert werden. Werden frische Frostmuskel mit dem gleichen Vol. H<sub>2</sub>O bei 12° zerrieben, so ist der NH<sub>3</sub>-Geh. des Breies nach einigen Min. nur wenig erhöht (1 mg-%) u. bleibt auf dieser Höhe noch mehrere Min. Dagegen wird bei Anwendung der 10-fachen H<sub>2</sub>O-Menge schon nach einigen Min. fast gänzliche Ammoniogenese erzielt. Der ursprünglich als Folge einer mechan. Schädigung angesehene Effekt ist also in Wirklichkeit eine Folge der Verdünnung. Der bei Verdünnung die Ammoniogenese bedingende Faktor ist die Phosphatkonz. Verreiben der Muskeln mit dem gleichen Vol. 1/10-mol. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> vom p<sub>H</sub> = 7 vermag die Ammoniogenese auf fast 1 Stde. aufzuhalten; bei stärkerer Verdünnung ist die Hemmung der Ammoniogenese kürzer. Boratmoderatoren, die bei p<sub>H</sub> = 9,2 die Ammoniogenese aufhalten, wirken nicht mehr bei p<sub>H</sub> = 7. Die Verhinderung der Ammoniogenese durch Phosphat ist ein vorübergehendes Phänomen; die Wrkg. beschränkt sich auf das Substrat u. umfaßt nicht auch das desaminierende Enzym. Die Milchsäurebldg. wird durch Phosphate nur geringfügig verlangsamt. In dem Phosphatmuskelbrei bleibt der Geh. an Adenosintriphosphorsäure bis zum Beginn der Ammoniogenese unverändert; sobald diese 2 Phosphatreste abgibt u. in Adenylsäure übergeht, unterliegt letztere sofort der Desaminierung. Die Verhinderung der Ammoniogenese kann aufgehoben werden durch 3 die Glykogenolyse der Muskeln beeinflussende Reagenzien: Jodessigsäure, Fluoride u. Sulfit. Nach Zusatz von 1/1000-n. JCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H erfolgt die NH<sub>3</sub>-Bldg. in Ggw. von Phosphaten mit größer Geschwindigkeit. Nach den früheren Arbeiten ist es lediglich die Adenylsäure, welche der Desaminierung unter Bldg. von NH<sub>3</sub> u. Inosinsäure im Muskel unterliegt.

Dagegen unterliegt Adenosintriphosphorsäure nicht der Desaminierung unter dem Einfluß der Gewebsenzyme, sondern vermag dies erst nach Umwandlung in Adenylsäure. Für die Best. des gebildeten NH<sub>3</sub> u. der Adenosintriphosphorsäure (TPA) wurde eine Methode ausgearbeitet, beruhend auf der Fällung von TPA aus dem Trichloracetat-extrakt des Muskels (oder Muskelbreies) mit Ba-Acetat, neben den freien Phosphaten u. anderen Phosphorverb. Das Ba-Salz wird in das Na-Salz u. dieses in NH<sub>3</sub> u. Inosylsäure gespalten durch die in einer gewogenen Menge Gewebemuskel enthaltenen Enzyme. Die gebildete NH<sub>3</sub>-Menge ist dem Geh. des Ba-Nd. an Adenin, d. h. an TPA, äquivalent. Adenylsäure existiert im Muskel nicht. Die durch Abspaltung von Phosphatgruppen aus TPA gebildete Substanz verwandelt sich durch Anlagerung von 2 Phosphatgruppen, welche durch Phosphokreatin abgespalten wurden (vgl. LOHMANN, C. 1934. II. 2549) sofort wieder in TPA. (Roczniki Chem. 14. 1358—75. 1934. Lemberg, Univ.) SCHÖNF.

Henry Dale, Reizübertragung durch chemische Mittel im peripheren Nervensystem. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1935. (23 S.) gr. 8°. = Sammlung der von d. Nottnagel-Stiftg. veranstalteten Vorträge. H. 4. M. 2.50.

#### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

**Nathan B. Eddy, Studien über Phenanthrenderivate. III. Disubstituierte Produkte.** (II. vgl. C. 1934. II. 2859.) 20 disubstituierte Phenanthrenverb. wurden vergleichend mit den entsprechenden monosubstituierten Derivv. pharmakolog. untersucht. Im allgemeinen besitzen die disubstituierten Verb. eine geringere Aktivität. Eine erhöhte Aktivität zeigen einige der 9,10- u. 3,4-disubstituierten Phenanthrenverb. Die wirksamsten Verb. sind 3,4-Oxyphenanthren u. 3-Oxy-4-aminophenanthren. Beide Phenanthrene besitzen eine beträchtliche Toxizität, analget., depressive u. emet. Wrkg. Veresterung der 3,4-Oxygruppen schwächt die Wirksamkeit ab. Die Einführung einer

4—5—Sauerstoff-Brücke steigert nicht die Wrkg. der Oxy- u. Alkoxyphenanthren-derivv. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 275—89. Nov. 1934. Ann Arbor, Michigan, Labor. Pharmac., Univ. Michigan Med. School.) MAHN.

**Joseph R. Spies, Crotonharz.** 1. *Toxizitätsuntersuchungen am Goldfisch.* Für Crotonöl (ca. 25% der ungeschälten Bohne von *Croton tiglium* L. ausmachend), dessen in A. l. Anteil (8%) u. Crotonharz (0,5% der Crotonbohne) wurde die Toxizität am Goldfisch (*Carassius auratus*) kurvenmäßig festgelegt. Crotonharz erwies sich hierbei giftiger als *Rotenon*. (J. Amer. chem. Soc. 57. 180—82. Jan. 1935.) BEHRLE.

**Joseph R. Spies, Crotonharz.** 2. *Toxische und blasenziehende Wirkung einiger seiner Derivate.* (1. vgl. vorst. Ref.) Crotonharz, sein mittels Ni- oder Pt-Katalysator erhaltenes Red.-Prod. der JZ. 38 (gegen 53 des Ausgangsprod.) u. seine Acetylierungs-, Methylierungs-, methylierte Acetylierungs- u. Bromierungsprodd. wurden auf Toxizität am Goldfisch u. teilweise auf blasenziehende Wrkg. geprüft. Crotonharz u. sein Red.-Prod. zeigten viel stärkere Wrkg. als die anderen Derivv., woraus sich ergibt, daß die freien OH-Gruppen, die wahrscheinlich Enol- oder Phenolnatur haben, stärker mit der physiol. Wrkg. verknüpft sind als der Grad der Ungesättigtheit. (J. Amer. chem. Soc. 57. 182—84. Jan. 1935.) BEHRLE.

**Nathan L. Drake und Joseph R. Spies, Crotonharz.** 3. *Die gebundenen Säuren.* (2. vgl. vorst. Ref.) Von den mit sd. alkoh. KOH erhaltenen Verseifungsprodd. von Crotonharz machten die PAE.-löslichen Fettsäuren ca. 32% aus. Durch Bromierung bzw.  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation wurden an ungesätt. Säuren nachgewiesen *Ölsäure* (wovon mit  $\text{KMnO}_4$  *Dioxystearinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , Krystalle aus Essigester, F. 123,5—124°) u. *Linolsäure* (wovon mit  $\text{KMnO}_4$  *Tetraoxystearinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , Krystalle aus A., F. 167—168°). Die festen Säuren wurden durch fraktionierte Dest. der Methyl ester getrennt u. als p-Toluide identifiziert. Es ergab sich die Anwesenheit von *Tiglin-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- u. Palmitinsäure*. (J. Amer. chem. Soc. 57. 184—87. Jan. 1935. College Park, Univ. of Maryland.) BEHRLE.

**Kathryn Horst, William Dodd Robinson, William L. Jenkins und Dji-Lih Bao, Die Wirkung von Caffein, Kaffee und coffeinfreiem Kaffee auf Blutdruck, Pulsschlag und einige motorische Reaktionen normaler junger Menschen.** An vierzehn 20—25-jährigen Menschen wurde die Wrkg. von *Coffein, Kaffee u. von coffeinfreiem Kaffee* auf Blutdruck, Puls u. motor. Funktionen vergleichend untersucht. Nach coffeinfreiem Kaffee ist keine Veränderung von Blutdruck u. Puls zu beobachten, wohl aber nach Caffein u. Kaffee. Ebenso wurden die motor. Funktionen durch Kaffee u. Caffein verändert. Caffein schwächt die Leistung einer erworbenen motor. Fertigkeit ab. Coffeinfreier Kaffee ist ohne Einfluß auf die Leistung einer solchen Fertigkeit. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 307—21. Nov. 1934. Ann Arbor, Michigan, Pharmac. Labor., Univ. Michigan Med. School.) MAHN.

**Kathryn Horst, Rex E. Buxton und William Dodd Robinson, Die Wirkung der Gewöhnung an Kaffee und coffeinfreien Kaffee auf Blutdruck und einige motorische Reaktionen normaler junger Menschen.** (Vgl. vorst. Ref.) Sieben 21—25-jährigen Menschen wurde einmal täglich 3 Wochen lang *coffeinhaltiger Kaffee*, entsprechend einer Coffeingabe von 3—4 mg/kg, oder *coffeinfreier Kaffee* u. im Kontrollvers. Bouillon verabreicht. Bei Aufnahme coffeinhaltigen Kaffees steigt der Blutdruck je nach der Vers.-Person mehr oder weniger stark an. Die motor. Funktion wird während der Aufnahmeperiode coffeinhaltigen Kaffees verändert, teilweise ist die Leistung verbessert (Zieltest), teilweise verschlechtert (erworbene motor. Fertigkeit). Nach Entzug des coffeinhaltigen Kaffees fällt der Blutdruck langsam zur n. Höhe ab, die motor. Funktion ist in der ersten Zeit in allen Fällen verschlechtert. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 322—37. Nov. 1934. Ann Arbor, Michigan, Pharmac. Labor., Univ. Michigan Med. School.) MAHN.

**Janet Travell und Harry Gold, Äther- und Strychninantagonismus.** Nach Verss. an Katzen läßt sich bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die Wrkg. einer mehr als 10-fachen subcutanen m. l. D. von *Strychnin* durch Ä. aufheben, so daß Ä. einen stärkeren Schutz ausübt als A. u. Barbiturate. Die tödliche Wrkg. einer etwas stärkeren intravenösen Strychnindosis als der m. l. D. wird bereits durch eine Ä.-Menge verhindert, die nur eine schwache allgemeine Depression auslöst. Zum Schutz der Atmung gegen höhere Strychnindosen ist eine größere Ä.-Dosis notwendig, die spinalen Konvulsionen werden hierbei nicht unterdrückt. Größere Strychnindosen wirken depressiv, was durch größere Ä.-Mengen verstärkt wird. Bei der Behandlung der Strychninvergiftung sind Atmungscharakter u. Reflexsteigerung die Wegweiser für die zu verabreichende

Ä.-Mengo. Ein Tier, das nach Ä.-Narkose bereits n. erscheint, kann immer noch gegen die Wrkg. einer m. l. Strychnindosis geschützt sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 259—74. Nov. 1934. New York City, Dep. Pharmac., Cornell Univ. Med. Coll.)

MAHN.

Harry Gold und Janet Travell, *Strychnin bei Alkoholvergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) An Hunden u. Katzen wird die Wrkg. des Strychnins bei A.-Vergiftung untersucht. Wechselseitiger Antagonismus zwischen A. u. Strychnin besteht nicht im gleichen Grade für alle Wrkgg. der beiden Pharmaca. So schützt zwar A. häufig die Atmung gegen eine tödliche Strychnindosis, Strychnin dagegen schützt den Atmungsmechanismus nicht gegen eine einzelne stärkere A.-Dosis. Die depressive Wrkg. des A. auf die höheren Zentren wird durch Strychnin nur in geringem Grade abgeschwächt. Die kleinste Strychnindosis, die das allgemeine Verh. während der A.-Vergiftung beeinflusst, löst eine spinale Reflexüberempfindlichkeit aus. Strychninkrämpfe beschleunigen kaum Abbau u. Oxydation des A. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 345—54. Nov. 1934. New York City, Dep. Pharmac., Cornell Univ. Med. Coll.)

MAHN.

Hans Heinrich Meyer, *Die Beziehungen zwischen den Widmarkschen Faktoren „ $\beta$ “ und „ $r$ “ beim Kaninchen und der Wirkung des Alkohols auf seine eigene Oxydation im Körper, sowie der Vergleich zwischen Blutalkoholkurve und Blutzuckerkurve*. Die  $\beta$ -Werte sind bei dem gleichen Tier (Kaninchen) nicht konstant. Im Gegensatz zu den Verss. von WIDMARK u. JUNGMICHEL am Menschen fand sich eine Beziehung zwischen  $r$  u.  $\beta$  beim Kaninchen.  $r$  steigt bei fallendem  $\beta$  u. fällt bei steigendem  $\beta$ .  $r$  ist beim Kaninchen meist  $>1$ , also ist die A.-Konz. im Körper größer als die im Blute. Bei großen A.-Dosen jedoch u. bei Gewöhnung wird auch beim Kaninchen mehr A. im Blute als im Körper gel., also ist  $r$  dann ein echter Bruch. Die Verss. zeigen die oxydationsfördernde Wrkg. kleiner A.-Gaben auf den A. selbst u. die oxydationshemmende der großen A.-Gaben auf den A. selbst. — Der Vergleich der A.-Werte im Blute mit den Blutzuckerkurven zeigt ebenfalls deutlich die oxydationssteigernde Wrkg. kleiner u. die hemmende großer A.-Mengen auf den Zucker. Die calorimetr. Rechnung beweist, daß in kleiner Dosis der A. den Zucker im Blute bei der Verbrennung ersetzt. (Biochem. Z. 276. 174—82. 7/2. 1935. Berlin, Univ., Seminarist. Übungen für patholog. Physiologic.)

KOBEL.

R. Labes und F. Billmann, *Kolloidchemische Eigenschaften chemotherapeutisch wirksamer Stoffe und ihre Beziehungen zur Konstitution*. Die kolloidchem. Wrkg. saurer u. bas. Farbstoffe u. anderer Körper auf das Casein wird nach der Methode von MICHAELIS u. RONA untersucht. Die chemotherapeut. wirksamsten Stoffe (z. B. Germanin, einige Trypanfarbstoffe) wirken am stärksten auf das Cascin, wobei die noch wirksamen Konz. den chemotherapeut. wirksamen Dosen im Tierkörper entsprechen. Auf die Bedeutung der LANGMUIRSchen Haftgesetze für die Beziehung zwischen Konst. u. kolloidchem. Affinität einerseits, Desinfektionskraft u. pharmakolog. Wirksamkeit andererseits wird hingewiesen. (Biochem. Z. 274. 75—86. 18/10. 1934. Düsseldorf, Pharmakol. Inst. Med. Akad.)

MAHN.

Viktor Fischl und Ernst Singer, *Chemotherapeutische Prüfung zweier arsenhaltiger Farbstoffe*. Zwei als Arsen gelb u. Arsenbraun bezeichnete Azomethinderiv. des Atoxyls sind bei Mäusenagana mit gutem Index wirksam; Arsenbraun hat bemerkenswerterweise auch bei Mäusekurrens deutliche Heilkraft. (Biochem. Z. 276. 277—79. 22/2. 1935. Prag, Hygien. Inst. der Deutschen Univ.)

KOBEL.

Sanford M. Rosenthal, *Chemotherapeutische Untersuchungen. I. Wirkung von Natriumformaldehydsulfoxylat bei bakteriellen Infektionen*. Die Verb.  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist sehr gut verträglich, da man Ratten von einem reinen Prod. 2 g pro kg intravenös, Mäusen 2,5 g pro kg subcutan ohne Schaden verabfolgen kann. Obwohl der Verb. jede baktericide Wrkg. im Reagensglase fehlt, ist sie doch imstande, mit virulenten Pneumokokken infizierte Mäuse zu heilen, falls die Infektion nicht zu schwer ist. (Publ. Health Rep. 49. 908—11. 3/8. 1934. Washington, Nat. Inst. of Health.)

SCHNITZER.

W. W. G. Mac Lachlan, H. H. Permar, John M. Johnston und Joseph R. Kenney, *Wirkung von Chininabkömmlingen bei experimentellen Pneumokokkenuntersuchungen*. Bei der Unters. zahlreicher Chinaalkaloide wurden 4 Verb. von besonders guter Wrkg. gefunden, u. zwar die beiden schon bekannten Körper Äthylhydrocuprein u. Äthylapochinin, ferner Oxyäthylhydrocuprein u. Oxyäthylapochinin. Äthylapochinin ist in der Wrkg. etwas besser als Äthylhydrocuprein (Optochin), aber ziemlich giftig, u. verschiedene Proben zeigen starke Schwankungen der Verträglichkeit. Parallel damit verlaufen Schwankungen des opt. Drehungsvermögens. Als besonders

gut erscheint das *Oxyäthylapochinin*, das bei guter Wrkg. eine nur sehr geringe Giftigkeit besitzt. (Amer. J. med. Sci. 188. 699—705. Nov. 1934. Pittsburgh, Mercy Hosp.) SCHNITZER.

**A. H. Maloney**, *Barbiturate bei lokalanästhetischer Toxizität*. Die prophylakt. Wrkg. von *Nembutal* gegen die akute Intoxikation durch *Lokalanästhetica* (*Butyn*, *Procain*, *Cocain*, *Alypin*) wurde systemat. bei Meerschweinchen untersucht. Die besten Ergebnisse wurden in den Cocainvers. erzielt. Anschließend wurde die antidot. Wrkg. verschiedener *Barbiturate* gegen Cocainvergiftung bei Kaninehen studiert. Gegen Cocaindosen in der Größenordnung der m. l. D. zeigen die toxischeren *Barbiturate* wegen ihrer raschen Wrkg. die beste antidot. Wrkg., die langsam wirkenden *Barbiturate* infolge ihrer niedrigeren Toxizität die geringste antidot. Wrkg. Bei einer Cocaindosis von 150 mg/kg sind *Dial* u. *Nembutal*, bei 200 mg/kg *Dial* u. *Pernocton* die wirksamsten Gegenmittel. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 52. 297—306. Nov. 1934. Washington, D. C., Dep. Pharmac. Howard Univ., School Med.) MAHN.

**David D. Bloom**, *Betrachtungen über Procainanästhesie für zahnärztliche Zwecke*. Übersichtsvortrag. Hinweis auf die Notwendigkeit, mit isoton. Lsgg. von richtigem pH-Wert u. richtiger Pufferung zu arbeiten. (Dental Cosmos 76. 1094—98. Okt. 1934. Boston, Mass., Harvard Medical School.) H. WOLFF.

**Dang-Dsche**, *Erfahrungen über die intravenöse Evipan-Natrium-Basisnarkose*. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie 7. 65—69. Nov. 1934. Woosung-Shanghai, Staatl. Tung Chi Univ. Klinik.) H. WOLFF.

**H. Gasteiger**, *Über die Verwendung der Evipan-Natriumnarkose in der Augenheilkunde*. Die Erfahrungen, teils mit *Evipan-Na* allein, teils mit *Evipan-Na* in Kombination mit *Lokalanästhesie* waren befriedigend. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie 7. 70—73. Nov. 1934. Innsbruck, Univ. Augenklinik.) H. WOLFF.

**R. Viswanathan**, *Beobachtungen bei Rückenmarksanästhesie mit Novocain*. Die Blutdruckwerte spielen nach Ansicht des Vf. eine wichtige Rolle bei der Indicationsstellung zur Rückenmarksanästhesie mit *Novocain*. (Indian med. Gaz. 70. 19—21. Jan. 1935. Madras, General Hospital.) H. WOLFF.

**Ernst Schehl**, *Der geburtshilfliche Dämmerschlaf mit Rectidon*. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie 7. 56—64. Nov. 1934. Würzburg, Univ. Frauenklinik.) H. WOLFF.

**W. Kikuth** und **F. Schönhöfer**, *Entstehungsgeschichte bekannter Heilmittel. Das Plasmochin und Atebrin*. (Münch. med. Wschr. 82. 304—08. 21/2. 1935. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Werk.) H. WOLFF.

**R. N. Chopra** und **R. N. Chaudhuri**, *Einige Bemerkungen zur Toxizität synthetischer Mittel gegen Malaria*. Die bei Anwendung von *Plasmochin* häufig beobachteten Nebenwirkgg. tox. Natur sollten Veranlassung geben, das Mittel nur so lange zu geben, bis die Gameten zerstört sind, was nach 2 oder höchstens 3 Tagen bei täglicher Gabe von 0,02 g erreicht wird. Die Kombination mit *Atebrin* scheint die Giftigkeit des *Plasmochins* zu erhöhen. Die Mittel sollten nie längere Zeit prophylakt. gegeben werden. (Indian med. Gaz. 70. 1—5. Jan. 1935. Calcutta, School of Tropical Medicine.) H. WOLFF.

**C. D. Newman** und **B. S. Chalam**, *Atebrin zur Malariabehandlung bei Eisenbahnangestellten*. Günstige Erfahrungen durch Behandlung mit *Atebrin* u. *Plasmochin* bei allen Formen von Malaria, die in Bengal zur Beobachtung kommen. Gleichzeitige Darreichung beider Mittel führt häufiger zu tox. Nebenerscheinungen, so daß empfohlen wird, erst 5 Tage mit *Atebrin* u. anschließend 5 Tage mit *Plasmochin* zu behandeln. (Indian med. Gaz. 70. 5—8. Jan. 1935.) H. WOLFF.

**Charles J. Sutro**, *Veränderungen an den Zähnen und den Knochen durch chronische Fluoridvergiftung*. Im Vers. an Ratten konnten durch Zusatz von NaF zur Nahrung Schmelzveränderungen an den Zähnen u. Sklerosierung der Knochen hervorgerufen werden. (Arch. Pathology 19. 159—73. Febr. 1935. New York, Hospital for Joint Diseases.) H. WOLFF.

**Fonzes-Diacon**, *Die Übeltaten des Arsens*. Bericht über einen Fall chron. As-Vergiftung durch ein 5 cg  $As_2O_3$  je l enthaltendes Trinkwasser aus einem Brunnen, in dessen Nähe ein undichtes Faß mit As-Lauge (Weinstockschädlingsbekämpfungsmittel) gestanden hatte. (Bull. Pharmac. Sud-Est 39. 31—33. Jan. 1935.) DEGNER.

**Fonzes-Diacon**, **Grynfeltt**, **Rimbaud** und **Cavalié**, *Drei Fälle von Arsenvergiftung*. Die Klarstellung der Atiologie eines Falles von schwerer Erkrankung mit gastro-intestinalen, cutanen u. nervösen Erscheinungen führt zur Exhumierung der Leichen von 2 vor mehreren Jahren unter unklaren Erscheinungen verstorbenen Mitgliedern

derselben Familie u. zum Nachweis des *As* als Todesursache in diesen Fällen. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 15. 28—52. Jan. 1935. Montpellier u. Béziers.) H. WOLFF.

**Joseph Krafka**, *Die Wirkung wiederholter Bleizuführung auf das Blutbild bei Meerschweinchen*.  $PbCO_3$  in 150 mg-Dosen per os bewirkte Punctiphilie, Polychromatophilie, Reticulocytosis u. Normoblastbldg. bei Anwendung einer Anfangsdosis von 3 Kapseln, einer wiederholten Gabe von 5 Kapseln oder einer 3. Bleizufuhr von 10 Kapseln. Analysenergebnisse zeigen vorübergehende Marktstockung (marrow block). Keine Toleranz durch die hämolyt. u. hämatopoct. Systeme trat bei wiederholter Pb-Zufuhr ein. Zwischen Tödlichkeit u. Blutkrisen bestand keine Korrelation. Bestst. der Reticulocytenzahlen, der Punctiphilie, der Polychromatophilie u. der Normoblasten sind bei der Prognose der Pb-Vergiftung mit Vorsicht auszuwerten, weil diese Zahlen bei starker (very) Pb-Wrkg. sehr niedrig sein können. (J. of ind. Hyg. 17. 13—17. Jan. 1935. Augusta, Univ. of Georgia.) GROSZFELD.

**St. Litzner**, *Über Erkrankungen der Niere bei der beruflichen Bleivergiftung*. (Med. Klinik 31. 236—38. 22/2. 1935. Zwickau i. Sa., HEINRICH-BRAUN-Krankenh.) FK.

**N. A. Vigdortchik**, *Bleivergiftung in der Ätiologie von Hypertonie*. Längerer Einfluß von Pb erhöht den Blutdruck, was sich in höheren Prozentsätzen an Hypertonie, in ausgesprochenen Hypertoniefällen u. in höheren, mittleren Blutdruckwerten äußert. Arbeiter, die einer Einatmung von Pb-Staub ausgesetzt sind, erwerben größere Prädisposition zu Hypertonie als andere Bleiarbeiter. Nephrosklerose begleitet nicht notwendigerweise die Pb-Hypertonie. In den meisten Fällen ist Hypertonie nicht von Nierenveränderungen begleitet, wenn auch ein Arbeiten mit Pb ohne Zweifel allgemein zu Nierenstörungen u. besonders zu Nephrosklerose prädisponiert. Solche Nierenveränderungen finden sich in Pb-Fällen etwa 3 mal so häufig wie in Nicht-Pb-Fällen. (J. of ind. Hyg. 17. 1—6. Jan. 1935. Leningrad, Inst. f. Investigation of Industrial Diseases.) GROSZFELD.

**Irving Gray**, *Neuere Fortschritte bei der Behandlung der Bleivergiftung*. Durch eine Ca-arme, P-reiche Kost, bei welcher durch Gaben von  $NH_4Cl$  oder verd. *Phosphorsäure* der Stoffwechsel im Sinne einer Acidose beeinflußt wird, gelingt es, bei chron. oder subacuter Pb-Vergiftung größere Mengen von Pb zur Ausscheidung zu bringen, wodurch die Symptome gebessert werden. Auch zur Erhärtung der Pb-Ätiologie zweifelhafter Symptome ist das Verf. brauchbar. (J. Amer. med. Ass. 104. 200—04. 19/1. 1935. Brooklyn, Jewish Hospital.) H. WOLFF.

**Labeylies** und **R. Planque**, *Beitrag zum Studium der chronischen Manganvergiftung*. Bericht über 7 Fälle aus einer Braunsteinstmühle. Beschreibung der Symptome u. der Läsionen des Striatums. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 15. 62—66. Jan. 1935. Boulogne sur Mer.) H. WOLFF.

**P. Lande** und **P. Dervillé**, *Experimentelle Untersuchungen über die toxische Wirkung wiederholter Einatmung von Tetrachlorkohlenstoff*. Nachweis von Leber- u. Nierenschädigungen bei den Vers.-Tieren (Kaninchen). (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 15. 25—27. Jan. 1935. Bordeaux.) H. WOLFF.

**P. Lande** und **P. Dervillé**, *Zu einem Fall von Vergiftung durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe. Diskussionsbemerkung*. Die Vergiftungssymptome betrafen in erster Linie die Leber; im weiteren Verlauf kamen Nieren- u. Herzschädigungen hinzu. Es trat Besserung u. Wiederherst. beschränkter Arbeitsfähigkeit ein. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 15. 21—24. Jan. 1935. Bordeaux.) H. WOLFF.

**C. Vallée** und **J. Leclercq**, *Vergiftung durch Trichloräthylen*. Tödliche Vergiftung bei einem Arbeiter, der in einer Essigfabrik einen großen Bottich mit einem Überzug von Asphalt, in Trichloräthylen gel., anstrich. Die Obduktion ergab schwere Leber- u. Lungenveränderungen. Bei der Behandlung des alkoh. Destillats aus den Geweben mit Kaliumalkoholat konnten Chloride nachgewiesen werden. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 15. 10—12. Jan. 1935. Lille.) H. WOLFF.

**Courtois-Suffit**, **Touraine** und **Ménétre**, *Untersuchung über die gewerbliche Vergiftung durch Trichlornaphthalin*. Das Arbeiten mit Trichlornaphthalin, das wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante zur Herst. von Kondensatoren benutzt wird, führt zu Hauterkrankungen (Akne, Follikulitiden, Keratosis pilaris). (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 14. 422—27. 1934.) H. WOLFF.

**R. R. Sayers**, **J. M. Dalla Valle** und **W. P. Yant**, *Gewerbehygiene und sanitäre Überwachung in chemischen Betrieben*. Atmosphär. Verunreinigungen u. deren physiolog. Wrkg.; sanitäre Betriebsüberwachung; Zusammenhang zwischen Beschäftigungsart u. Erkrankung; Auswertung der Berufskrankheitenanalyse zur Best. von Schwellenwerten

der schädlichen Wrkg. von atmosphär. Verunreinigungen; Gegenmaßnahmen. (Ind. Engng. Chem. 26. 1251—55. Dez. 1934. Washington, D.C. u. Pittsburgh, Pa.) R. K. MÜ.

**K. A. Hofmann**, *Grenzen der Giftwirkungen, ein Vergleich der natürlichen mit den künstlichen Giften*. Um vergleichbare Werte zu erhalten, stellt Vf. Reizschwelle u. tödliche Dosis ähnlich wirkender Stoffe aus dem Tier- u. Pflanzenreich u. aus der synthet. Chemie einander gegenüber. — Veratrin ruft bereits in einer Menge von 0,01 mg heftigen Niesreiz hervor. Etwa die gleiche Menge — 0,009 mg — eines der stärksten synthet. Reizstoffe, des im Weltkrieg als chem. Kampfstoff verwandten Diphenylarsinchlorids, löst unerträglichen Nasen- u. Rachenreiz aus. — Die tödliche Dosis der schwersten natürlichen Gifte, Homatropinbromid, Scopolamin, Atropinsulfat, Physostigmin, Strophanthin, Adrenalin liegt beim erwachsenen Menschen nicht unter 5 mg. Bei den stärksten Kampfgiften,  $\text{COCl}_2$  u.  $\text{ClCO}_2\text{OCl}_3$ , liegt die letale Menge etwa auf der gleichen Höhe. Entgegen dieser quantitativen Übereinstimmung ist die qualitative Wrkg. beider Stoffklassen sehr verschieden. Während natürliche Gifte, wie Alkaloide u. Glucoside, den betroffenen Nervenenden so fein angepaßt sind, daß opt. isomere Formen, d- u. l-Cocain, d- u. l-Coniin u. a. sehr verschiedene Giftwrkgg. zeigen, wirken chem. Kampfstoffe in einfachster Weise durch Abspaltung von starken Säuren oder dreiwertigem As in den lebenden Zellen. Die Wrkg. organ. As-Verbb. übertrifft die rein anorgan. Typen, weil letztere durch die wss. Fl. der Schleimhäute u. des Blutes leicht fortgespült werden, während erstere infolge ihrer Lipoidlöslichkeit zu nachhaltigerer Wirksamkeit gelangen. Die säureabspaltenden chem. Kampfstoffe sind um so wirksamer, in je tieferen Gewebeschichten die Hydrolyse einsetzt. — Eine Störung der Lebensprozesse kann auch durch Veränderung des  $\text{pH}$ -Wertes der Zellfl. in anderer Richtung stattfinden; so nehmen diese unter dem Einfluß von Äthylenoxyd bald stark alkal. Rk. an. — Viele organ. S-Verbb., z. B. auch der Kampfstoff Dichlordiäthylsulfid, sind imstande, die Epidermis der gesunden Haut zu durchdringen, weil die Sulfidbindungen dem Cystin der Epidermis ihrer Gebilde lösungsaffin sind. Die analogen O<sub>2</sub>-Verbb. besitzen dieses Eindringungsvermögen nicht. — Vf. gelangt zu dem Schluß, daß die physiolog. Wrkgg. der natürlichen wie der synthet. Reiz- u. Giftstoffe auf chem. Rkk. beruhen, die in stöchiometr. bestimmten Gewichtsverhältnissen ablaufen. (S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1934. 447—53. Berlin.) MIELENZ.

**K. Voit**, *Über die Aufteilung des Restkohlenstoffs im Blut bei malignen Tumoren*. Der Nichteiweiß-C im Blutserum betrug bei 12 Krebsfällen 193—282 mg in 100 cem (n. 185 mg-%). Die chem. Natur der vermehrten C-Verbb. ist unbekannt. (Klin. Wschr. 13. 1641—42. 17/11. 1934. Breslau, Med. Klinik.) KREBS.

**B. Lustig und H. Wachtel**, *Versuch einer Methodik zur Prüfung von Substanzen auf ihre Wirksamkeit bei Carcinom*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1934. II. 3005.) Cytolyse u. Schutzwrkg. von Gallensäuren, Nucleinsäuren, Lipoiden, Alkaloiden u. Glucosiden wurde in vitro u. im Tiervers. geprüft. (Z. Krebsforsch. 41. 468—82. 25/1. 1935. Wien, Chem. Lab. d. PEARSON-Stiftg., u. Krakau, Radium-Inst.) KREBS.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Karl Höll**, *Über die Stabilisierung von Wasserstoffsuperoxyd, insbesondere durch Acetanilid*. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$  stabilisierende Wrkg. des Acetanilids ist günstig, es wird dabei jedoch unter Bldg. des ziemlich giftigen Nitrobenzols zers. Das noch etwas wirksamere Phenacetin (0,05%) ist von diesem Gesichtspunkte aus geeigneter, da es nur in konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg., u. auch hier nur in der Hitze u. nach Stdn. zers. wird. Die Wrkg. von Luminol, Veronal, Salicylsäure u.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist geringer. Für die erwünschte Vereinheitlichung des Konservierungsverf. wird Nipagin M vorgeschlagen (0,1%), welches alle anderen bekannten Mittel an Unschädlichkeit u. Wirksamkeit übertrifft. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 252. 16/2. 1935. Hannover, Tierärztliche Hochschule.) DEGNER.

**Stanislaw Jurkowski**, *Analyse des Bitterwassers aus der Bonifaziusquelle zu Morszyn*. Zus. des W., ausgedrückt in Salzform nach den Richtlinien des „Deutschen Bäderbuchs“: NaJ 0,00117, NaBr 0,096641,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,062569, LiCl 0,014314, KCl 45,592, NaCl 163,19, CaCl<sub>2</sub> 0,03632, MgCl<sub>2</sub> 14,7565,  $\text{MgSO}_4$  94,946,  $\text{FeSO}_4$  0,1076,  $\text{MnSO}_4$  0,03027,  $\text{CaHPO}_4$  0,002731,  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$  0,001345,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  0,010263 g/kg. (Arch. Chemji Farmacji 2. 41—61. 1934.) SCHÖNFELD.

**Felix Diepenbrock**, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel. Actum* (HYGIENA CHEM. FABR. G. M. B. H., Frankfurt a. M.): Tabletten unbekannter Zus.

Schutzmittel gegen vener. Infektion. — *Aletemilch* (ALETE PHARM. PRODD. G. M. B. H., München 2 BS): Mit Citronensaft angesäuerte Vollmilch in trockener Form nebst Nährzucker u. höheren Kohlehydraten. Zusatz- u. Heilnahrung (bei Dystrophien, Pylorospasmus usw.). — *Antalgin* („KATTWIGA“, Chem.-pharm. Fabr., Kettwig): Pyrazol, Phenacetin, Lith., Natr. salic. in Stärkekapseln. — *Antol H 22* (FEODOR VOIGT, Quedlinburg): Weiße „Fleckenmilch“, die die in Antol-Kristall (s. d.) befindlichen Lsg.-Gruppen verseift enthält. Zur Entfernung von Teer-, Wagenschmiere-, Ol. Cadini-, Chrysarobinsalbe- u. ähnlichen Flecken. — *Antol-Kristall* (Herst. ders.) Klare Mischung „mehrerer Lsg.-Gruppen, die infolge ihrer verschiedenen Verdunstungsgrade eine Randblgd. verhindern“. Besonders geeignet für sehr empfindliche Seidenstoffe. — *Bechicin* (APOTH. VELTMANN, Rheine i. Westf.): Klare Fl. aus Thymus, Rad. Liquir., Rad. Pimpin., Mel natural. Bei Husten usw. — *Betamellin* (HOMÖOPATH. CENTRALAPOTHEKE, Göppingen): Im Vakuum hergestelltes Fluidextrakt aus Fol. Myrtilli, Hb. Centauri, Phaseolus, Hb. Millefolii, Hb. Taraxaci, Flor. Spiraeae ulmar., Syzygium jambol., Gossypium herbac., versetzt mit Crataegus u. Sorbus aucuparia, Uran. nitric., Curare, Acid. phosphor. u. HCl in homöopath. Potenzen. Bei Diabetes mellitus. — *Biobon* (C. GSTETTNER, München): 3000 Teile (T.) 65%<sub>ig</sub>. Invertzucker, 1900 T. 43-grädiger Capillärsirup, 1000 T. Wacholderextrakt, 100 T. Hämoferrol (Träger von Fe- u. Ca-Verbb.), 35 T. Ligu. ferri sulf. oxyd., 14 T. CaCl<sub>2</sub>, sowie Orange- u. Citronenöl. Kräftigungsmittel. — *Bionatur* (Herst. ders.): Magnes. phosphor., KCl, Kal. phosph., K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Natr. phosphoric., Calc. phosphoric., CaSO<sub>4</sub>, NaBr, Mangan. hypophosph., Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ferrum phosphoric., Silicea, CaF<sub>2</sub>; mit Milchsäure feinst verrieben. „Nähr- u. Kräftigungsmittel.“ — *Blaues Fluid* (PHARM. LABOR. E. WARG, Naumburg a. S.): Farblose Fl. aus „Ess. aqu., Caps. burs. past., Cinch. cal., Erv. lens., Pinus nigr., Salv. offic., Salv. sclar.“ Zur Stärkung von Herz u. Blutgefäßen, Blutstillung usw. — *Citro-Gold* (PHARM. LABOR. K. BADENBERG, Essen-Steele): Fl. Citronen-Hamamelis-Glycerinpräparat gegen spröde Haut. — *Cophenin-Tabletten* (PHARM. LABOR., Gleiwitz, O.-S.): 1-g-Tabletten mit Coffein 0,08, Phenacetin 0,22, Cort. Chin. 0,05 u. einer Reihe homöopath. dosierter Antipyretica. — *Daluval-Compretten* (C. 1932. II. 2207): Neuo Zus.: Extr. Rhei 0,060, Extr. Aloes 0,030, Evonymin. amer. fusc. 0,010, Extr. Cascarae sagradae 0,030, Leptandrin 0,050, Eupaverin 0,0025, Ol. Menth. pip. qu. s. — *Darmiöl* (HOMÖOPATH. CENTRALAPOTHEKE, Göppingen): Mineralöl mit leichtem Pfefferminzgeschmack. Darmgleitmittel. — *Dolorfug-Balsam* (Dr. W. DERNBACH, Bad Salzschlirf): Gelbe Salbe mit Campher, Methylsalicylat, Chlf., Menthol. Bei Rheuma usw. — *Dolorfug-Kapseln* (Herst. ders.): Dimethylaminopyrazolon, Phenacetin, Phenazon, MgO, Coffein in Stärkemehlkapseln. Bei Nervenschmerzen usw. — *Dolosin A* (FRIEDRICH-APOTHEKE O. GERLACH, Berlin O 112): Phenacetin, Dimethylaminophenazon, Acid. acetylosalicyl. in Stärkekapseln. Gegen Kopfschmerzen. *Dolosin G*: Wie vorstehend + Chin. mur. Gegen Grippe. *Dolosin N*: Coffein, Phenacetin, Dimethylaminopyrazolon, Acid. acetylosalicyl. Gegen neuralg. Schmerzen. *Dolosin O*: Veramon, Dimethylaminopyraz., Acid. acetylosalicyl. Gegen Zahnschmerzen. Alle Präparate in Stärkekapseln. — *Dossalax Abführpillen* („APOGEPHA“ FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPARATE DR. STARKE & MAX BIERING G. M. B. H., Dresden-A. 19): Aloe, Extr. Rhei. comp., Resin. turpetin. in zuckerüberzogenen abgeflachten Pillen. — *Erinol* (für Kinder) u. *Erinol stark* (für Erwachsene), auch „Mainzer Schnupfen“-Salbe (PFAU-APOTHEKE TH. THURN, Mainz): B(OH)<sub>3</sub>, Ol. Menthol., Ol. vanillat., Vasel. alb. amer., in Tuben. — *Erinol liquid*. (Herst. ders.): Lsg. von Campher u. Mentholer in Ol. vanillat. u. Paraffin. liq. Bei Schnupfen u. Rachenkatarrh, speziell der Säuglinge u. Kleinkinder. — *Goebin*, GOEBELS Flechtentinktur (HEINR. ADOLF GOEBEL, Steinhagen i. Westf.): Spir. dil., Muc. Gummi arab., Sulf. praec. — *Hirtasan-Brustmittel* (PHARM. LABOR. E. WARG, Naumburg a. S.): Farblose Fl. aus „Lobaria pulm., Bryonia, Hyoseyam., Aconit, Teucrium, Millefol., Chamomill., Verbasicum, Salv. aus. spag. Ess. D 4“. Bei Brust- u. Lungenleiden. — *Hirtasan-Drüsenmittel* (Herst. ders.): Farblose Fl. aus Calendula, Chelidonium, Thuja, Anisum, Bryonia, Eucalypt., Millefol., Lauroceras. spag. D 4“. — *Hirtasan-Gallensteinmittel* (Herst. ders.): „Bellad., Lycop., Chelid., Allium sat., Hamamelis, Cochlearia, Leontod. tar. spag. D 4 in Ölemulsion (Olivenöl)“. — *Jodosellan-Salbe* („APOGEPHA“ DR. STARKE & MAX BIERING G. M. B. H., Dresden-A. 19): Lebertran mit 4%<sub>o</sub> J in organ. Bindung in Form blauschwarzer Salbe. Außerlich bei Drüsenschwellungen usw. — *Katamenol-Dragees* (Herst. ders.): Blaue, längliche, zuckerüberzogene Dragees mit „Thyreoidea, Ovaria, Theobromin“. Bei Menstruationsstörungen usw. — *Leciminz* (C. GSTETTNER,

München): 97 Teile (T.) Raffinadezucker, 2,5 T. Lecithin, Pfefferminzöl, Krauseminz- u. Ingweröl, Amylum, Traganth. Pastillen. — *Mainzer Tropfen* (J. B. KÜNSTLER WWE., Mainz): Sulfur. 100, Ol. Foeniculi 5, Ol. Anisi 5, Ol. Juniperi bacc. 450, Ol. Terebinth. rect. 250, in Celluloidkapseln. Gegen Erkrankungen der Atmungs-, Verdauungs- u. Ausscheidungsorgane, zur Belebung des Stoffwechsels usw. — *Medulka-Frostsalbe* DR. W. DERNBACH, APOTH., Bad Salzschlirf): Campher, Terebinth. laric., Mcdull. oss., p-Aminobenzoensäureäthylester, Ungt. Alth. — *Mingol-Extra* (H. V. GIMBORN A.-G., Emmerich a. Rh.) Tabletten aus Succ. Ligu. 40,0, Sacch. 60,0, Ol. Menth. 1,2, Ol. Anisi 0,08, Ol. Foeniculi 0,08, Ammon. carb. 0,25, Amyl. Solani 8,0, Formaldehyd 0,8. Bei Husten usw. — *Myrrhatan* (LABORA-VERLAG, Berlin SW 29): Tct. Myrrh., Tct. Ratanhiac, Tct. Gallar., Ol. Menth. pip., Ol. Salviae, Ol. Eucalypti u. andere äth. Öle. Zur Mund- u. Zahnpflege. — *Neda Haarwasser, klinisches* (NEDA-WERK, EDUARD PALM, München 13): Spir. dil. mit Tr. Cantharid., Acid. salicyl., Acid. tann., Pilocarp. hydrochl., Bay-Öl. — *Neurobrom* (BOMBELON-WERK APOTH. ARTHUR H. WOELKE, Hamburg 20): Würfel aus 1,1 g NaBr, etwas NaCl, Fleischextrakt, pflanzlichen Extraktivstoffen, Pflanzenwürze u. Fett. Sedativum. — *Noctusan* (HOMÖOPATH. CENTRALAPOTHEKE, Göppingen): Urtinkturen u. homöopath. Potenzen von Avena sativa, Passiflora, Chamomilla Coffea, Pulsatilla, Nux vomica, Ignatia, Cypripedium. Hypnoticum u. Sedativum. — *Optolax* (UNIV.-APOTHEKE E. WEBER, VORM. DR. CHR. BRUNNENGRÄBER, Rostock i. Meckl.): Extr. Aloes 7,5 g, Extr. Cascar. sagr. 2,5 g, Rad. Turpeth. 2,5 g, Leptandrin 2 g, Mass. q. s. u. f. pil. No. 80 c. sacch. alb. obd. — *Ostrosol-Präparate* (R. ALEX TONNE, Berlin-Zehlendorf) enthalten Optisulfan (vgl. C. 1931. II. 2355) u. dienen kosmet. Zwecken. *Ostrosol-Elektrolyt-Dragees* zur Erneuerung überalterter Hautzellen: Optisulfan (= Opt.), Extr. cutis, Lecithin, Hämoglobin, Mang. citr., Calc. glyc. phosph., Natr. silic., Kal. phosph., Magn. carb., Calc. lact. — *Ostrosol-Hormon-Dragees* sind noch durch Hormone der weiblichen Keimdrüsen verstärkt. — *Ostrosol-Schönheitsbad*: Opt., Hamamelis-Extrakt u. O<sub>2</sub> entwickelnder Bestandteil. — *Ostrosol-Tagescrem A 1*: Opt. in fettfreier Salbe. — *Ostrosol-Tagescrem B 1*: Opt. in schwach fettender Salbe. — *Ostrosol-Nachterem A 2*: Opt. in schwach fettender Salbe für sehr fetthaltige Haut. — *Ostrosol-Nachterem B 2*: Opt. in fetter Salbe. Beide Nachteremes enthalten ferner standardisierte Hormone der weiblichen Keimdrüsen u. Hautextrakt. — *Ostrosol-Lecithin-Nachterem A 3* u. B 3 sind gegenüber A 2 u. B 2 verstärkt u. enthalten Lecith. — *Ostrosol-Sonnenschutz- u. Bräunungsöl*: Außer dem Opt.-Geh. nicht deklariert. — *Paradies-Salbe* (HOF-APOTHEKE BAUMER & LANG, Erlangen): Menthol, Methylsalicylat, Acid. salicyl., Chlf., Arnica, Rhus toxic., Belladonna, Hyoscyamus. Bei Rheuma usw. — *Plantolax-Pillen* (ROBUGEN G. M. B. H., Eßlingen a. N.): Schokoladüberzogene Pillen mit Extr. Rhiz. Rhei germ. u. Extr. Aloe eps. — *Postalan-Hämorrhoidal-Salbe* (FÜRSTL. FÜRSTENBERG. HOFAPOTH. R. BAUR, Donaueschingen): p-Aminobenzoensäureäthylester, Bism. subgall. ana 5,0, ZnO 7,5, Extr. Hamamel., Bals. peruv. ana 1,25, Acid. tannic., Menthol ana 0,5, Ungt. molle ad 50,0. — *Postalan-Hämorrhoidal-Suppositorien* (Herst. ders.): p-Aminobenzoensäureäthylester, Bism. oxyjodogallic., Resorcin, ZnO, Bals. peruv. u. Ol. Cacao. — *Proplasma Hautsalbe* (CHEM.-PHARM. INST. SCHUREN, Berlin-Friedenau): ZnO, Sulfur pracc., Campher, Bismut. subnitr., Adeps Lanae, Glycerin, Paraffin. liq., Aqua dest. Gegen Flechten, Frost usw. — *Rheolax* (ROBUGEN G. M. B. H., Eßlingen a. N.): Schokoladenüberzogene Pillen mit Extr. Rhiz. Rhei germ., Extr. Aloes, Extr. Colocynth., Extr. Bellad. — *Roba-Salz* (WALTER BÜHNER & Co., Bremen 1): NaHCO<sub>3</sub>, Magn. carb., Calc. phosph., Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rhiz. Calami plv. sbt., Herb. Absinth. plv. sbt., Fruct. Anisi plv. sbt. Gegen nervöse Magenbeschwerden. — *Rynarzol-Nervennahrung* (CHEM. LABOR. BERLIN-NORDEN G. M. B. H., Berlin N 65): Calc. glycerinophosph., Hämoglobin, Vanillin, Kakao, Zucker, Weizenmehl. — *Salzschlirfa Edelfranzbranntwein* (DR. W. DERNBACH, APOTH., Bad Salzschlirf): Franzbranntwein mit Campher u. Fichtennadelöl. — *Salzschlirfa Nervenstärker* (Herst. ders.): „Ferr. oxydat. sacch., Cola, Natr. glycerinophosph., Essentia aromat.“ in Lsg. — *Salzschlirfer Entfettungspillen* (Herst. ders.): Versilberte Pillen aus Extr. Rhei, Extr. Chinae, Extr. Aloes, Extr. Casc. sagr., Res. turpeth., Natr. tauro-choleinic., Sal. therm. fact. — *Salzschlirfer Pillen* (Herst. ders.): Extr. Aloes 7,5, Extr. Casc. Sagr. 2,5, Rad. turpeth. 2,5, Leptandrin 2,0 pil. Nr. 80 c. sacch. obd. — *Sanovin* (HOMÖOPATH. CENTRALAPOTH., Göppingen): Drosera, Plantago, Sticta pulmon., Foenicul., Crataegus, Castanea vesca, Anisum, Thymus, Stramono, Bryonia, Ipecacuanha, „Stibium arsenicos.“, Kal. sulfoguajacol. in homöopath. Potenzen in Malaga. Bei Bronchitis usw. — *Silikat-Flechtensalbe* (CHEM.

FABR. HYGIEA G. M. B. H., Dresden): Hautcreme aus Lanolin u.  $\text{SiO}_2$ , etwa 5-mal stärker als die analoge *Silikat-Hautsalbe*. — *Silikat-Kieselsäure-Fichtennadelbad* (Herst. ders.): Kieselsäure + Fichtennadlextrakt als Badezusatz gegen Hautausschläge u. zur Kräftigung. — *Silikat-Milchpuder* (Herst. ders.): Einstreupuder mit  $\text{SiO}_2$  in leicht resorbierbarer Form. — *Silikat-Tabletten* (Herst. ders.): Mineral- u. Quellsalze mit Zucker als Bindemittel. — *Sistador* (DR. GEISZLER & CO., CHEM. FABR., Essen): A., Formalin u. Parfüm. Gegen Hand- u. anderen Schweiß. — *Spasmolyt-Kapseln* (ROBUGHEN G. M. B. H., Eßlingen): Ephedrin, Pyrazolon, phenyldimethyl-, Phenylallyl-barbitursäure, Coffein citr., Acetphenetidin. — *Steegenal* (A. L. STEEGE, Leipzig C 1): „Kolloidale Kaliumlsg. in öliger Suspension (sic! Ref.), ohne giftige Bestandteile.“ Gegen Flechten usw. Im Handel *Steegenal A, B, M* (Badezusatz), *H* (Hautbad), *N* (Nervenbad), *T* (Trinkkur), *S* (Badezusatz). — *Thyrial-Pillen* (CARL BÜHLER, Konstanz): Alum. hydr. colloid. 0,3, Thymol 0,01, Lithium benz. 0,02. Rosa gefärbte Dragees gegen Sodbrennen usw. — *Tonicum Gerhardt* (F. A. SCHREIBER, Köthen i. A.): A. 96%, Aqua dest. ana 60 g, Sarsap. Hond., Ferrum glycerinophosph. ana 2 g, Castoreum „absolu“ 0,3 g, Rad. gent. 0,25 g, Rad. Rhei, Agar mund. ana 0,18 g, Flores Cinae 0,15 g. Bei Magen-Darmstörungen. — *Uterin-Antrophore* („für Frauen“) („APOGEPHA“ G. M. B. H., Dresden-A. 19): 8 cm lange elast. Gelatinestäbchen mit Medikamenten gegen Gonorrhöe. — *Weiche Wiener Eisenpillen* (HOF-APOTH. BAUMER & LANG, Erlangen): Ferr. reduct. aktiviert mit organ. Cu. Die Pillen bleiben dauernd weich. Bei Blutarmut. — *Wolarin-Tabletten* (BORUSSIA-APOTH. ED. PATERMANN, Berlin-Schöneberg): 0,6 g schwere Tabletten aus Extr. Valer. 5%,  $\text{CaCO}_3$  1%, Chinin. mur. 0,5%, Menthol 0,1%, Phenacetin 25%, Ac. salicyl. 68,4%. Bei Influenza, Rheuma, Schmerzen usw. (Beil.-Heft 13. Lieferung 2. 25—39 zu Dtsch. Apotheker-Ztg. 49. Nr. 101. 1934.) HARMS.

**A. G. Bossin**, *Über die Gewinnung eines beständigen konzentrierten Adonispräparates*. Die eingedampften Perkolate werden entweder mit Dextrin gemischt u. im Vakuum getrocknet bzw. in Form von rohrzuckerhaltigen alkoh. Lsgg. verwandt. Die pharmakolog. u. klin. Unters. ergab, daß besonders bei Dekompensationserscheinungen im Fall von Arteriosklerose das Trockenpräparat als Klystier bzw. per os eingegeben gute Wrkgg. zeigt. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 3. 35—37.) BERSIN.

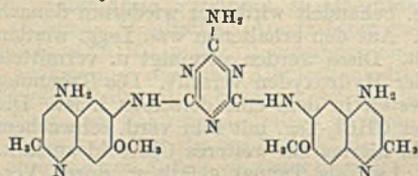
**A. I. Mochnatschewa**, *Über die Verwendbarkeit von trockenen Adonispräparaten als Standard bei der biologischen Standardisierung*. (Vgl. vorst. Ref.) Das nach BOSSIN durch Perkolatation dargestellte Trockenpräparat behält seine hohe pharmakodynam. Aktivität unverändert im Laufe eines Jahres u. eignet sich deshalb zur biolog. Standardisierung von Adonispräparaten. Infolge seiner Hygroskopizität muß es in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt werden. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 3. 38—40.) BERSIN.

**Walther Gehlen**, *Über Antagonismus von Arzneimitteln*. Antagonismen zwischen Arzneimitteln lassen sich in materielle u. funktionelle unterscheiden. Die ersteren beruhen auf chem. bzw. physikal.-chem. Einw. der Antagonisten selbst aufeinander, die letzteren auf der gegenseitigen Beeinflussung ihrer physiol. Wrkgg. Prakt. am wertvollsten sind diejenigen Antagonismen, bei denen unerwünschte Teilwrkgg. eines Mittels durch Beigabe eines anderen abgeschwächt werden. (Fortschr. d. Therap. 10. 513—17. Sept. 1934. Erlangen, Univ.) HARMS.

**Alfred Mosig**, *Arzneimittelprüfungen und die „Unverträglichkeit“ von Ionen*. Tabellar. Zusammenstellung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 33—35. 17/1. 1935. Dresden.) DEGNER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Heinrich Jensch**), Frankfurt a. M., *Darstellung von Diaminochinolinreste enthaltenden Cyanurverbindungen*. Hierzu vgl.

E. P. 414 105; C. 1935. I. 273. Nachzutragen ist: Aus 1-Amino-3-methoxy-4-acetylaminobenzol wird nach CONRAD-LIMPACH das 4-Oxyacetylaminomethoxy-chinaldin erhalten, ein Gemisch, aus dem nach Chlorierung das 4-Chlor-6-acetyl-amino-7-methoxychinaldin sich abtrennen läßt, F. 218°. Aus diesem wird das 4,6-Di-



*amino-7-methoxy-2-methylchinolin* erhalten, F. 245°. Letzteres liefert mit *Cyanurchlorid* 1 Stde. gekocht u. dann mit alkoh.  $\text{NH}_3$  2 Stdn. auf 115° erhitzt, die *Verb.* umst. Zus. (D. R. P. 606 497 Kl. 12 p vom 5/11. 1932, ausg. 4/12. 1934.) ALTPETER.

**Karl Winterfeld, Fritz Holschneider**, Freiburg i. Br., und **Eugen Hoffmann**, Teningen, Bez. Emmendingen, *Darstellung von Alkyl- und Arylsparteinen*, dad. gek., daß man *Lupanin* (I) mit Organo-Mg-Verbb., beide in Ä. gel., im Mol.-Verhältnis 1:2 zur Rk. bringt u. das entstehende ungesätt. Zwischenprod. hydriert. — Aus I u. Methyl-Mg-Jodid in Ä. erhält man nach katalyt. Hydrierung *Methylsartein*, unl. in W., ll. in organ. Lösungsm., F. 48°. Ebenso *Äthylsartein*, F. 40°, ferner *Phenylsartein*, F. 130°. — Die Verbb. sollen *therapeut.* verwendet werden. (D. R. P. 608 315 Kl. 15 p vom 28/3. 1934, ausg. 21/1. 1935.) ALTPETER.

**Health Products Corp.**, Newark, übers. von: **Charles L. Barthen**, South Orange, N. J., V. St. A., *Abtrennung von Vitaminen aus Ölen oder Fetten*. Man verrührt 400 Gallonen Lebertran mit 331 Gallonen 61 Vol.-%ig. Ä., erwärmt auf 40°, läßt 119 Gallonen, NaOH-Lsg., entsprechend 476 Pfund, NaOH hinzu, erwärmt bis zur völligen Verseifung, kühlt ab, gibt 1042 Gallonen 25 Vol.-%ig. Ä. zu, dann  $\frac{1}{4}$  Vol. Äthylendichlorid (berechnet auf das Vol. der Seifenlsg.) u. zieht mit diesem Lösungsm. im Gegenstrom aus. Nach Abdestillieren des Lösungsm. wird die M. im Vakuum konz. (A. P. 1 984 858 vom 3/5. 1933, ausg. 18/12. 1934.) ALTPETER.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, übers. von: **Archie Black**, New Brunswick, N. J., V. St. A., *Reinigen unverseifbarer vitaminhaltiger Anteile von Ölen*. In einem Perkolator werden 60 g Kohle mit Ä. überdeckt, unter  $\text{CO}_2$  gesetzt u. mit wenig *Hydrochinon* (I) enthaltendem Ä. gewaschen. Zu 300 ccm einer äth. Lsg. des Unverseifbaren aus 4000 g Lebertran setzt man 5 g I u. treibt die Lsg. unter gelindem Vakuum durch die Kohle; dann wäscht man 4-mal mit 100 ccm Ä., wäscht die Lsg. mit verd. wss. NaOH, um das I zu entfernen, u. engt sie im Vakuum ein. Man erhält 85% Ausbeute eines in Geschmack u. Geruch verbesserten Prod. (A. P. 1 983 654 vom 22/4. 1932, ausg. 11/12. 1934.) ALTPETER.

**General Development Laboratories Inc.**, New York, übers. von: **George Sperti**, Covington, Ky., *Aktivierung von ergosterinhaltigen Stoffen* zwecks Erhöhung ihres Vitamingeh. durch Bestrahlung mit „weichen“ Röntgenstrahlen (2—13 Å). (A. P. 1 982 028 vom 28/12. 1929, ausg. 27/11. 1934.) ALTPETER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Reinigung des Corpus-luteum-Hormons*, dad. gek., daß man hormonhaltige Präparate mit Carbonylreagenzien umsetzt, das Rk.-Prod. von den nicht in Rk. getretenen Anteilen trennt u. aus ersterem das Hormon wieder abspaltet. Die Reinigung erfolgt z. B. durch Schütteln der äth. Lsg. mit  $\text{NaHSO}_3$  oder Rk. in 60%ig. Ä. mit *Phenylhydrazin-4-sulfonsäure* in Ggw. von Na-Acetat; auch Semicarbazid ist verwendbar. (Schwz. P. 170 618 vom 6/9. 1933, ausg. 1/10. 1934.) ALTPETER.

**Reed & Carnrick**, übers. von: **Frank R. Eldred**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Testikelhormon*. Man mischt frische zerkleinerte Testikeln mit etwa der 3-fachen Menge Aceton, Ä.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder Propanol, läßt 12—48 Stdn. stehen, dest. aus dem Extrakt das Lösungsm. im Vakuum ab. Der wss. Rückstand wird mit Chlf., Amylalkohol oder Butanol oder deren Estern ausgeschüttelt. Die Lösungsm.-Schicht wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. behandelt u. dann das Lösungsm. abdest. Das erhaltene Hormon wird für Injektionszwecke in W. gel. (A. P. 1 978 297 vom 17/8. 1927, ausg. 23/10. 1934.) ALTPETER.

**Grisard Laboratories, Inc.**, Winchester, Tenn., übers. von: **Clair Sedgwick Dyas**, Glen Ellyn, Ill., V. St. A., *Gewinnung der kardioaktiven Substanzen aus der Meerzwiebel*. Ein alkoh. Meerzwiebelextrakt wird im Vakuum vom Lösungsm. befreit, worauf der Rückstand mit W. aufgenommen u. mit PAe. behandelt wird. Nach Abtrennen des letzteren wird filtriert, worauf der Filtrerrückstand in verd. alkoh. Lsg. zur Entfernung der letzten Verunreinigung abermals mit PAe. behandelt wird, der wiederum danach abgetrennt wird. Darauf wird der A. verjagt. Aus den erhaltenen wss. Lsgg. werden die 3 Meerzwiebelglucoside als Tannate gefällt. Diese werden vereinigt u. vermittels  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder anderen geeigneten Oxyden oder Hydroxyden verseift. Die Trennung der Glucoside erfolgt zuerst vermittels Essigester, in dem eins derselben l. ist. Die beiden übrigen werden durch Behandlung ihrer  $\text{CHCl}_3$ -Lsg. mit sehr verd. schwachem Alkali u. Verjagen des Lösungsm. getrennt, da hierbei ein weiteres Glucosid ausfällt. Das dritte Glucosid wird aus der wss.-alkal. Lsg. als Tannat gefällt u. durch Ver-

seifen des letzteren rein erhalten. (A. P. 1972876 vom 22/9. 1930, ausg. 11/9. 1934.)

**Robert W. Terry**, Columbus, Oh., V. St. A., *Bakterienpräparat*. Eine Suspension von *Salmonella pullora* in H<sub>2</sub>O, standardisiert auf 25 000 Millionen Bakterien je ccm, wird bei 36—38° unter Rühren mit 6,58 ccm 2,5-n. NaOH je 100 ccm Suspension versetzt. Nach 20—60 Min. wird mit 6,58 ccm 2,5-n. HCl neutralisiert u. nach Hinzufügen von 10 ccm einer 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. von Phenol in 0,85 Salz zu je 90 ccm behandelte Suspension durch ein Bakterienfilter (SEITZ, BERKEFELD oder MANDLER) klar filtriert. Injektionen von  $\frac{1}{20}$  ccm des so erhaltenen *Pullorin* zeigen nach etwa 20 Stdn. durch Schwellung eine Infektion mit *Salmonella pullora* an. (A. P. 1979421 vom 7/3. 1929, ausg. 6/11. 1934.)

EBEN.

SCHINDLER.

**Lehn & Fink Inc.**, Bloomfield, N. J., übert. von: **Emil Klarmann**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Herstellung von Alkylbromphenolen*. Man bromiert Alkylphenole oder alkyliert Bromphenole. — Z. B. löst man 4-*tert*.-Amylphenol in CCl<sub>4</sub>, gibt bei 0° eine Lsg. von Br in CCl<sub>4</sub> unter Rühren zu u. läßt 8—12 Stdn. stehen. Man erhält 4-*tert*.-Amyl-2-bromphenol vom Kp.<sub>4</sub> 122°. In gleicher Weise wird aus 4-*n*-Propyl-3,5-dimethylphenol das 4-*n*-Propyl-3,5-dimethyl-2-bromphenol vom F. 91,3° dargestellt. — Man läßt eine Mischung von *p*-Bromphenol u. *Caproylchlorid* 8—12 Stdn. stehen, wäscht mit W. u. dest. den *p*-Bromphenolcaprinsäureester im Vakuum (Kp.<sub>2</sub> 139—140°). Dieser wird durch Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> in das *Keton* umgelagert u. letzteres mit Zn-Amalgam u. HCl reduziert. Man erhält 2-*n*-Hexyl-4-bromphenol vom F. 53,6° u. Kp.<sub>4</sub> 150—152°. In gleicher Weise wird mit *Valerylchlorid* das 2-*n*-Amyl-4-bromphenol vom F. 36° u. Kp.<sub>3</sub> 143 bis 145° hergestellt. Die Alkylierung kann auch mittels Alkoholen oder Alkylchloriden vorgenommen werden. Die Prodd. werden als *germicide* Mittel verwendet. (A. P. 1969801 vom 22/7. 1933, ausg. 14/8. 1934.)

NOUVEL.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Ralph P. Perkins**, **Andrew J. Dietzler** und **Joseph T. Lundquist**, Midland, Mich., V. St. A., *Alkylierung von Phenolen*. Eine Mischung von Phenol (I) u. *tert*.-Butylchlorid (II) wird in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf 80—120° erhitzt. Man erhält 4-*tert*.-Butylphenol neben wenig 2-*tert*.-Butylphenol (Kp.<sub>23,5</sub> 117,1°, Kp.<sub>71,5</sub> 144,7°) u. 2,4-Di-*tert*.-butylphenol (F. 56,5°, Kp.<sub>23,5</sub> 147,8°, Kp.<sub>55,5</sub> 170°). I u. *tert*.-Amylchlorid werden in gleicher Weise in 4-*tert*.-Amylphenol neben wenig 2-*tert*.-Amylphenol (Kp.<sub>25</sub> 130—131°) u. 2,4-Di-*tert*.-amylphenol (F. 27°, Kp.<sub>22</sub> 169—170°) übergeführt. Die o-Verbb. werden beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub>, die o,p-Verbb. beim Erhitzen mit I u. AlCl<sub>3</sub> ebenfalls in die p-Verbb. umgewandelt, während letztere beim Erhitzen mit Tonsil im Vakuum unter Abspaltung von I in die o,p-Verbb. übergehen. Aus o-Kresol u. II erhält man in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> 4-*tert*.-Butyl-6-methylphenol (Kp.<sub>25</sub> 138 bis 139°), 2,4-Di-*tert*.-butyl-6-methylphenol (F. 50,9°, Kp.<sub>25</sub> 156,5—157,5°) u. wenig 2-*tert*.-Butyl-6-methylphenol (Kp.<sub>25</sub> 135,5°). Die Verbb. dienen als *germicide* Mittel. (A. P. 1972599 vom 22/7. 1932, ausg. 4/9. 1934.)

NOUVEL.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, übert. von: **Walter G. Christiansen**, **Glen Ridge**, **N. J.** und **Eugene Moness**, Brooklyn, N. Y., *Herstellung von mercurierten Oxyarylsulfiden*. 3 g 4-Oxydiphenylsulfid werden in 60 ccm A. gel. u. anschließend wird eine Lsg. von 4,5 g Hg-Acetat in 21ccm W., die mit 0,3 ccm Essigsäure angesäuert wurde, eingerührt. Das Gemisch wird auf dem Dampfbad unter Rühren  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt. Der schwach braune Rückstand wird abfiltriert u. mit h. A. gewaschen. Die alkoh. Lsg. wird mit verd. Alkali alkal. gemacht. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit verd. Essigsäure vorsichtig neutralisiert. Das Monoacetoxymercuri-4-oxydiphenylsulfid wird abgetrennt, mit W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein weißes Pulver zurück. In gleicher Weise wird aus 2-Methyl-4-oxydiphenylsulfid u. Hg-Acetat das Monoacetoxymercuri-2-methyl-4-oxydiphenylsulfid als weißes Pulver erhalten. Erwähnt ist ferner noch das Diacetoxymercuri-4-oxydiphenylsulfid u. das Diacetoxymercuri-4,4'-dioxydiphenylsulfid. Die Prodd. besitzen starke baktericide Eigg. (A. P. 1984174 vom 2/6. 1933, ausg. 11/12. 1934.)

M. F. MÜLLER.

**Resinous Products & Chemical Co.**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Öllösliche Metallsalze*. Am O-Atom substituierte Oxyessigsäuren der Formel R—O—CH<sub>2</sub>—COOH, in der R entweder eine Alkylgruppe mit mehr als 5 C-Atomen, eine Arylgruppe, die eine Alkylseitenkette mit mehr als 4 C-Atomen trägt, oder einen hydroaromat. Rest bedeutet, werden in Form der wss. Lsgg. ihrer Alkalisalze mit wss. Lsgg. von Schwermetallsalzen zu ihren entsprechenden Schwermetallsalzen umgesetzt. Diese, vor allem die des Hg, Pb, Bi, Cu, Sb, Ag u. Au, haben baktericide Eigg. u. können in Form von Salben verwendet werden. Sie sind, wobei außer den Salzen der genannten

Metalle auch die des Al, Zn, Mn, Fe, Ni u. Cr in Betracht kommen, in trocknenden u. halbtrocknenden Ölen sowie in KW-stoffen l. u. stellen ausgezeichnete *Trockenstoffe* für Kondensationsprodd. aus Phenolen u.  $\text{CH}_2\text{O}$  u. für Aldehydharze dar. Die substituierten Oxyessigsäuren werden durch Umsetzung von *Monochloressigsäure* mit den entsprechenden *Alkoholen* erhalten. In den Beispielen wird eine Reihe von Schwermetallsalzen der *Capryloxyessigsäure*, der *p-Isobexylphenoxyessigsäure*, der *Terpin-oxyessigsäure* u. der *Fenchyloxyessigsäure* beschrieben. (E. P. 413 728 vom 20/1. 1933, ausg. 16/8. 1934. A. Prior. 23/1. 1932.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen*, die einerseits einen hochmolekularen u. andererseits einen ungesätt. aliph. Rest enthalten. Z. B. erhitzt man *Diäthyl-n-octylamin* mit *Benzylchlorid* 6 Stdn. auf  $100^\circ$ . Es entsteht *Diäthylbenzyl-n-octylammoniumchlorid*. In ähnlicher Weise lassen sich herstellen: *Dimethyl-, Diäthyl- u. Diallylbenzyl-dodecylammoniumchlorid; Dibutylallyl-, Methyläthylbenzyl-, Äthylcyclohexylallyl- u. Äthylcrotyldiäthylaminoäthyl-dodecylammoniumbromid; Diäthylbenzyl- u. Diäthylcrotyl-( $\alpha$ -dodecyl-oxy- $\beta$ -oxypropyl)-ammoniumhalogenid; Methyläthylcrotyldodecylammoniumjodid u. Methyläthyl-dodecyl-oxy-äthylbenzylammoniumjodid*. Die Verb. haben baktericide Eigg. (E. P. 771 746 vom 11/4. 1934, ausg. 15/10. 1934. D. Prior. 13/4. 1933.) NOUVEL.

**Gerhard Domagk**, Wuppertal-Elberfeld, *Desinfektion*, gek. durch die Verwendung von solchen arom. Verb., die einerseits ein quaternäres N-Atom mittels eines aliph. Restes durch ein Heteroatom an den arom. Kern gebunden enthalten u. andererseits durch einen wiederum mittels eines Heteroatoms gebundenen KW-stoffrest substituiert sind. Es werden z. B. folgende Verb. benutzt: *N-Diäthyl-N-benzyl-N-(p-palmitylaminophenoxyäthyl)-ammoniumchlorid, N-Diäthyl-N-benzyl-N-(3-butoxyphenoxyäthyl)-ammoniumchlorid, N-Diäthyl-N-benzyl-N-(3-n-octoxyphenoxyäthyl)-ammoniumchlorid, N-Diäthyl-N-benzyl-N-(3-butylamino-4-kresoxyäthyl)-ammoniumchlorid*. (Schwz. P. 170 619 vom 3/3. 1933, ausg. 1/10. 1934.) HORN.

**Soc. Le Pratique**, übert. von: **Sté. Legue & Raoux Soc. en Nom Collectif**, Le Mans, Frankreich, *Desinfizieren von Stoffen und Gewebe*. Die zu desinfizierenden Stoffe u. Gewebe, wie Seide, Wolle, Baumwolle u. dgl. werden mit einem organ. oder mineral. antisept. Mittel behandelt, das in einem Lösungsm. zur Anwendung gelangt. Als Lösungsm., welches nachträglich durch Verdampfen entfernt wird, dient z. B. Bzn.,  $\text{CCl}_4$  oder Trichloräthylen, während als antisept. Mittel z. B. Benzoesäure, Salicylsäure, Paraformaldehyd benutzt werden. (E. P. 418 287 vom 18/1. 1933, ausg. 22/11. 1934.) HORN.

**Paul Bost**, Berlin, *Herstellung von resorbierbarem sterilem Nähmaterial für chirurgische Zwecke*. Abänderung des Verf. gemäß Pat. 508 783, dad. gek., daß der unter Außerachtlassung steriler Bedingungen hergestellte Fleischfaserfaden erst nach Fertigstellung sterilisiert wird. Das Verf. wird z. B. in der Weise ausgeführt, daß man den fertig gesponnenen u. gezwirnten Faden 30 Minuten lang in einer Lsg. kocht, welche 98% A. u. 2% Quecksilbersublimat enthält. (D. R. P. 603 529 Kl. 30i vom 6/8. 1931, ausg. 3/10. 1934. Zus. zu D. R. P. 508 783; C. 1930. II. 3603. Oe. P. 139 238 vom 4/8. 1932, ausg. 25/10. 1934. D. Prior. 5/8. 1931.) HORN.

**F. & M. Lautenschläger G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung steriler aggressiver Lösungen insbesondere für medizinische Zwecke*, dad. gek., daß das Lösungsm., gewöhnlich W., in einem besonderen Kessel aus Metall durch Erhitzen sterilisiert u. im sterilen Zustand in ein zweites, vorher durch den bei der Sterilisation des W. gebildeten Dampf seinerseits sterilisiertes Gefäß aus keram. Material, in das zu lösendes Salz oder eine hochkonz. Stammlsg. im sterilen Zustand eingebracht wird, übergeführt wird. Das Verf. dient z. B. zur Herst. steriler Lsgg. von Kochsalz, Sublimat u. anderer aggressiver Chemikalien. (Oe. P. 137 816 vom 7/8. 1933, ausg. 11/6. 1934. D. Prior. 30/9. 1932.) HORN.

**Sealand Trading Ltd., Leon Zisserman, Alexandra Grove und Edward Shore**, London, *Herstellung antiseptischer Gegenstände*. Die zu behandelnden Gegenstände werden mit einer, z. B. 20%ig. wss. Lsg. von  $\text{NaBF}_4$  getränkt u. dann durch Einw. von Wärme getrocknet. (E. P. 412 547 vom 26/9. 1932, ausg. 26/7. 1934.) HORN.

**Handbuch der Deutschen Apothekerschaft**. Jg. 24. 1934. Berlin: Deutscher Apotheker-Verl. 1935. (311 S.) 8°. M. 4.80.

**Felix Martin Barth und Paul Casparis**, Schweizerisches Arzneiverordnungs-Büchlein S. A. B. Auf Grund der Pharmacopoea Helvetica, Editio 5 a. 3. Aufl. Bern: A. Francke A.-G. 1934. (XVI, 371 S.) fr. 13.50.

## G. Analyse. Laboratorium.

**D. S. Davis**, *Nomogrammtafel für die Bestimmung der Stärke von Schwefelsäure*. Vf. benutzt die in *The Industrial Chemist*, Dez. 1930, 508 gegebenen Daten über die Beziehung zwischen der Stärke von konz.  $H_2SO_4$  u. der Temp.-Erhöhung, die bei der Rk. mit Oleum eintritt, zur Aufstellung einer Nomogrammtafel. Aus dieser kann die Stärke der  $H_2SO_4$  leicht abgelesen werden, wenn die Höchsttemp. bestimmt wird, die beim Vermischen einer bestimmten Menge dieser  $H_2SO_4$  von gegebener Temp. mit einer bekannten Menge Oleum von bekannter Temp. auftritt. (*Chemist-Analyst* 23. Nr. 4. 15. 1934. Appleton, Wis., Appleton Vocational School.) WOECKEL.

**W. A. Kirejew**, *Ein Nomogramm zur Bestimmung des Druckes der gesättigten Dämpfe von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Prakt. Auswertung der C. 1934. I. 2623 beschriebenen Methode. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija 1933. Nr. 8. 56—57. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.) KLEVER.

**D. S. Davis**, *Eine Toluol-Chloroform-Nomogrammtafel*. Vf. verwenden die von LESLIE u. GENIESSE (C. 1926. II. 1772) bestimmten Werte der D.D. von Toluol-Chlf.-Gemischen, die in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis sehr stark schwanken, zur Aufstellung einer Nomogrammtafel, aus der leicht der  $\%$ -Geh. an Toluol bzw. Chlf. eines Gemisches abzulesen ist, wenn seine D. bei einer bestimmten Temp. gegeben ist. (*Chemist-Analyst* 23. Nr. 4. 7. 1934. East Northfield, Mass.) WOECKEL.

**Id Hvidberg**, *Flüssigkeitsstromregulierung mittels Capillarrohr*. Es wird eine einfache, selbstherstellbare Vorr. beschrieben, die es ermöglicht, auch mit sehr dünnfl. Fl. eine Regulierung bis herab zu etwa 1 Tropfen pro 6 Sek. zu erreichen. (*Kem. Maanedsl. nord. Handelsbl. kem. Ind.* 15. 152. 1934.) WILLSTAEDT.

**Ervin M. Herrick**, *Ein Thermoelement mit drei Drähten zum Gebrauch bei krysoskopischen Untersuchungen*. Zur Messung der Gefrierpunktniedrigung im lebendigen Gewebe kommen nur Thermoelemente in Frage. Bei kleinen Versuchsobjekten arbeitet die Kompensationsmethode zu langsam. Vf. benutzt ein dreifaches Thermoelement (Cu + 2 verschiedene Sorten Neusilber mit verschiedenen großen Thermokräften), so daß er zwei Empfindlichkeitsstufen hat, die unempfindliche bis zur Aufhebung der Unterkühlung, die empfindlichere zur eigentlichen Temp.-Best. Herst., Handhabung, Schaltung wird eingehend beschrieben. Öftere Eichung durch Vergleich mit einem empfindlichen Thermometer (A.-Bad). Die benutzten Gewebestücke haben die Dimension  $3 \times 3 \times 2$  mm u. befinden sich, durch zwei Luftmäntel geschützt, in einem A.-Bad von  $-30^\circ$ ; sie werden mit etwas Vaselinmischung bestrichen. Resultate werden nicht gegeben. (*Amer. J. Bot.* 21. 673—87. Dez. 1934. Columbus, Ohio, State Univ., Dptmt. of Botany.) W. A. ROTH.

**Jay Palmer**, *Eine einfache automatische Pumpe*. Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, in welcher der sonst übliche Pumpenkolben durch einen Gummiballon ersetzt ist. Zeichnung. Die Pumpe hat sich in Unterrs. bewährt, bei denen ein veränderlicher Blutstrom gegen einen Druck von 100—200 mm Hg in einem gegen Luft abgeschlossenen System zu kreisen hatte. (*Science*, New York. [N. S.] 80. 229—30. 7/9. 1934. Univ. of Southern California, School of Medicine.) SKALIKS.

**Paul D. Watson** und **Philip N. Peter**, *Ein Apparat zur Elektrodialyse*. (Vgl. C. 1934. II. 1861.) Es wird ein zwei Dialysekammern mit je 450 ccm Fassungsvermögen u. gemeinsamer Zentralelektrode enthaltender Elektrodialyseapp. beschrieben, dessen Diaphragmen aus unglasiertem Porzellan oder Alundum bestehen. Die pH-Regelung erfolgt durch Überlauf, der die Kathodenfl. ganz oder teilweise in den Anodenraum überführt. Verss. zeigen, daß mit Hilfe des App. der Salzgeh. von Molken innerhalb 6 Stdn. um ca. 80% herabgesetzt werden kann. (*Rev. sci. Instruments* [N. S.] 5. 362 bis 365. Okt. 1934. Washington, U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Dairy Ind.) R. K. MÜ.

**Frank Urban**, *Selbstregistrierendes Mikroosmometer für osmotische Drucke von Kolloiden*. Der App. besteht aus einem zweiteiligen Block aus Ascaloymetall mit zwischengeschalteter Membran u. S-förmigem capillarem Verb.-Rohr zu einer Flasche, die eine durch Hg-Kontakt ein- u. ausgeschaltete Glühbirne enthält; im Verb.-Rohr sind zwei Pt.-Stifte eingeschmolzen, zwischen denen ein Hg-Faden durch die Druckschwankungen bewegt wird. Der App. ermöglicht die Best. von osmot. Drucken kolloider Lsgg. mit nur 1,3 ccm Fl. (*Rev. sci. Instruments* [N. S.] 5. 375—77. Okt. 1934. St. Louis, Mo., WASHINGTON Univ., School of Medicine.) R. K. MÜLLER.

**Albert W. Stout und H. A. Schnette**, *Ein einfacher Laboratoriumsapparat zur Destillation im Vakuum.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 476—77. 15/11. 1934. Madison, Wisconsin, Univ.) **ECKSTEIN.**

**E. Berl und W. Forst**, *Über die Untersuchung von Industriegasen nach dem Tiefkühlverfahren.* Histor. Übersicht u. theoret. Grundlagen der Methoden zur Trennung von Gasen durch Tiefkühlung u. Hochvakuum. Durch fraktionierte Verdampfung im Hochvakuum wurden die Stoffpaare Äthylen-Propylen u. Methan-Äthylen durch eine einzige Dest. prakt. quantitativ getrennt. Zur Trennung von Methan-Äthylen war ein mit fl. Luft gekühltes U-Rohr als Dephlegmator erforderlich. Trennung des Dreistoffgemisches Äthylen-Propylen-Butylen erfolgte durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum. Der Erfolg der Trennung war unabhängig von den jeweiligen Mengenverhältnissen, wesentlich abhängig von den angewandten Temp. Trennung des  $C_3H_8$  von  $C_4H_8$  gelang nicht so vollständig wie die Abtrennung des  $C_2H_4$ . Zeichnungen der Vers.-App. (Z. analyt. Chem. 93. 305—26. 18/9. 1934.) **H. GOCKEL.**

**C. C. van Voorhis, A. G. Shenstone und E. W. Pike**, *Reinigung von inertem Gas mit Mischmetall.* Vorgeereinigte inerte Gase können durch Gleichstromentladung mit einer aus Mischmetall in einem Fe-Behälter bestehenden Kathode wirksam von den letzten Spuren an Verunreinigungen befreit werden. He wird (z. B. von Ne) durch tiefgekühlten Chabasit gut gereinigt, für 10 ccm He (von 1 at) genügt etwa 1 g Chabasit. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 5. 367—68. Okt. 1934. Princeton, Univ., PALMER Phys. Lab.) **R. K. MÜLLER.**

**E. G. Pickels**, *Die Ultrazentrifuge.* (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 15. 1934. Univ. of Virginia. — C. 1934. I. 86. II. 1164.) **R. K. MÜLLER.**

**The Svedberg, Gustav Boestad und Inga-Britta Eriksson-Quensel**, *Möglichkeit von Sedimentationsmessungen in starken Zentrifugalfeldern.* (Vgl. C. 1934. II. 2420.) Vff. berichten kurz über einige Fortschritte der Zentrifugentechnik. Ein Rotor, der eine 6 mm hohe Fl.-Säule in 36 mm Abstand von der Drehachse enthielt, konnte mit Erfolg bei 135 000 Umdrehungen/Min. (750 000-fache Erdbeschleunigung) geprüft werden, kam aber später bei 125 000 Umdrehungen/Min. zu Bruch. Eine spätere Konstruktion, die 8 mm Fl.-Säule in 36 mm Abstand von der Achse enthielt, wurde bei 160 000 Umdrehungen/Min. (1 100 000-fache Erdbeschleunigung) geprüft u. erlaubte einige erfolgreiche Sedimentationsverss. mit Hämoglobin bei ungefähr 14 500 Umdrehungen/Min. Bei einem dieser Verss. explodierte auch dieser Rotor. Aus den Verss. kann man jedoch ersehen, daß die Fenster aus krystallinem Quarz den Spannungen standhalten u. daß konvektionsfreie Sedimentation auch bei Schwerfeldern von großenordnungsmäßig millionenfacher Erdbeschleunigung möglich ist. (Nature, London 134. 98. 1934. Upsala, Univ., Lab. f. physikal. Chemie.) **SKALIKS.**

**H. Tertsch**, *Zur Trachtmessung an Krystallbildern.* Für Systeme mit drei rechtwinkligen Bezugsachsen wird eine Konstruktion angegeben, um aus dem parallelperspektiv. Krystallbild die Projektionsrichtung zu ermitteln, in der der Krystall parallelperspektiv. projiziert wurde. Ist diese Richtung gewonnen, so lassen sich leicht jene Risse konstruieren, die zur Ermittlung der die Tracht kennzeichnenden Zentralabstände nötig sind. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 594—600. Dez. 1934. Wien.) **BÜSSEM.**

**N. J. Seljakow und E. I. Sows**, *Ein graphisches Indizierungsverfahren von Drehkrystallaufnahmen.* Am Beispiel eines kub. Krystalls wird ein graph. Indizierungsverf. erläutert, bei dem die Indizierung durch stereograph. Projektion geleistet wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 601—06. Dez. 1934. Leningrad, Zentralmetallforsch.-Inst.) **BÜSS.**

**R. Jaeger**, *Über die Dosismessung überharter Röntgenstrahlen.* An ultraharten Röntgenstrahlen wird die Brauchbarkeit früher beschriebener Ionisationskammern zur Dosismessung (vgl. C. 1934. I. 3436. 1935. I. 16 u. früher) geprüft, u. dabei gezeigt, daß diese Konstruktionen auch im Gebiet von 250—500 kV ihre Wellenlängenunabhängigkeit beibehalten. (Physik. Z. 35. 841—44. 1/11. 1934. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) **BÜSSEM.**

**W. V. Mayneord und J. E. Roberts**, *Die in Luft erzeugte Ionisation durch Röntgen- und Gammastrahlen.* Die Verss. dienen zur gemeinsamen Best. der Dosierung von Röntgen- u.  $\gamma$ -Strahlen. Es wird ein Plattenkondensator u. ein Meßsystem beschrieben, daß für Röntgenstrahlen benutzt werden kann. Die Bedingung für die Sättigung u. die Plattentrennung war ausreichend für Röntgenstrahlen u. für  $\gamma$ -Strahlen. Die mit dieser Anordnung erhaltenen Ergebnisse stimmen nicht mit den Verss. in der

Ionisationskammer überein. Eine Unters. dieses Unterschiedes zeigte, daß die Wege der Rückstoßelektronen größer sind als die linearen Dimensionen der Meßanordnung, u. daß die beobachtete Ionisation in der Ionisationskammer eine komplexe Funktion der Bedingungen ist, wenn nicht die Wände eine Dicke besitzen, die wenigstens gleich der Reichweite der Elektronen ist, die durch die Strahlung in den Wänden erzeugt werden. Die Verwendungsmöglichkeiten der mit Luft gefüllten Ionisationskammer sowie des Plattenkondensators für klin. Zwecke werden beschrieben. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 7. 158—75. 1934. London.)

G. SCHMIDT.

**T. M. Lowry**, *Polarimetrische Methoden in der Chemie*. Vf. erklärt u. definiert an verschiedenen Beispielen folgende Begriffe: Mutarotation, dynam. Isomerie, Hemmung der Mutarotation, Prototropie, Ionotropie, einfache u. komplexe Rotationsdispersion, COTTON-Effekt, induzierte Dissymmetrie. (Nature, London 134. 920—21. 958—60. 22/12. 1934.)

REUSCH.

**Gyula Koczkás**, *Einfache Methode zur Messung der Lichtabsorption*. Es wird eine Methode zur quantitativen Best. der Absorptionskoeff. durch Photometrieren photograph. Aufnahmen (mittels eines Thermoelements oder einer photoelektr. Zelle) beschrieben. (Magyar chem. Folyóirat 40. 82—85. 1934. Pécs, Ungarn, Physikal. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.]

SAILER.

**Sinclair Smith**, *Ein f. 1. Quarzspektrograph*. Ein Quarzspektrograph wird beschrieben, dessen wesentlicher Teil eine SCHMIDT-Kamera ist. Anwendungsgebiet: 3000—4500 Å. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 6. 8. 5/12. 1934. Mount-Wilson-Solar Observ.)

ZEISE.

**W. Lochte-Holtgreven**, *Die neue Aufstellung des großen Rowlandschen Konkavgitters im Physikalischen Institut der Universität Manchester*. Eine zweckmäßige Aufstellung eines großen ROWLANDSchen Konkavgitters wird beschrieben. (Mem. Proc. Manchester lit. philos. Soc. 77. 9—18. 1933. z. Zt. Manchester, Univ.)

ZEISE.

**H. Spencer Jones**, *Mit Aluminiumoberfläche versehene Spiegel in der Astronomie*. (Vgl. C. 1934. II. 2713.) Vf. berichtet über Ergebnisse, die von W. H. WRIGHT, sowie von WILLIAMS u. SABINE unter Anwendung von Spiegeln erhalten wurden, auf die Al aufgedampft worden war (Ultraviolettpektrum von Gestirnen). (Nature, London 134. 522. 6/10. 1934.)

KUTZELNIGG.

**W. Gerlach, E. Riedl und W. Rollwagen**, *Die chemische Spektralanalyse 1860 und 1935*. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14. 125—32. 15/2. 1935. München, Physik. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg**, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Über die Lumineszenz pharmazeutisch verwendeter Zinkoxyde“ von J. Eisenbrand und G. Siewert*. Stellungnahme zu Ausführungen von EISENBRAND u. SIEWERT (C. 1934. II. 1496), die frühere Ergebnisse der Vff. betreffen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272. 849—50. Dez. 1934. Wien.)

KUTZELNIGG.

**J. Eisenbrand und G. Siewert**, *Erklärung zu den vorstehenden Bemerkungen von E. Beutel und A. Kutzelnigg*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272. 850—51. Dez. 1934. Berlin, Pharmazeut. Inst. der Univ.)

KUTZELNIGG.

**A. Karsten**, *Das Fluoreszenzmikroskop als Hilfsmittel der wissenschaftlichen Forschung*. Beschreibung (Abb. u. Schemazeichnung) des neuen, mit der REICHERT-HAITINGERSchen UV-Bogenlampe ausgestatteten Fluoreszenzmikroskops (Hersteller: Optische Werke C. REICHERT, Wien VIII). Anwendungsgebiete; Literatur. (Pharmaz. Ztg. 80. 205—06. 27/2. 1935. Berlin.)

PANGRITZ.

**Emilio Cerbaro**, *Probleme der Mikroskopie: Querschnitte*. Zusammenstellung verschiedener Methoden zur Herst. von Faserquerschnitten. In der R. Stazione Sperimentale per le Industrie della Carta et delle Fibre Tessili Vegetali wird die Methode von WÖLHOFF (C. 1931. I. 711) benutzt. (Boll. Reparto fibre tessili vegetali. 29. 786—801. Dez. 1934.)

KRÜGER.

**W. Walker Russell und Donald S. Latham**, *Einfacher Apparat für photoelektrische Titrations*. Ausführliche Beschreibung u. Abbildung einer auf dem POGGENDORFSchen Prinzip aufgebauten Anordnung, bei der die EK. des Potentiometers der der Photozelle gegengeschaltet ist u. ein Galvanometer als Nullinstrument verwandt wird. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 463—64. 15/11. 1934. Providence, R. I., Brown-Univ.)

ECKSTEIN.

**Kurt Buch**, *Neues Colorimeterrohr zur pH-Bestimmung*. Es wird ein (speziell für Bestst. in pufferarmen Fl. geeignetes) neuartiges Colorimeterrohr beschrieben.

(Abb. im Original.) (Finska Kemistsamfund. Medd. **43** [13]. 112—14. 1934. Helsingfors, Meeresforschungsinst.)

WILLSTAEDT.

**Leora E. Straka** und **Ralph E. Oesper**, *Oxydations-Reduktionsindikatoren bei Titrationen in bichromathaltigen Lösungen*. Zusammenstellung organ. Verb., die 1. keine gefärbten Oxydationsprodd. liefern, 2. die unsicher sind, 3. die in Abwesenheit u. 4. die in Ggw. von Hg-Salzen gute Indicatoren sind. Zu der 3. Gruppe gehören *p*-u. *m*-Tolylphenylamin, zur 4. Gruppe nur *Naphthidin* (aus Äthylsulfat u. Acetyldiphenylamin). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 465—66. 15/11. 1934. Cincinnati, Ohio, Univ.)

ECKSTEIN.

**N. I. Tschervjakow**, *Die Anwendung organischer Reagenzien in der analytischen Chemie*. Überblick. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **1933**. Nr. 6. 8—10.)

R. K. MÜLLER.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**E. Briner** und **H. Paillard**, *Bemerkung über die Analyse des Ozon in sehr verdünntem Zustande*. Das O<sub>3</sub>-Nachweisverf. durch Absorption in einer Lsg. von Natriumarsenit u. Kaliumjodid wird bei kleinen O<sub>3</sub>-Konz. geprüft. Es zeigt sich, daß die Arsenitlsg. selbst bei Anwesenheit des KJ das O<sub>3</sub> schlecht absorbieren. Daher kann nicht festgestellt werden, ob eine Oxydationskatalyse durch das O<sub>3</sub> vorliegt. Die konzentrierteren KJ-Lsgg. absorbieren das O<sub>3</sub> gut, auch wenn dieses sehr verd. ist. Jedoch muß eine Korrektur wegen der Mitführung des J angebracht werden. Dann ergibt sich die J-Menge, die dem O<sub>3</sub>-Geh. des analysierten Gases entspricht, auf  $\pm 5$ —6% genau, bis zu O<sub>3</sub>-Verdünnungen von 10<sup>-5</sup> (0,001%). (Helv. chim. Acta **18**. 234—37. 1/2. 1935. Genf, Univ., Labor. f. techn., theoret. u. Elektrochemie.)

ZEISE.

**Jenő Plank**, *Nachweis kleiner Mengen Wasserstoffsuperoxyds*. Eine Mischung aus Cerosulfat u. überschüssiger konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ist ein empfindliches Reagens auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Je nach der Menge des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tritt eine gelbe bis braune Färbung auf. Erfassungsgrenze 0,1%, Grenzkonz. 1:160 000. Das Reagens ist frisch zu bereiten. (Magyar chem. Folyóirat **40**. 105. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**Frank W. Scott**, *Der Gebrauch der Jodid-Jodatreaktion für die Bestimmung von geringen Mengen Schwefelsäure*. Es wird die bekannte, von PETREN u. GRABE (Stahl u. Eisen **27** [1907]. 1700) für die Best. von geringen Säuremengen vorgeschlagene Jodid-Jodatrk. für die Best. von geringen Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. so insbesondere für die indirekte Best. von NH<sub>3</sub> empfohlen. Die Methodik wird im einzelnen beschrieben. (Chemist-Analyst **23**. Nr. 4. 4—6. 1934. East Chicago, Indiana.)

WOCKEL.

**Endre I. Kocsis** und **Lili Pollák**, *Titration der Halogene in saurem Medium nach der Fajans'schen Methode*. Es wurden HCl, NaCl, KBr u. KJ bzw. die Chlorid-, Bromid- u. Jodidionen in Ggw. von Essig-, Salpeter- u. Schwefelsäure titriert; als Indicatoren wurden Tropäolin 00, alizarinsulfosaures Na, Bromphenolblau, Formylviolett u. Kongorot verwendet. Zulässige Konz. an Säuren: bis 0,3-n. Essigsäure, 0,03-n. Salpetersäure, 0,002-n. Schwefelsäure. Einzelheiten im Original. (Magyar chem. Folyóirat **40**. 99—104. 1934. Szeged, Ungarn, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**N. J. Chlopin**, *Galvanometrische Methode der Titration von Chloriden*. An einigen Beispielen wird die Zweckmäßigkeit der potentiometr. Cl<sup>-</sup>-Best. mit Ag- u. Graphit- (oder Carborund-)Elektrode erläutert. Das Verf. eignet sich besonders zur Unters. gefärbter Fll., z. B. von Lederextrakten, Kompressoröfl. usw., auch zur Cl<sup>-</sup>-Best. in NaOH. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **1933**. Nr. 10. 24—26.) R. K. MÜ.

**C. G. Daubney**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Chlor in handelsüblichem Benzaldehyd*. Das Benzaldehyd wird in einer RICHARDSON-Lampe in einem sorgfältig von Cl befreiten Luftstrom verbrannt. Die Entchlorung der Luft erfolgt durch Überleiten über erhitzte Ag-Gaze. Die Verbrennungsprodd. werden ebenfalls über erhitzte Ag-Gaze geleitet, das entstandene AgCl mit konz. NH<sub>3</sub> abgel., umgefällt u. gewogen. Bittermandelöl enthält etwa 0,001%, handelsübliche Benzaldehyde 0,005—0,3% Cl. Zusätze Cl-haltiger Verb. zu dem Bittermandelöl sind auf diese Weise feststellbar. (Analyst **60**. 29—32. Jan. 1935. London, Government Lab.)

ECKSTEIN.

**K. W. Mischin** und **D. A. Gritzkich**, *Die Bestimmung von Bromatbeimengungen in Kaliumchlorat*. Vff. finden, daß auch „analysenreine“ Proben von KClO<sub>3</sub> bei Ansäuern mit HCl nach Zugabe von KJ- u. Stärkelsg. innerhalb 15 Sek. Blaufärbung geben können, die auf Entw. von Cl<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Auch die Bromatbest. mit

Hilfe von J-Stärkepapier (frisch hergestellt!) führt bei Verwendung von HCl als Ansäuerungsmittel zu unzuverlässigen Ergebnissen; offenbar zers. auch 0,1-n. HCl das Salz zu schnell. Dagegen gelingt die Rk. gut mit  $H_2SO_4$ , die am besten in 0,1-n. Konz. verwendet wird. Man gibt der zu untersuchenden Lsg. (2 g in 100 ccm W.) 5 ccm frisch hergestellte 10%ig. KJ-Lsg., 5 ccm Stärkelsg. u. 5 ccm 0,1-n.  $H_2SO_4$  zu, bei Abwesenheit von Bromat bleibt die Lsg. 6—7 Min. farblos, während schon bei Ggw. von 0,06%  $KBrO_3$  nach 1 Min. intensive Färbung auftritt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 10. 20—22.)

R. K. MÜLLER.

**A. C. Bose und K. N. Bagehi**, *Eine neue Methode zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Jodid in Gegenwart anderer Halogenide*. Durch  $HNO_3$  von geeigneter Konz. werden die Jodide selektiv unter Freiwerden von  $J_2$  oxydiert, die anderen Halogenide aber nicht angegriffen, Ggw. anderer Salze, wie Sulfate, Phosphate, Nitrate von Na, K, Ca, Mg stören nicht. Wenn die Konz. der Halogenide, besonders von  $MgJ_2$ , 1,5% nicht übersteigt, läßt sich das  $J_2$  befriedigend mit  $CCl_4$  ausziehen u. bestimmen. Für genaue Ergebnisse sind die Jodidlsgg. auf 0,01% zu verd. Angabe einer ausführlichen Arbeitsvorschrift. (Analyst 60. 80—82. Febr. 1935. Patna, India, Public Health Department.)

GROSZFELD.

**D. S. Reynolds**, *Die Bestimmung von Fluor in phosphathaltigen Materialien mit besonderer Berücksichtigung der Willard- und Winter-Methode*. Es wurden vergleichende Bestst. von F in Schlacken u. anderen phosphathaltigen Materialien, die säurezerstehliche Silicate aufweisen, nach der Methode von REYNOLDS u. JACOB (C. 1932. I. 106), der gasvolumetr. Methode von REYNOLDS, ROSS u. JACOB (C. 1928. II. 1014) u. der Methode von WILLARD u. WINTER (C. 1933. I. 3982). Das letztgenannte Verf. besteht in der Behandlung der Probe mit 60%ig.  $HClO_4$ , Dest. des F als  $H_2SiF_6$ . Titration des Destillates mit Th-Nitrat in Ggw. von Zr-Alizarin als Indicator. Es läßt sich im Gegensatz zu den beiden anderen Verff. schnell u. ohne einen besonderen App. ausführen u. ist genauer. Seine Ergebnisse lagen mit Ausnahme der von zwei Schlacken wesentlich höher als die der beiden anderen. Voraussetzung für die Erzielung der höchsten Werte nach dieser Methode ist die Dest. von annähernd 100—150 ccm Fl. Es wurde auch untersucht, ob durch den Indicator eine Korrektur des Titrationsergebnisses notwendig wird. Der Verbrauch von NaF durch den Indicator nimmt mit dessen Alter zu. Trotzdem ist bei der Titration der Verbrauch an Th-Nitrat annähernd konstant u. unabhängig von dem Alter des Indicators. Der evtl. durch Berücksichtigung der reinen Indicatortitration entstehende Fehler läßt sich ausschalten, wenn man die dem bei der Titration verbrauchten Th-Nitrat äquivalente NaF-Menge aus einem Diagramm abliest, das sich durch Gegenüberstellung der mg F u. der ccm Th-Nitratlsg. ergibt, die bei der Titration verschiedener, bekannter NaF-Mengen verbraucht werden. Natürlich sind bei der Analyse genau dieselben Bedingungen einzuhalten, die bei der Aufstellung des Diagrammes maßgebend waren. (J. Ass. off. agric. Chemists 17. 323—29. 1934. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils, Fertilizer Investigations.)

WOCKEL.

**IV. Tananajew**, *Die Bestimmung löslicher Fluoride und Silicofluoride*. Zusammenfassender Bericht über die C. 1934. I. 3370. 1935. I. 599 ref. Arbeiten u. die gewichtsanalyt., maßanalyt. [Titration mit  $Ba(OH)_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ] u. potentiometr. Methoden der F'-Best. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 10. 13 bis 16.)

R. K. MÜLLER.

**R. Cuthill und J. Jackson**, *Die Bestimmung von Ammoniak in wässrigen Cyanwasserstofflösungen*. Es wurde die Eignung von 4 Methoden für die Best. von  $NH_4OH$  in wss. HCN-Lsgg. untersucht, die wegen der Zers.-Möglichkeit der HCN zu  $NH_3$  Schwierigkeiten bereitet: 1. Fällung der HCN als  $AgCN$  u. Dest. des Filtrates unter Zusatz von Alkali; 2. Dest. der HCN-Lsg. mit Alkali unter vermindertem Druck u. bei so niedriger Temp., daß die Hydrolyse der HCN keinen merklichen Fehler verursacht; 3. Dest. nach Bindung des  $CN'$  als komplexes Ion; 4. Vertreiben des  $NH_3$  durch einen Luftstrom. Als Vers.-Material diente eine 10%ig. HCN, der unmittelbar vor der Analyse  $NH_3$  in Form von  $HCOONH_4$  zugesetzt wurde. Methode 1 ergab im Gegensatz zu dem Bericht von WICK (C. 1932. I. 2210) ziemlich verlässliche Resultate. Die 2. Arbeitsweise ist am bequemsten u. liefert die genauesten Ergebnisse, wenn die Dest. bei 30° durchgeführt u. durch Anwärmen des Spritzfängers mit einer Glühlampe für vollständig Überdest. des  $NH_3$  gesorgt wird. Bei der 3. Methode, von der auch von WICK Resultate, allerdings keine eingehenden Vers.-Bedingungen berichtet wurden, muß ein Überschuß von  $AgNO_3$  vermieden werden, damit alle  $CN$ -Ionen komplex

gebunden werden u. kein  $\text{AgCN}$  entsteht, das bei der Dest. mit  $\text{NaOH}$  leicht  $\text{NH}_3$  abspaltet. Ebenso sind zu hohe  $\text{NaOH}$ -Konz. zu vermeiden. Das 4. Verf., nach dem schon KRIEBLE u. MC NALLY (C. 1930. I. 673), WICK (l. c.), DILLINGHAM (J. Amer. chem. Soc. 36 [1914]. 1310) u. FALK u. SUGIURA (J. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 916) arbeiteten, bereitet insofern Schwierigkeiten, als das  $\text{NH}_3$  nur schwer vollständig übergeht. Man erhält jedoch befriedigende Resultate, wenn man einen Luftstrom von 240 l pro Std. mindestens 5 Stdn. lang durch das Analysengemisch leitet. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 354—56. 16/11. 1934. Bradford, The Technical College, Physical Chem. Lab.)

WOCKEL.

**William T. Hall** und **Robert B. Woodward**, *Die Bariumfällung in der Kupfer-Zinngruppe der qualitativen Analyse*. Die Gefahr, daß bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung des  $\text{K}$  als  $\text{Ba}$  als  $\text{BaSO}_4$  mit ausfällt, wird durch Verwendung von  $\text{HCl}$  anstatt  $\text{HNO}_3$  (nach NOYES) vermieden. Die Lsg. soll etwa 0,3-n. an  $\text{HCl}$  sein. (Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 6. 478. 15/11. 1934. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

ECKSTEIN.

**W. P. Ochotin** und **N. N. Subarewa**, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in metallischem Aluminium*. Für die Best. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Al}$  ist folgendes Verf. geeignet: Eine genaue Einwaage von 1 g wird in einem Gemisch von 2 ccm 5 $^{\circ}$ /ig.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. u. 70 ccm 15 $^{\circ}$ /ig. Weinsäurelsg. in einem 150—200-ccm-Becherglas gel. Das Metall löst sich bei Erhitzen innerhalb einiger Stdn. vollständig, als Rückstand verbleibt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben anderen Verunreinigungen u. ausgeschiedenem  $\text{Hg}$ . Man filtriert u. wäscht mit h. W. bis zum Verschwinden der  $\text{Al}$ -Rk. mit Alizarin, entfernt vorsichtig das  $\text{Hg}$  vom Filter, letzteres wird mit dem Rückstand im  $\text{Pt}$ -Tiegel geglüht; der Glührückstand wird mit 6 Teilen  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:1) 15—20 Min. geschmolzen, man löst die Schmelze mit wenig h. W., filtriert, wäscht mit W. unter Zugabe des Waschwassers zum Filtrat, säuert mit  $\text{HCl}$  schwach an, füllt im 100-ccm-Meßkolben bis zur Marke u. bestimmt colorimetr., wieviel ccm dieser Lsg. zu 5 ccm  $\text{Na}$ -Alizarinsulfonatlg. (+  $\text{HCl}$  + 5 ccm gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lsg. + 5 Tropfen 4 $^{\circ}$ /ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  + W. bis zu 18—20 ccm) hinzugefügt werden müssen, um dieselbe Färbung zu erzielen, wie sie mit einer 0,01 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ccm enthaltenden Vergleichslsg. erhalten wird. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 6. 18—19.)

R. K. MÜLLER.

**Ernest H. S. van Someren**, *Die spektrographische Analyse einiger Aluminiumlegierungen*. Beschreibung der Technik,  $\text{Al}$ -Legierungen mittels ihrer UV-Bogenspektren zu analysieren. Tafeln zur Best. von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$  u.  $\text{Cd}$ . (J. Inst. Metals 55. 265—74. 1934. Kopenhagen, Nordiske Kabel-og Traadfabrikker A.-S.)

GOLDBACH.

**Harley A. Daniel** und **Horace J. Harper**, *Eine modifizierte Rhodanmethode für die Bestimmung von geringen Eisenmengen*. Es wurden die verschiedenen colorimetr. Methoden für die Best. kleiner  $\text{Fe}$ -Mengen geprüft. Dabei wurden mit der Isoamylalkoholmodifikation der Rhodanmethode, die von STUGART (C. 1932. I. 306) angegeben wurde, fehlerhafte Resultate erhalten. Die Färbung des Isoamylalkoholaustruges ist nicht stabil, die Intensität der Färbung variiert mit der Temp., u. die Ggw. von größeren  $\text{Ca}$ -Salzmengen stört die Best. durch Hervorrufen anderer Farbtöne. Ebenso tritt ein Nachlassen der Farbstärke ein, wenn die Rk. in  $\text{HCl}$ -saurer Lsg. nach WINTER (J. Ass. off. agric. Chemists 14 [1931]. 216) oder in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -saurer Lsg. nach SCOTT (Standard Methods of Chem. Analysis; New York, 1927) vor sich geht, was wahrscheinlich auf die Bldg. von reduzierenden Prodd. aus dem  $\text{KCNS}$  zurückzuführen ist. Desgleichen stören in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -saurer Lsg. größere  $\text{Ca}$ -Mengen. Diese Störungen können vermieden werden, wenn den Vorschlägen von ZEGA (Chemiker-Ztg. 17 [1893]. 1564), WALKER (Analyst 50 [1925]. 279) u. ELVEHJEM u. HART (C. 1926. II. 1082) gemäß  $\text{HNO}_3$  an Stelle von  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angewandt wird. Die Vff. geben eine ausführliche Beschreibung des Analysenganges bei der Best. von geringen  $\text{Fe}$ -Mengen in Futtermitteln nach der  $\text{KCNS}$ -Methode unter Verwendung von  $\text{HNO}_3$ . Die Säurekonz. kann bei Temp. unter 25 $^{\circ}$  2 $^{\circ}$ / betragen, höhere Konz. sind nicht zu empfehlen, da dann evtl. Färbungen auch ohne Ggw. von  $\text{Fe}$  auftreten. Die Anwesenheit von großen  $\text{Ca}$ -Salzmengen oder Pyrophosphaten beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht. (J. Ass. off. agric. Chemists 17. 286—90. 1934. Stillwater, Oklahoma Agricultural Experiment Station.)

WOCKEL.

**F. C. Garner**, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in legierten Stählen*. Die Methode besteht darin, daß die zu verbrennende Probe auf eine mit  $\text{Sn}$ -Granalien bedeckte Alundumunterlage gelegt wird. Im übrigen wird wie üblich verfahren. (Chemist-Analyst 23. Nr. 4. 15. 1934. Detroit, Michigan Steel Casting Company.)

WOCKEL.

**S. B. Schneersson**, *Colorimetrisches Verfahren der Phosphorbestimmung in Stählen*. Colorimetr. P-Best. in n. u. niedrig legierten C-Stählen mit 0,005—0,055% P. Cr-Gehh. von 3,5—4%, Ni bis 4,7%, W bis 1,2%, Mn bis 1,1% u. V bis 0,2% beeinflussen die colorimetr. P-Best. nicht. Herst. der Reagenzien (NH<sub>4</sub>-Molybdat, SnCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>-Oxalat) u. der Standardlsgg. [1. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O; 2. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 10 H<sub>2</sub>O; 3. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 1000 H<sub>2</sub>O, sowie Lsg. 4, die aus 20 ccm der Lsg. 1, 3 ccm der Lsg. 2 u. 5 ccm der Lsg. 3 besteht]. Die Genauigkeit der Methode wurde zu 0,005% bestimmt. Die Dauer der P-Best. beträgt bei II. Stählen ca. 6—8 Min., bei sich langsam lösenden Stählen ca. 12—15 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. Nr. 1. 21—24. 1934. Chem. Zentrallab. Organometalla.)

HOCHSTEIN.

**N. Ja. Ugnjatschew**, *Schnellcolorimetrisches Verfahren der Molybdänbestimmung in Spezialstählen*. Colorimetr. Schnellbest. von Mo in folgenden Spezialstählen: 1. 0,55% C, 3,8% Cr, 0,8% V, 16,35% W, 0,329 u. 0,415% Mo; 2. 0,98% C, 0,6% V, 0,46 u. 0,3% Mo; 3. 0,3% C, 1,2% Cr, 3,7% Ni, 0,3, 0,5 u. 0,6% Mo; 4. 0,33% C, 0,47% Cr, 1,3% W, 0,23% V u. 0,41% Mo. Angabe über Herst. der Standard-Mo-Lsg. u. Beschreibung der Durchführung der Best. Bei für Hüttenbetriebe ausreichendem Genauigkeitsgrad dauert die Ausführung der Best. bei Anwesenheit von W ca. 30 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. Nr. 1. 27—29. 1934. Ukrainsker wissenschaftl. Unters.-Inst. f. angew. physikal. Chemie.)

HOCHSTEIN.

**Wilhelm Kraemer**, *Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen, in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien: Messungen im Funkenspektrum einer für Herstellung von Magneten verwendeten Kobalt-Eisenlegierung*. (Vgl. C. 1935. I. 1591.) Tabellar. Zusammenstellung der bei einem Magnetstahl mit 0,70% C, 5% Cr, 5% Co u. 1% Mo erhaltenen Spektrallinien von Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Mg, Ca, Cu, Al, C, Ti, Sb, Zr, Si, P u. As. (Z. analyt. Chem. 99. 410—15. 1934. Gießen.)

ECKSTEIN.

**N. I. Ssurenkow**, *Die Bestimmung von Eisen und Kupfer in Verchromungsbädern*. Fe u. eventuell Cu kann man entweder nach Best. des S oder unmittelbar in der Badfl. mit Cupferron fällen; im letzteren Falle werden vor der Best. 10 ccm mit dest. W. verd., 10 ccm HCl u. 8—10 ccm A. zugesetzt, dann wird bis zur Ausbreitung des A. erhitzt, abgekühlt u. mit Cupferron gefällt. Man läßt den Nd. 15—20 Min. absitzen, filtriert durch aschefreies Filter, wäscht mit k. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk., dann mit verd. NH<sub>4</sub>OH zur Entfernung des Cu u. des überschüssigen Reagens, glüht den Filterrückstand mit dem Filter u. wägt als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 6. 17—18.)

R. K. MÜLLER.

**W. Pugh**, *Die Reduktion von Permanganat in gepufferten Lösungen: Potentiometrische Titration mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. (Vgl. C. 1934. II. 3012.) Die zu titrierende alkal. Lsg. wird mit Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> gepuffert (0,06—0,75 g/20 ccm 0,1-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg.) u. mit 0,1-n. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. unter Verwendung eines Pt-Drahtes als Indicatorelektrode u. einer gesätt. HgCl-Elektrode titriert. Die Titrationskurven zeigen im Augenblick der vollständigen Red. zu Mn (2) einen scharfen Knick. (J. chem. Soc. London 1934. 1150—51. Cape Town, Univ.)

ECKSTEIN.

**A. W. Middleton**, *Die Wirkung von Salzen auf die Bestimmung von Bleispiuren nach der Chromatmethode*. Das für biolog. Zwecke in der Literatur beschriebene Chromatverf. wurde für Nachweis von Pb-Spiuren in NaCl abgeändert (Beschreibung im Original). Gefunden wurde dabei, daß es mit Lsgg. von alkal. Erden u. Zn-Salzen zu niedrige Ergebnisse liefert u. daher nur neben kleinen Konz. von anderen anorgan. Salzen anwendbar ist. (J. of ind. Hyg. 17. 7—12. Jan. 1935. London, Sir JOHN CASS Technical Institute.)

GROSZFELD.

**Dénes Kőszegi und Nándor Tomori**, *Eine neue maßanalytische Wertbestimmung des Mercuri- und des Mercurjodids*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 3994 ref. Arbeit. (Magyar chem. Folyóirat 40. 96—99. 1934. Szeged, Ungarn, I. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**Peter Gabriel**, *Kupferbestimmung durch Flammenfärbung mit Kohlenstofftetrachlorid*. In Cu-Verbb. oder -Legierungen wird Cu mit großer Schärfe u. Eindeutigkeit nachgewiesen, wenn man in den Hals des BUNSEN-Brenners ein Röhrchen einführt, dessen anderes Ende in einem Schälchen mündet, das mit CCl<sub>4</sub> getränkte Baumwolle enthält. Die Blaufärbung der Flamme ist in Ggw. von Cu intensiv, bei sehr geringen Cu-Mengen ist die Probe mit W. anzufeuchten. Einen Anhaltspunkt für den ungefähren Cu-Geh. der Probe gibt die Dauer der Blaufärbung. Cu-Fe-Legierungen liefern die Blaufärbung erst etwa nach 1 Min., die durch Te hervorgerufene Grünfärbung stört den Cu-

Nachweis nicht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 420. 15/11. 1934. Brooklyn, N. Y.) ECKSTEIN.

**M. Milbourn**, *Der spektrographische Nachweis und die Bestimmung geringster Mengen von Verunreinigungen im Kupfer*. Beschreibung einer zuverlässigen Methode zum spektrograph. Nachweis kleinster Gehh. an Bi, As, Pb, Fe, Ni, Ag, Sb u. Sn in Cu. (J. Inst. Metals 55. 275—82. 1934. Witton, Birmingham, I. C. I. Metals, Ltd.) GOLDB.

**D. M. Smith**, *Das Analyseverfahren des synthetischen Spektrums und seine Anwendung zur quantitativen Bestimmung kleiner Wismutmengen im Kupfer*. Das synthet. Spektrum wird dadurch erzeugt, daß man das Spektrum einer Legierung mit genau bekanntem Geh. an dem zu untersuchenden Bestandteil u. das Spektrum des in der fraglichen Legierung vorherrschenden reinen Metalles überlagert. Durch Verlängerung der Belichtungszeit für die Legierung u. entsprechende Verkürzung für das reine Metall werden die Linien der Verunreinigungen stufenweise deutlicher. Die synthet. Spektren werden durch Vergleich mit Legierungen bekannter Zus. geeicht. — Das Verf. wird für die Feststellung kleiner Bi-Mengen (0,0001—0,004%) vorgeführt. (J. Inst. Metals 55. 283—90. 1934. London, British Non-Ferrous Metals Research Ass.) GOLDB.

**L. G. Bassett** und **L. F. Stumpf**, *Cerisulfat für die Zinnbestimmung in Lagermetallen*. Vff. empfehlen 0,1-n.  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. als Oxydationsmittel des Sn u. als Indicator 5 ccm einer Lsg. von 1 g Stärke u. 10 g KJ in 100 ccm W. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 477. 15/11. 1934. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechn. Inst.) ECKSTEIN.

**Louis Cudroff**, *Blei, Antimon und Zinn in Letternmetall und ähnlichen Legierungen*. Zur Analyse werden 5 g der Legierung in einem Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KHSO}_4$  unter starkem Erhitzen gel. Nach dem Abkühlen wird mit 10%ig. Weinsäurelsg. versetzt u. gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird das gebildete  $\text{PbSO}_4$  abfiltriert u. mit k. verd. Weinsäurelsg. gewaschen. Der Nd. wird mit  $\text{NH}_4$ -Acetatlsg. in Lsg. gebracht, das Pb mit gesätt.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. als  $\text{PbCrO}_4$  gefällt u. nach dem Filtrieren gewogen. Als empir. Faktor wird für diese Methode 0,6391 angegeben. Das Pb kann auch volumetr. bestimmt werden. Das das Sb u. Sn enthaltende Filtrat von  $\text{PbSO}_4$  wird etwas eingedampft u. mit viel HCl zum Vertreiben des etwa vorhandenen As gekocht. Die Lsg. wird mit kochendem W. verd. u. darauf mit Standard-K $\text{BrO}_3$ -Lsg. unter Verwendung von Methylorange in bekannter Weise titriert. Nach der Sb-Best. wird die Lsg. weiter verd., mit HCl u. einer Ni-Spirale versetzt. Wenn die Legierung einen nennenswerten Betrag von Cu enthält, setzt sich bei längerem Kochen alles Cu auf dem Ni ab. Das Sn muß dann unter erneutem Hinzufügen einer Ni-Wendel unter Zuhilfenahme eines mit einem „Snyder“-Rohr versehenen Gummistopfens reduziert werden u. kann dann in einen h.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. enthaltenden Kolben überführt werden. Titriert wird nach dem Abkühlen mit Standard-J-Lsg. u. Stärke als Indicator. Die beschriebene Methode ist auch zur Best. einzelner Legierungskomponenten brauchbar u. vereinfacht sich dann wesentlich. Kontrollanalysen mit der Pb-Basis-Legierung Nr. 53 des Bureau of Standards ergaben Abweichungen bei Pb von —0,07 bis +0,04%, für Sb von —0,05 bis +0,07 u. für Sn von —0,05 bis +0,11%. Genaue Analysenschrift im Original. (Chemist-Analyst 23. Nr. 4. 6. 8—9. 1934. New York, N. Y.) WOECKEL.

**A. A. Glagolew** und **J. D. Gotman**, *Die quantitative mineralogische Analyse zerkleinerter Erze*. Beschreibung der mkr. Analyse von Erzschliffen in Zementeinbettung mit Anwendungsbeispielen. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrye] 9. Nr. 3. 33—42. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Maurice Dreyfuss**, *Methode zur Trennung der tonigen Bestandteile der sedimentären Gesteine*. Die neue Methode besteht darin, daß die tonigen Bestandteile durch Stabilisatoren so lange in der Schmelze gehalten werden, bis die kristallinen Bestandteile, welche zu Boden sinken, abgetrennt sind. Der Stabilisator wird dann durch Zusatz anderer Stoffe zers., so daß sich die Tone abscheiden. Als Stabilisatoren eignen sich 2%ig. Kaliseifenlsg., welche durch Zusatz von Essigsäure (1%ig) zerstört wird, 1% Gummy arabicum-Lsg., welche durch Zusatz von 15 ccm HCl pro Liter hydrolysiert wird, 0,25%ig. Gelatinelsg., welche durch Pepsin zur Ausflockung gebracht werden kann. Der Stabilisator wird bei der Zerkleinerung zugegeben u. das zur Suspension nötige W. nach u. nach zugegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1631—33. 26/12. 1934.) ENSZLIN.

#### b) Organische Verbindungen.

**K. Lindenfeld**, *Beobachtungen über die quantitative Mikroanalyse organischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1930. I. 3334.) Für die Absorption der Verbrennungsprodd. der

*C-H-Elementaranalyse* sind die Röhren nach FLASCHENTRÄGER (C. 1926. II. 621) geeigneter als die von BLUMER. Zur  $\text{CO}_2$ -Absorption wird an Stelle von Natronkalk „Ascarit“ vorgeschlagen. Weitere Einzelheiten über App. zur Trocknung des  $\text{O}_2$  usw. — App. zur Herst. von luftfreiem  $\text{CO}_2$  für die *N-Best.* — Bei der *S-Best.* nach PREGL wurden zu hohe Werte erhalten, als Folge der Verwendung eines Gasbrenners zur Verdampfung der Fl.; es wird deshalb die Verwendung eines elektr. beheizten W.-Bades empfohlen. (Roczniki Chem. 14. 1425—35. 1934. Warschau, Univ.) SCHÖNFELD.

**J. W. White** und **F. J. Holben**, *Ergänzende Bemerkungen über die vervollkommnete Chromsäuremethode zur Bestimmung organischen Kohlenstoffs.* Die Arbeit stellt eine Ergänzung zu der C. 1925. I. 2026 ref. Methode dar. Es wird eine vervollkommnete Analysetechnik angegeben. (J. Ass. off. agric. Chemists 17. 334—36. 1934. Pa., State College, The Pennsylvania State College.) WOECKEL.

**R. A. Osborn** und **Alexander Krasnitz**, *Eine Untersuchung der Kjeldahlmethode.* III. Weitere vergleichende Versuche mit Selen- mit Quecksilber- und Kupferkatalysatoren. (II. vgl. C. 1933. I. 3988.) Zur Best. der katalyt. Wrkg. von Se,  $\text{HgO}$ , Se +  $\text{HgO}$  u. Se +  $\text{CuSO}_4$  wurden in Nahrungsmitteln u. anderen tier. u. pflanzlichen Prodd. *N-Bestst.* nach KJELDAHL durchgeführt. Mit Se +  $\text{HgO}$  wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit  $\text{HgO}$  allein, jedoch mit einem Zeitgewinn von 25%. Se allein oder auch in Verb. mit  $\text{CuSO}_4$  war nicht so wirksam. Bei einer Verlängerung der Dauer des Abrauchens vermehrt sich die Gefahr eines Verlustes an N in folgender Reihenfolge:  $\text{HgO}$ , Se u.  $\text{HgO}$  + Se. Durch eine größere Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann die Gefahr vermindert werden. (J. Ass. off. agric. Chemists 17. 339—42. 1934. Washington, D. C., U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils, Food Res. Div.) WOECKEL.

**M. P. Wowk**, **E. S. Kogan** und **A. I. Achromeiko**, *Methoden der Bestimmung des Cyanamids und seiner Derivate.* Bei der Best. des Gesamt-N in  $\text{CaCN}_2$  nach KJELDAHL ist eine Kochdauer von 1—1½ Stdn. ausreichend, bei dem üblicherweise fortgesetzten Kochen verändern sich die Ergebnisse in keiner Weise. Auch die Verlängerung des Auswaschens des  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ -Nd. bei dem Verf. von BRIOUX u. PEROTTI zur Best. des Cyanamid-N kann man vermeiden, wenn man nach kurzer Waschung den Nd. rasch mit 10%ig.  $\text{HNO}_3$  löst, Ag bleibt dabei in Form schwarzer Punkte auf dem Filter zurück. Harnstoff bestimmen Vif. durch Behandlung des mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisierten Auszuges aus  $\text{CaCN}_2$  mit Urease aus Sojasamen (Dauer 12—15 Stdn.) u. Titration des gebildeten  $\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 10. 8—11.) R. K. MÜLLER.

**D. S. Davis**, *Nomogramm zur Blausäurebestimmung.* Unter Berücksichtigung der Temp. u. des spezif. Gewichts ist aus dem Nomogramm der  $\text{HCN}$ -Geh. der Lsg. direkt abzulesen. Genauigkeit  $\pm 0,2\%$ . (Chemist-Analyst 24. Nr. 1. 15. Jan. 1935. Wisconsin, Appleton Vocational School.) ECKSTEIN.

### c) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Jenő Ernst** und **Jolán Truka**, *Kurzes Verfahren zur Bestimmung des Milchsäuregehaltes des Blutes.* Das Blut wird mit 0,9%ig.  $\text{NaCl}$ -Lsg. verd. u. seine Gerinnung mit Heparin verhindert. Das mittels Zentrifuge gewonnene Plasma wird nacheinander mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{ZnSO}_4$  ausgefällt u. filtriert, wodurch ein wasserreines Plasmafiltrat entsteht, welches durch  $\text{FeCl}_3$  in seinem Milchsäuregeh. entsprechender Stärke gelb gefärbt wird. Die Farbtintensität wird mit der einer Standard-Lithiumlactatlsg. verglichen. Die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 5  $\gamma$ . (Magyar orvosi Archivum 35. 386—91. 1934. Pécs, Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh. u. engl.]) SAILER.

**Eric C. Wood** und **T. W. Simpson**, *Eine verbesserte Methode zur Schnellbestimmung von Fett in Faeces.* 5 g des gemischten Materials wurden mit 4 ccm konz.  $\text{HCl}$  verrührt, nach 5 Min. bei mehr als 25% Trockenmasse mit einigen Tropfen W., dann mit 25 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vermischt u. 15 Min. in einen Dampföfen gestellt. Hierauf wurde 4 Stdn. mit  $\text{PAc}$ . (Kp. 40—60°) extrahiert u. das Fett 1 Stde. getrocknet. Nun folgt Titration der freien Säuren u. des Neutralfettes auf bekannte Weise. Eine weitere Probe ohne  $\text{HCl}$ -Zusatz liefert die freien, nicht als Seifen gebundenen Fettsäuren. Angabe von Analysenwerten, vgl. Original. (Analyst 59. 817—18. Dez. 1934. London W 5, Virol Ltd.) GROSZFELD.

**E. Kohn-Abrest**, *Der Nachweis der flüchtigen Gifte.* Beschreibung im Zusammenhang; Zeichnung von App. besonders für den toxikolog. Nachweis von Alkylhalogenen. (Rev gén Sci. pures appl. 46. 14—18. 15/1. 1925.) GROSZFELD.

**Raphael Pomeranz**, *Tierversuche mit kolloidalem Thorium. Eine Untersuchung über Resorption auf dem Lymphwege.* Während bei intravenöser Injektion von *Thorotrast* im wesentlichen die Leber u. die Milz im Röntgenbilde zur Darst. gelangen, kann durch intraperitoneale Injektion der gesamte vom Peritoneum ausgehende Lymphapp. sichtbar gemacht werden. (*Radiology* **23**. 51—59. Juli 1934. Newark, N. J.) **H. WOLFF.**

**Ernest Kahane**, *Remarques sur l'analyse indirecte.* Paris: Hermann 1934. (47 S.) 8°.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Siemens-Schuckertwerke A.-G.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende, und **Karl Hahn**, Berlin-Siemensstadt), Deutschland, *Trennen von Staubgemischen mittels eines Kondensatorfeldes.* Das zu trennende Staubgemisch, z. B. Flugasche u. Kohle, wird vor seinem Eintritt in das Kondensatorfeld durch Reibung ungleichsinnig aufgeladen, u. zwar die Kohleteilchen positiv u. die Gesteinsteilchen negativ. In dem Kondensatorfeld wurde bei einmaligem Durchgang von Flugasche mit einem Geh. von 30,7% verbrennbaren Teilchen unter der Kathode eine Anreicherung an verbrenlichem Stoff auf rund 50% erzielt. Vorr. 5 Unteransprüche. (**D. R. P. 598 948** Kl. 1b vom 31/5. 1931, ausg. 21/6. 1934.) **E. WOLFF.**

**Air Reduction Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Claude C. Van Nuys**, Cranford, N. J., V. St. A., *Trennen von Gasgemischen.* Die Zerlegung von Luft erfolgt durch Teilverflüssigung u. Rektifikation mit nachfolgender Verflüssigung des übrigen gasförmigen N<sub>2</sub> u. dann durch Rektifizieren der fl. Prodd., wobei der fl. O<sub>2</sub> dazu dient, den von der Teilverflüssigung übrigen N<sub>2</sub> zu verflüssigen. Dabei geschieht die Teilverflüssigung in mindestens zwei Stufen, von denen jede eine Fl. verschiedener Zus. liefert. Außerdem wird eine gewisse Menge der zu behandelnden Luft dem Gasgemisch zugesetzt von derselben Zus., wie sie die Luft im Laufe der Rektifikation durch die Fl. besitzt. (**A. P. 1 959 884** vom 20/12. 1933, ausg. 22/5. 1934.) **E. WOLFF.**

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Nicholas A. Sankowsky**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Extrahieren.* Die Extraktionsfl. wird in solchem Maße durch die pflanzlichen Stoffe geleitet, daß die einzelnen Stoffteilchen nur mit einem Fl.-Film überzogen u. die Zwischenräume zwischen den Stoffteilchen nicht von der Fl. ausgefüllt werden. Das Verf. soll insbesondere angewendet werden für die Extraktion von Pyrethrumblumen mit einer Pyrethrin enthaltenden Lsg., z. B. Schwerbenzin, für die Herst. von Extrakten aus Quebracho, Eichenrinde, Blauholz, Seifenrinde, Chinarinde, Fleisch u. dgl. (**A. P. 1 933 077** vom 23/4. 1928, ausg. 31/10. 1933.) **E. WOLFF.**

**N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine**, **Kaarsen en Chemische Producten**, Gouda, Holland, *Destillieren.* Die zu dest. Fl. werden in einer Rohrschlange vorgewärmt u. dann einem Röhrenverdampfer zugeführt, in dem ein hohes Vakuum aufrecht erhalten wird, u. aus dem die Dämpfe u. die Dest.-Rückstände kontinuierlich u. getrennt abgezogen werden. Das Verf. soll besonders für die Dest. von Fettsäuregemischen geeignet sein. (**Holl. P. 26 450** vom 11/3. 1930, ausg. 15/4. 1932.) **E. WOLFF.**

**G. Wobsa**, Hannover, Deutschland, *Fraktionierte Destillation.* Zur Dest. von Fl.-Gemischen, in denen Siedetemp. nahe beieinander liegen, werden die Gemischbestandteile in den einzelnen Fraktionsstufen durch Dampf der unmittelbar folgenden Fraktionsstufen angetrieben. Bei nicht ausreichendem Wärmeinhalt der nächst höheren Fraktion wird eine zusätzliche Heizung verwendet. Auch können die Dämpfe der nächst höheren Fraktion im Kreislauf geführt werden. 8 Unteransprüche. (**D. R. P. 606 133** Kl. 12a vom 8/7. 1928, ausg. 26/11. 1934.) **E. WOLFF.**

**Gesellschaft für Drucktransformatoren (Koenemann-Transformatoren) G. m. b. H.**, Berlin, Deutschland, *Heizflüssigkeit für hohe Temperaturen.* Als Heizfl. wird ein Salzgemisch verwendet, das zu mehr als zur Hälfte aus ZnCl<sub>2</sub> u. im übrigen aus Alkalihalogeniden besteht, die mit dem ZnCl<sub>2</sub> Doppelsalze bilden. Als Beispiel wird eine Schmelze mit 75% ZnCl<sub>2</sub>, 10% NaCl u. 15% KCl zugegeben. (**D. R. P. 608 252** Kl. 12a vom 28/5. 1933, ausg. 19/1. 1935. Oe. Prior. 30/5. 1932. **Schwz. P. 170 440** vom 29/5. 1933, ausg. 1/10. 1934. Oe. Prior. 30/5. 1932.) **E. WOLFF.**

**Heinrich Hampel**, Münster i. W., Deutschland, *Kälteerzeugung mit Hilfe eines schaumförmig umlaufenden Kältemittels.* In der Kompressionskältemaschine wird mit einem schaumförmigen Kältemittel im Kreislauf derart gearbeitet, daß der expandierte

Gasschaum mit dem komprimierten, gegebenenfalls als Emulsion oder echte Lsg. verflüssigten Gasschaum in Wärmeausgleich gesetzt wird. Der Wärmeausgleich kann zwischen expandiertem u. komprimiertem Gasschaum im Gegenstrom erfolgen. Es wird eine gut schmierfähige Schaumemulsion aus Chloräthyl mit chloräthylgesätt. Mineralöl unter Zusatz von Schaummittel, z. B. Saponin, Eiweiß, Seife o. dgl., verwendet. (D. R. P. 599 302 Kl. 17a vom 25/5. 1933, ausg. 24/1. 1935.) E. WOLFF.

**Holzwarth Gas Turbine Co.**, San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Hans Holzwarth**, Düsseldorf, Deutschland, *Kühlmittel*. Als Kühlmittel werden hochsd. Öle verwendet, welche die aufgenommene Wärme längs wärmeübertragenden Rohrwandungen in Form dünner, mit hoher Geschwindigkeit fortschreitender Filme auf W. übertragen, das die Zwischenräume zwischen den Rohrwandungen ausfüllt. Vorr. (A. P. 1 959 362 vom 20/4. 1931, ausg. 22/5. 1934. D. Prior. 23/4. 1930.) E. WOLFF.

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: **Per K. Frolich** und **Stanley P. Gildersleeve**, Elizabeth, N. J., *Frostschutzmittel für Automobilkühlerwasser*, bestehend aus etwa 5% eines schweren Mineralöldest., gel. in denaturiertem A. oder in einem Gemisch von 65% Isopropylalkohol u. 35% Methanol. Dem Kühlerwasser werden etwa 5% u. mehr des Frostschutzmittels zugesetzt. (A. P. 1 919 628 vom 16/2. 1932, ausg. 25/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

### III. Elektrotechnik.

**A. Bouwers**, *Moderne Röntgenröhrentechnik*. (Vgl. C. 1935. I. 520.) Vortrag. Übersicht über die im derzeitigen Entwicklungsstadium der Röntgenröhre wichtigsten Probleme u. die verschiedenen Verss. zu ihrer Lsg. Es werden behandelt: 1. Betriebssicherheit unter Hochspannung; 2. Erhaltung u. Handhabung des Vakuums; 3. Strahlen- u. Hochspannungsschutz; 4. Leistung. (Ergebn. techn. Röntgenkunde 4. 144—55. 1934. Eindhoven.) SKALIKS.

**Hermann Behnen**, *Die zahlenmäßige Charakterisierung der Zeichenschärfe von Röntgenröhren*. Um die Zeichenschärfe einer Röntgenröhre quantitativ charakterisieren zu können, wurde eine neue Größe, die „Trennbreite“  $T$  eingeführt. Unter Trennbreite wird der Mindestzwischenraum verstanden, den zwei kleine darzustellende Objekte haben müssen, um im Röntgenbild getrennt zu erscheinen. Es ist  $T = F \cdot b/a - C \times D$ , wo  $F$  eine für die betreffende Röntgenröhre charakterist. Konstante (Durchmesser des idealen kreisförmigen Fokus),  $a$  Abstand Fokus-Film,  $b$  Abstand Objekt-Film u.  $D$  Breite der zu trennenden Objekte bedeutet. (Physik. Z. 36. 123—31. 15/2. 1935. Berlin, Phys.-techn. Reichsanstalt.) GOTTFRIED.

**G. W. C. Kaye** und **G. E. Bell**, *Eine oscillographische Untersuchung der elektrischen Charakteristiken von Röntgenanlagen*. Es werden die Ergebnisse einer oscillograph. Unters. verschiedener Hochspannungssp. für röntgenolog. Zwecke mitgeteilt: 7 verschiedene Transformatoren, 6 Glühkathoden- bzw. gasgefüllte Röntgenröhren, 2 Gleichrichterröhren, pulsierende u. konstante Halbwellenapp., sowie VILLARD- u. GREINACHER-Schaltungen wurden untersucht. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 7. 476—508. 1934. Teddington, Middlesex, Nat. Phys. Lab.) SKALIKS.

„Osa“ **Participations Industrielles (Soc. An.)**, Schweiz, *Glühlampe*. Die metall. Teile des Sockels u. die Durchführungsdrähte bestehen aus einer Messing-Al-Legierung, z. B. von der Zus.: 67% Cu, 32% Zn, 1% Al. Die Legierung, die ihre Wärme- u. elektr. Leitfähigkeit bis zu etwa 300° behält, ist besonders gut für hochkerzige Lampen mit starker Wärmeentw. geeignet. (F. P. 771 351 vom 7/4. 1934, ausg. 6/10. 1934. D. Prior. 8/4. 1933.) ROEDER.

**Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.** (Erfinder: **Kurt Moers**), Berlin bzw. **General Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: **Patent Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Vakuumdicht geschlossene Bogenlampe mit Gasgrundfüllung, einem Cadmiumbodenkörper und Elektroden, die aus Kohlenstoff oder anderen hochschmelzenden Stoffen oder Metallen bestehen, gegebenenfalls unter Zusatz elektronenemittierender Oxyde*, dad. gek., daß 1. die Gasgrundfüllung aus  $H_2$  oder einem Gemisch von  $H_2$  mit neutralen oder reduzierenden Gasen, wie  $N_2$ , CO, KW-stoff oder Edelgasen, besteht; 2. der in der  $H_2$ -Atmosphäre befindliche Bodenkörper noch Hg in einer geringen Menge enthält. — Die Elektroden können aus C in Graphitform bestehen, aber auch aus hochschm. Carbiden, Boriden, Nitriden oder Siliciden, gegebenenfalls unter Zusatz von Oxyden, z. B.  $ThO_2$ . Die

Beschlagbildg. am Gefäß der Lampe durch Elektrodenzerstäubung wird vermieden. (D. R. P. 605 592 Kl. 21 f vom 25/8. 1933, ausg. 14/11. 1934. E. P. 418 128 vom 10/7. 1934, ausg. 15/11. 1934. D. Prior. 24/8. 1933.) ROEDER.

**Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Elektrische Leuchtröhren* mit einer Füllung aus Edelgasen u. Hg u. einer die Innenwand bedeckenden Schicht aus lumineszierenden Stoffen, dad. gek., daß die Hg-Menge so gering bemessen ist, daß beim Betrieb kein Überschuß an freiem Hg vorhanden ist. — Die Bldg. eines die Lumineszenz herabsetzenden schwarzen Belages wird weitgehend vermindert. (Oe. P. 139 285 vom 15/1. 1934, ausg. 10/11. 1934. D. Prior. 6/3. 1933.) ROEDER.

**Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Doppelwandige elektrische Leuchtröhre* mit einem das Innengefäß konzentrisch umschließenden Mantel aus lichtdurchlässigem Stoff, etwa Glas, Quarz oder Glimmer, der an seinen beiden Stirnseiten offen ist u. durch Federn vom Innen- oder/ u. Außengefäß abgestützt wird. Der Zwischenschicht kann eine starke Absorption im Ultrarot besitzenden hauchdünnen u. durchsichtigen Metallüberzug, z. B. aus Au oder Ag, aufweisen u. kann, ebenso wie das Innen- oder Außengefäß, aus farblosem, getrübbtem oder farbigem Glas, gegebenenfalls auch aus fluoreszierendem oder wärmeabsorbierendem Glas, bestehen. (Oe. P. 139 286 vom 22/1. 1934, ausg. 10/11. 1934. D. Prior. 27/6. u. 21/9. 1933.) ROEDER.

**Claude Neon Lights Inc.**, New York, *Leuchtröhre mit einem Stoff, dessen Dampf schwer ist und langsam kondensiert und bei der Entladung farbiges Licht aussendet, und einem Gas, welches Licht von ungefähr gleicher Farbe aussendet*, dad. gek., daß 1. He oder ein Gemisch von He u. Ne zugesetzt ist, wobei das He mindestens die Hälfte vom Ne beträgt, mit einem Druck von einigen mm bis zu einigen cm, so daß die Farbe der Mischung bis zu tiefen Temp. unverändert bleibt; — 2. die Füllung aus Hg, Ne von 5 mm, He von 8 mm u. Ar von 2 mm besteht. — Die Leuchtröhre ist bis zu  $-45^{\circ}$  brauchbar. (Holl. P. 33 044 vom 18/12. 1928, ausg. 16/7. 1934. A. Prior. 19/12. 1927.) ROEDER.

**Siegmund Loewe**, Berlin, *Herstellung von Hochvakuumröhren* unter Verwendung zweier Getterkörper, die so angeordnet sind, daß sie unabhängig voneinander verdampft werden können, dad. gek., daß die nachfolgende Zerstäubung des zweiten Körpers unmittelbar im Anschluß an die nach Abziehen der Röhre von der Pumpe vorgenommene Formierung der Kathode erfolgt, so daß die beim Formierungsprozeß entstehenden Gase gebunden werden. Für die erste Zerstäubung kann ein Mg-, für die zweite ein Ba-Getter verwendet werden. Beide Getterkörper können flächenartig ausgebildet sein. (D. R. P. 606 547 Kl. 21 g vom 6/11. 1929, ausg. 5/12. 1934.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, *Gasgefüllte Entladungsröhre*. Die emittierende Oxydschicht der Kathode wird mit solchen nicht emittierenden Stoffen vermischt, die entweder bessere Leiter als die emittierenden Oxyde, wie Au, Ag oder Cu, oder aber schlechtere Leiter, vorzugsweise schlechter leitende Oxyde, wie ZrO, sind. Durch diese Beimischungen soll die unerwünschte Verdampfung verhindert werden. (Ung. P. 108 650 vom 16/6. 1931, ausg. 1/3. 1934. D. Prior. 16/6. 1930.) KÖNIG.

**Heintz & Kaufman Ltd.**, San Francisco, übert. von: **Jack Mc Cullough**, San Bruno, Cal., V. St. A., *Überzug für Glühkathoden*. Auf dem Kerndraht, der z. B. aus Ni, Mo oder Pt bestehen kann, wird eine Mischung von Erdalkalioxyden u. Zucker aufgebracht. Der Kern wird dann, z. B. durch Stromdurchgang, in Ggw. von O<sub>2</sub> erhitzt, um den Zucker zu carbonisieren u. dann zu verbrennen. Der Überzug sitzt jetzt fest u. die Kathode kann leicht in der Röhre montiert werden. Die Kathode wird dann im Vakuum durch Stromdurchgang erhitzt u. die Gase werden abgesaugt. Es findet hierbei eine exotherm. Rk. im Überzug statt. — Der Überzug haftet fest im Betrieb u. die Kathode ist gut überlastbar. (A. P. 1977 318 vom 31/5. 1932, ausg. 16/10. 1934.) ROEDER.

**Marconi's Wireless Telegraph Co., Ltd.**, London, England, übert. von: **Stanton Umbreit**, West Orange, N. J., V. St. A., *Nickellegierung* zur Herst. von mit Oxyden zu überziehenden Kathoden für Entladungsröhren, bestehend aus 1—3% Si, bis zu 1% Ti, Rest Ni. Außerdem kann die Legierung noch 10—45% Co u. 5—10% Mo enthalten. Das Ti wird als nickelhaltige Vorlegierung den übrigen Bestandteilen zugesetzt. An den hohen elektr. Widerstand besitzenden Drähten aus der Legierung haftet der Oxydüberzug besonders gut. (E. P. 416 186 vom 1/9. 1933, ausg. 4/10. 1934. A. Prior. 1/9. 1932.) GEISZLER.

**Areturus Radio Tube Co.**, Newark, N. J., übert. von: **Samuel Ruben**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Indirekt beheizte Kathode*, bestehend aus einem röhrenförmigen Metallkörper mit einer Schicht eines anderen Metalls, welches die chem. Aktivität des Grundmetalls herabsetzt u. welches bei einer erheblich höheren Temp. verdampft als jenes. Die Röhre kann aus Ni, der Belag aus Cr bestehen. (Can. P. 323 652 vom 18/4. 1931, ausg. 28/6. 1932.) ROEDER.

**Telephon-Apparat-Fabrik E. Zwietusch & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Elektrolyt, insbesondere für elektrolytische Kondensatoren*, dad. gek., daß er *Schellack* oder *biolog. Wachse* (solche, die unmittelbar pflanzlichen oder tier. Ursprunges sind) oder beides enthält. — Der Angriff des Elektrolyten, z. B. Borsäure oder Borax, auf Al-Elektroden wird herabgemindert. (Oe. P. 139 595 vom 25/8. 1932, ausg. 26/11. 1934. D. Prior. 27/1. 1932.) ROEDER.

**Ergon Research Laboratories, Inc.**, Malden, übert. von: **Julius E. Lilienfeld**, Winchester, Mass., V. St. A., *Elektrolyt für Wickelkondensatoren*, bestehend aus einer wss. Lsg. von im wesentlichen reiner *Bor-* oder *Salicylsäure*. Der Elektrolyt hat einen ziemlich hohen Widerstand. Wo es erwünscht ist, kann dieser durch Zusatz von Lampenruß oder Al-Staub herabgesetzt werden. (A. P. 1 976 700 vom 31/10. 1931, ausg. 9/10. 1934.) ROEDER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, übert. von: **Andreas Jaumann**, Berlin, *Leistungs-transformator für Rundfunkfrequenzen* mit kreisförmigem Massekern. Der Kern besteht aus Fe-Carbonylpartikelchen von unter 0,01 mm Größe, die durch Kondensationsprodd. des Phenols oder Schellacks isoliert sind. (A. P. 1 965 649 vom 6/4. 1932, ausg. 10/7. 1934. D. Prior. 21/3. 1931.) ROEDER.

## V. Anorganische Industrie.

**W. Perschke**, *Der Einfluß von Metallbeimengungen auf die Korrosion des Bleies bei der Schwefelsäurefabrikation*. Es wird gezeigt, daß die Korrosionsfestigkeit von Pb am stärksten durch Bi herabgesetzt wird, weniger schädlich ist Sn; der Einfluß von Sb ist unbedeutend; die ferner noch untersuchten Metalle (Cu, Zn, Ag) sind unschädlich. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 6. 284—87. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. Kriwoschejew**, *Halbtechnische Anordnung zur Gewinnung von Wismutsalzen aus dem Cottrellstaub von Schwefelsäurefabriken*. Im Cottrellstaub einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fabrik findet sich 0,4—0,75% Bi (berechnet als Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wovon 50—60% gewonnen werden können. Durch Behandlung mit sd. NaOH wird eine NaBiO<sub>2</sub>, NaAsO<sub>2</sub> u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> enthaltende Lsg. erhalten, die filtriert u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl neutralisiert wird; der hierbei entstehende Nd. wird abfiltriert u. zuerst mit 1%ig. Sodalslg., dann mit h. W. gewaschen. Das Endprod. enthält 15—20% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 85—80% SiO<sub>2</sub>. Neben Bi kann man auch Cu u. As gewinnen. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 6. 283—84. 1934.) R. K. Mü.

**J. Kusminych** und **W. Judina**, *Der Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit der Absorption von Stickstoffoxyden durch Schwefelsäure*. In einem Berieselungsrohr, dessen Wände dauernd mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gespült werden, wird die Absorption von NO + NO<sub>2</sub> (äquimolares Gemisch) in Abhängigkeit von der linearen Strömungsgeschwindigkeit ( $V$  cm/sec) untersucht. Es ergibt sich für den Absorptionsgeschwindigkeitskoeff.  $K_p$  (kg/qm Stde. at) die Gleichung  $K_p = c \cdot V^{0,9}$ , bzw.  $K_2/K_1 = (V_2/V_1)^{0,9}$ . Durch Erhöhung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. von 59 auf 65° Bé wird die Absorptionsgeschwindigkeit etwa auf das 1,3-fache, durch Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit um das 2—3-fache erhöht. Zwischen Gegen- u. Gleichstromvers. ist kein Unterschied festzustellen. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 6. 315—17. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Leroy C. Stewart**, *Technische Gewinnung von Brom aus dem Meerwasser*. Von der THE DOW CHEMICAL COMPANY wird zur Bromgewinnung aus dem Meerwasser, das 65—70 Millionstel Br<sub>2</sub> enthält, folgendes Verf. angewandt, das wirtschaftlich gestaltet werden kann: 1. Oxydation des Br<sup>-</sup> durch Cl<sub>2</sub>; 2. Ausblasen des Br<sub>2</sub> durch Luft; 3. Absorption des Br<sub>2</sub> aus der Luft durch Alkalicarbonatlsgg.; 4. Gewinnung von freiem Br durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Herst. von Äthylendibromid. — Durch Forschungsarbeiten wurde festgestellt, daß die die Ausbeute verschlechternde Hydrolyse des Br<sub>2</sub> ( $3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + 5\text{HBr}$ ) bei einem p<sub>H</sub>-Wert von 3—4 aufhört. Infolgedessen wird zunächst das Meerwasser (p<sub>H</sub> = 7,2) durch Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf einen p<sub>H</sub>-Wert von 3,5 gebracht u. dann erst mit Cl<sub>2</sub> behandelt. Um die Oxydation durch die Chlorierung zu kontrollieren, wird das Oxydationspotential des Br<sup>-</sup> bestimmt,

das bei 0,88—0,97 V liegt (bei einem Meerwasser mit 3,5% Salz, 60—70 Millionstel Br<sub>2</sub> u. einem pH-Wert von 3—4). Durch die dauernde Kontrolle des pH-Wertes u. des Oxydationspotentials werden Verluste an Säure u. Chlor vermieden. — Ausführliche Beschreibung der Anlage u. der einzelnen Fabrikationsabschnitte, Lagepläne, Betriebsdaten u. Abbildungen im Original. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 30—39. 28/1. 1935. Midland, Mich., The Dow Chemical Company.) REUSCH.

**F. G. Jegerow**, *Untersuchung der Arbeit einer technischen Anlage zur Elektrodestillation von gelbem Phosphor*. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 5. 61—64. 1934.) SCHÖNFELD.

**P. Budnikow**, *Feuerfeste Materialien bei der thermischen Phosphorverflüchtigung aus Phosphoriten*. Es werden verschiedene feuerfeste Stoffe auf ihre Verwendbarkeit bei der Verflüchtigung des P aus Rohphosphaten untersucht. Als beste Materialien erweisen sich Steine von hohem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. u. Magnesitsteine von der Art der Radexsteine. Die bei dem Verf. in großer Menge anfallenden Schlacken werden als Rohstoffe für Glashütten, für Beton, als Katalysatorträger, als Zusatz zu Portlandzement, als Material für Schlackenwolle usw. empfohlen. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 341—43. 1934. Charkow.) R. K. MÜLLER.

**F. N. Belasch und W. M. Jesutschewskaja**, *Anreicherung von Kandagatsch-Aktjubinskphosphoriten nach der Flotationsmethode*. (Vgl. C. 1934. II. 3661.) Der Phosphorit, dessen Vorräte auf ca. 45 Millionen t geschätzt werden, hat im Durchschnitt 17,5—18,1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Durch Flotation läßt sich ein Prod. mit 27% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,5% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewinnen bei einer P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausbeute von 94%. Als Flotationsreagenzien dienen Naphthensäuren, Acidol, Wasserglas. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 5. 42—45. 1934.) SCHÖNFELD.

**Hermann Borchert**, *Die Verstaubungen der Salzlagerstätten und ihre Ursachen*. 2. Teil. *Das dynamisch-polytherme System der Salze der ozeanen Salzablagerungen*. (1. vgl. C. 1933. II. 2437.) Die Systeme aus K, Na, Mg, Cl u. SO<sub>4</sub> (K, Na, Cl, SO<sub>4</sub> — Na, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> — K, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> — K, Na, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>) werden einer eingehenden Unters. durch Eindampfen der Lsgg. im Temp.-Gefälle unterzogen, ergänzend wird auch das Existenzgebiet der Ca-Salze in diesen Systemen geprüft. Die ausgeschiedenen Salze werden qualitativ vorwiegend auf Grund ihrer mineralog. u. opt. Eigg., quantitativ nur schätzungsweise unter Auswertung des makroskop. u. mkr. Befundes bestimmt. Die Ergebnisse werden in Ausscheidungs- u. Konz.-Diagrammen dargestellt u. unter deren Zugrundelegung besprochen u. mit den in stat. Verss. erhaltenen Befunden verglichen. Eines der hervorstechendsten Merkmale der Ausscheidung im dynam.-polythermen System der Meerwassersalze ist das Nichtauftreten des Kieserits u. sein Ersatz durch Langbeinit, Kainit u. wasserreichere MgSO<sub>4</sub>-Salze, die kryophil u. bei relativ hohen Temp. noch existenzfähig sind; bevor es zur vorherrschenden Bldg. von K-Mineralien (zuerst Kainit, dann Carnallit) kommt, scheiden sich große Mengen MgSO<sub>4</sub> aus; die Möglichkeit der Sylvinitbildung ist ausgedehnter u. überschneidet sich auch oberhalb 15° mit den Existenzgebieten von Reichardt u. Hexahydrat. — In KCl-NaCl-Lsgg. u. auch bei höheren MgCl<sub>2</sub>-Konz. wird die Grenze der Ausscheidung von Gips u. Anhydrit bei ca. 35° gefunden. (Kali, verwandte Salze, Erdöl 28. 290—96. 301—05. 29. 1—5. 1/1. 1935. Berlin, Techn. Hochsch., Lagerstätteninst.) R. K. MÜLLER.

**Josef Györki**, *Über einige alkalihaltige Gesteine vom technologischen Gesichtspunkt*. Nach einem Überblick über die allgemeine Bedeutung des Problems der Alkaligewinnung aus alkalihaltigen Gesteinen (z. B. Leuciten) beschreibt Vf. Verss. zur Nutzbarmachung des Alkaligeh. von Phonoliten aus dem Mecsekgebirge. Die versuchte elektromagnet. Scheidung führt aber nicht zu einem brauchbaren Ergebnis. Da andere Verff. unwirtschaftlich sind, kommen die Phonolite vorläufig als techn. Rohstoffe für die Alkaligewinnung nicht in Frage. (Földtani Közlöny 63. 189—92. 1933. [Orig.: dtsh.]) R. K. MÜLLER.

**Chemische Fabrik Weissenstein Gesellschaft m. b. H.**, Weissenstein o. d. Drau, Österreich, *Stabile Wasserstoffsperoxyd-Phosphatverbindungen*. Alkalipyrophosphate bzw. Dialkaliorthophosphate werden mit so viel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. vermischt, daß das erhaltene Gemisch auf je 1 Atom P 1 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält, dann wird dieses Gemisch, gegebenenfalls im Vakuum, zur Trockene verdampft, der Eindampfungsrückstand hierauf zerkleinert u. dann bis zur völligen Entwässerung, gegebenenfalls im Vakuum, erhitzt. An Stelle der Phosphate können die entsprechenden Säuren verwendet werden, die

dann mit entsprechenden Superoxydverbb., z. B. Alkalisuperoxyd, umgesetzt werden. (Oe. P. 140 185 vom 18/8. 1928, ausg. 10/1. 1935.)

HOLZAMER.

J. G. Masower und T. I. Sacharowa, U. S. S. R., *Gewinnung von Manganphosphaten*. Die bei der Herst. von Benzonaphthol, Salicylsäurephenylester, Chloracetyl o. dgl. abfallenden phosphorsäurehaltigen Abfälle werden mit  $MnO_2$  in salzsaurer Lsg. in der Wärme oxydiert. Der Nd. wird abfiltriert u. das Filtrat entweder zwecks Ausscheidung des neutralen Manganphosphats mit Dicarbonat versetzt oder zwecks Gewinnung des sauren Salzes bis zur Sirupkonsistenz eingedampft u. dann auf  $180^\circ$  bis zur Entfernung der HCl erhitzt. (Russ. P. 34 541 vom 31/5. 1932, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Nutzbarmachung der Wärme heißer Röstgase von Pyritöfen*. Ohne Schaden für die aus Metall wie Fe oder Cu bestehenden Vorr. können die über  $600^\circ$ , z. B.  $800-1000^\circ$ , h. Gase dazu benutzt werden, um unter eigener entsprechender Abkühlung Rohphosphat oder Superphosphate mittelbar auf Temp. über  $450^\circ$  zu erhitzen. (E. P. 419 499 vom 22/2. 1934, ausg. 13/12. 1934. D. Prior. 9/3. 1933.)

BRÄUNINGER.

Johannes van Loon, Deventer, Holland, *Persalze durch anod. Oxydation von Alkalisalzen der  $H_3PO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $B(OH)_3$* . Bei Anwendung einer Anode aus Pt besteht die Kathode aus einer Legierung aus mehreren der Metalle Ni, Cr, Fe, Ag, Al, Sn. (Can. P. 333 014 vom 15/8. 1929, ausg. 6/6. 1933.)

BRÄUNINGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Alkalinitrate aus Alkalichloriden und Salpetersäure*. Bei der Rk. entstehender HCl wird unter Minderdruck mit, vorzugsweise überhitztem, W.-Dampf abgetrieben. Mit übergende  $HNO_3$  wird durch Rektifikation zurückgewonnen. (E. P. 419 232 vom 30/8. 1933, ausg. 6/12. 1934.)

BRÄUNINGER.

E. D. Marein, U. S. S. R., *Chloralkalielektrolyse*. Die Elektrolyse erfolgt in üblicher Weise, wobei jedoch in den Kathodenraum zwecks Bindung der gebildeten Alkalilauge ununterbrochen Fettsäuren eingeführt werden. (Russ. P. 34 539 vom 9/1. 1931, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

Albert Schumann-Leclercq, Frankreich, *Elektrolytische Herstellung von Alkalichloraten*. Die Elektrolyse von Alkalichloridlgg. in Ggw. geringer Mengen Alkalibichromat wird in mehreren in Serie oder parallel geschalteten Elektrolysezellen, die kaskadenartig angeordnet sein können, derart vorgenommen, daß die Lsgg. die Zellen schnell durchfließen, dann in einen mit Bodenrührwerk versehenen Behälter gelangen, wo sie mit Kühlschlangen gekühlt u. mit soviel HCl versetzt werden, daß die gebundene Chromsäure freigesetzt wird, hierauf werden sie mittels Pumpen wieder in die 1. Zelle zurückgepumpt. Dieser Kreislauf wiederholt sich so oft, bis  $400-425$  g/l  $NaClO_3$  entstanden sind. Das Verf. führt zu guter Stromausbeute, die Graphitanoden werden wenig angegriffen, es entsteht wenig  $Cl_2$  durch Nebenrk.; es können kleine Zellen angewendet werden. (E. P. 772 326 vom 24/7. 1933, ausg. 27/10. 1934.)

HOLZAMER.

Metallics and Non-Metallics Ltd., übert. von: Vivian Turnill Bartram, Toronto, Ontario, Canada, *Entwässern von Glaubersalz*. Das Dekahydrat wird unter Vermeidung einer Erhitzung über  $33^\circ$  wiederholt in einen waagrecht strömenden k. oder w. Luftstrom geworfen u. fallen gelassen. Das Emporwerfen erfolgt mittels Preßluftstrahlen oder Schaufelräder. (A. P. 1 960 616 vom 21/3. 1933, ausg. 29/5. 1934.)

BRÄUNINGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Leverkusen, *Gewinnung von Kupferoxydul aus dem Salz einwertigen Kupfers*. Man läßt ein Salz des einwertigen Cu u. ein Erdalkali- oder ein Mg-Carbonat oder ein bas. Mg-Carbonat in h. W. aufeinander einwirken. Das Cu-Salz, soweit es noch in der Lsg. verbleibt, kann schließlich mittels eines alkal. Hydroxyds oder eines Hydroxyds von Erdalkali als Kupferoxydul oder mittels eingeführter Luft aus dem Filtrat als bas. Cu-Salz niedergeschlagen werden. Verwendung finden z. B. Mischungen von 10 kg Kupferchlorür mit 4,7 kg feingemahlenem Marmor oder mit 5 kg bas. Mg-Carbonat oder mit 4,8 kg ausgefällttem Ca-Carbonat. (Jugoslaw. P. 10 925 vom 20/9. 1933, ausg. 1/6. 1934.)

FUHST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Metallsalzlösungen*. Metallsalzlsgg., die organ. Stoffe in feiner Verteilung enthalten, werden von dieser Verunreinigung durch Behandlung mit  $O_2$  oder  $O_3$  enthaltenden Gasen unter Druck bei Temp. oberhalb  $130^\circ$  befreit, wobei die organ. Verunreinigungen zu  $CO_2$  oxydiert werden. — Z. B. wird durch eine Lsg., enthaltend 190  $ZnCl_2$  u. 20 organ. Stoff, unter Rühren bei  $200^\circ$  u. 20 at Druck  $O_3$  eingepreßt. Nach 4 Stdn. ist die

organ. Verunreinigung verschwunden. (It. P. 271 756 vom 20/7. 1928. D. Prior. 21/7. 1927.)

E BEN.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**H. Thiemecke**, *Über Krystallglasur für Kegel 10*. Eine Krystallglasur für Kegel 10 erhält man aus dem Gemenge 35 Feldspat, 12,5 Kreide, 2,5 ZnO, 1,5 BaCO<sub>3</sub>, 14,5 MgCO<sub>3</sub>, 8,5 Ton u. 25,5 Sand. Die Einzelbestandteile wurden variiert, um die Krystallisationsgrenzen zu bestimmen. An einer Glasur, die deutliche Krystallisation zeigte, wurde der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit gemessen. Die Farbwrkg. der Zusätze MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuO, CoSO<sub>4</sub>, Schwarz- u. Pinkkörper auf Glasur u. Krystalle wird mitgeteilt. (J. Amer. ceram. Soc. 17. 359—62. Nov. 1934.) LÖFFLER.

**Oscar Knapp**, *Die Fortschritte der Glasindustrie im Jahre 1933*. (Vgl. C. 1934. II. 2875.) Übersicht über die Arbeiten betreffend Aufbau, Eigg. u. Bestandteile der Gläser. (Glashütte 64. 775—77. 19/11. 1934.) RÖLL.

**Des. Steiner**, *Anwendung der Häufigkeitskurven bei der Beurteilung der Produktionsüberwachung von Portlandzementfabriken*. Auf Grund von 1043 vollständigen Normenprüfungen von Zementen einer Fabrik in 5 Jahren wird gezeigt, daß Festigkeiten, Bindezeiten, Siebfeinheiten u. Litérgewichte meist um einen Mittelwert nach Art einer GAUSSSchen Verteilungskurve schwanken. Änderungen der Eigg. der geprüften Zemente im Ablauf der Jahre bewirkten eine Verschiebung der Maximalwerte der Verteilungskurven, event. sogar ein zweites Maximum, wenn eine Eig. plötzlich geändert wurde. (Zement 24. 65—68. 31/1. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**W. Wichmann**, *Neue Instruktionen für die Ausführung von Zementputzarbeiten bei Frost in der Sowjetunion*. Der Mörtel wird bei Frost zuvor 20—30 Minuten vor Abbindebeginn im warmen Raum gelagert u. anschließend gleich verarbeitet. Keinesfalls ist Erwärmung über 25° notwendig. Allgemeine Vorschriften über die Zus. u. Verarbeitung folgen. (Zement 24. 69—72. 31/1. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**Max Stiller**, *Beitrag zur Kenntnis des Trasses*. Aus traßhaltigen Mörteln konnten größere Mengen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neben geringen Mengen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgelagert werden. Als Hauptträger der Erhärtung der Traßmörtel werden Alkalisilicate u. -aluminat angesehen. (Zement 24. 82—83. 7/2. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**A. S. Ginsberg und F. G. Ssemenow**, *Über die Verwendung von Seltungsker Diabas für die Schmelzsteinindustrie*. Der untersuchte Diabas ist stärker bas. als n. Diabas, bei 1340° ist er vollständig geschmolzen, er kann als Rohstoff für Schmelzsteine, z. B. zu elektr. Isolierungen, verwendet werden. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrye] 9. Nr. 3. 44—48. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. J. Malachow**, *Felsit — ein neuer natürlicher säurefester Baustoff*. Als säurefester Baustoff verwendbarer Felsitporphyr findet sich im südlichen Ural u. im mittleren Ural (zwischen Resh u. Jegorschino) in abbauwürdigen Vorkk. Das Gestein enthält ca. 75,6% SiO<sub>2</sub> u. 12,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Gewichtsverlust bei der Behandlung mit Säuren beträgt nach den verschiedenen Standardmethoden 0,5—1,95% bzw. 1,65%, die Bearbeitbarkeit ist recht gut. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrye] 9. Nr. 1. 47—49. 1934.) R. K. MÜLLER.

**V. Ctyroký und O. Pridal**, *Das Glas in der Beleuchtungstechnik und Bestimmung einiger seiner wichtigsten Eigenschaften*. Beschreibung der prakt. Prüfmethoden. (Sklárské Rozhledy 11. 134—40. 1934.) SCHÖNFELD.

**H. W. Lee**, *Die Messung der Transmission gefärbter Gläser*. Besprechung der Grundlagen der Spektroskopie u. Spektrophotometrie. (Glass Ind. 15. 175—77. Sept. 1934.) RÖLL.

**Peter P. Budnikoff und Larissa G. Gulinowa**, *Zur Bestimmung der aktiven Kieselerde in puzzolanischen Stoffen*. Das Charakteristikum puzzolan. Stoffe ist das Vorhandensein freier akt. Kieselsäure, die mit Ca(OH)<sub>2</sub> zu unl. Ca-Silicat zu reagieren vermag, das, innerhalb von Portlandzement gebildet, eine erhöhte Beständigkeit gegen W. hervorruft. — Die Best. der akt. SiO<sub>2</sub> (= Wertbest. des Puzzolanzuschlags) durch Auslaugen mit Soda liefert ungenaue u. wenig vergleichbare Resultate. Vf. mißt im Diphenylmethan calorimeter (vgl. C. 1934. II. 1001) die von 1 g Material (kolloider SiO<sub>2</sub>, 3 Kieselsorsorten, 3 techn. SiO<sub>2</sub>-Präparate u. Sand) mit 3 ccm Kalkmilch (0,75 g CaO) entwickelte Wärme. Kolloide SiO<sub>2</sub> reagiert innerhalb 30 Min., Kieselgur in mehreren Stufen innerhalb 17—34 Stdn. vollständig, Sand überhaupt nicht. — Die Gesamtwärmetönung u. die Schnelligkeit der Wärmebindung könnte durchaus als Maß für den Geh. an akt. SiO<sub>2</sub> u. ihre Aktivität dienen. — Auch die Größe u. Schnellig-

keit der Leitfähigkeitsverminderung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg. durch Zusatz von Puzzolanen könnte, wie Verss. zeigen, zur Charakterisierung herangezogen werden, nicht aber die Druckfestigkeit von Portlandzement nach Zusatz der zu untersuchenden Stoffe. (Kolloid-Z. **70**, 100—105. Jan. 1935. Charkow, Chem. Technol. Inst., Lab. f. Technologie d. Silicate.)  
LECKE.

**Erie Mason Harvey**, Grennsboro, und **John A. Boren**, Pomona, N. C., V. St. A., *Herstellung feuerfester Steine*. Pyrophyllit wird gepulvert, mit Silica, Ton u. Feldspat vermischt u. nach Zusatz von W. verformt. Die Formlinge werden bei etwa 2300° F gebrannt. (A. P. **1 973 434** vom 5/9. 1933, ausg. 11/9. 1934.)  
HOFFMANN.

**Alfred Heuer**, Hecklingen, Deutschland, *Herstellung besonders dichter und fester Tonziegel*. Das Rohmaterial wird durch Zerkleinerungsvorr. auf eine Korngröße von höchstens 2 mm gebracht u. mit gepulvertem Brennstoff in höchstens zum Garbrand erforderlicher Menge vermischt. Die M. wird geformt, getrocknet u. mit Hilfe des in ihr enthaltenen Brennstoffes bei Anwendung eines geringen Zuges gebrannt. (Schwz. P. **169 620** vom 2/3. 1933, ausg. 16/8. 1934.)  
HOFFMANN.

**K. S. Satzepin** und **G. G. Brodersen**, U. S. S. R., *Erhöhung der Wasserwiderstandsfähigkeit von Lehmziegeln*. Der angerührten Lehmmasse werden Gerbbrühe u. etwa 10% Zement zugesetzt. (Russ. P. **35 648** vom 26/2. 1932, ausg. 31/3. 1934.)  
RICHTER.

**Michel Marini**, Frankreich, *Herstellung poröser Kunststeinmassen*. Gebräuchliche Mörtelmassen werden mit einem Schaumstabilisator, z. B. mit organ. Kolloiden, wie Eiweißstoffen, Casein, Leim o. dgl. vermischt, worauf die M. in einen Schaum übergeführt wird. Dies kann durch Zusatz gasentwickelnder Stoffe, wie  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , geschehen. (F. P. **768 659** vom 5/5. 1933, ausg. 10/8. 1934.)  
HOFFMANN.

**Abraham de Jong**, Krommenie, Holland, *Baumaterial*. Holzabfälle werden mit einer breiigen M. vermischt, welche in bezug auf die Holzabfälle 1—2 Vol-% Bitumen, 3 CaO u. 1 Zement o. dgl. hydraul. Bindemittel neben W. enthält. (Holl. P. **33 750** vom 14/1. 1931, ausg. 15/10. 1934.)  
HOFFMANN.

**Frédéric Merckling**, Strasbourg-Meinau, Frankreich, *Herstellung von Bauelementen-Faserstoffe*, wie Holzwole, werden mit Hilfe eines aus W., Kalk u. Eiweißstoffen bestehenden Schlickers mineralisiert u. gegebenenfalls unter Einlegen von Versteifungen in die M. verformt. (Schwz. P. **168 666** vom 12/4. 1933, ausg. 2/7. 1934. D. Prior. 13/4. 1932.)  
HOFFMANN.

**National Anilin & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **William A. Holst jr.**, Bayside, N. Y., V. St. A., *Färben von Bausteinen o. dgl. Baustoffen mit Hilfe von Pigmentfarben*. Die Farben werden in einer wss. Seifenslg., in der die seifenbildende Säure durch Zusatz von sauren Stoffen in Freiheit gesetzt ist, verteilt u. in diesem Zustande als Färbemittel zur Anwendung gebracht. (A. P. **1 971 683** vom 19/4. 1930, ausg. 28/8. 1934.)  
HOFFMANN.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**A. G. Mc Calla**, *Die Wirkung einer Kalidüngung auf die Zusammensetzung und Qualität von Weizen*. Die von den Weizenpflanzen aufgenommene Menge Mineralstoffe u. die Zeit der Aufnahme beeinflussen die Güte des erzeugten Kornes. Die Qualität wurde durch Beschränkung der Kalizufuhr ungünstig beeinflusst, auch nicht durch Ersatz des K durch Na ausgeglichen. Die Güte des Kornes aus Pflanzen mit geringer Kalizufuhr von der Keimung bis zur Ährenbildg. (heading) war besser als bei Korn, das dieselbe K-Menge in den ersten Wachstumsmonaten aufnahm, dann aber nicht mehr. (Canad. J. Res. **11**, 687—700. Dez. 1934. Univ. of Alberta.)  
GROSFELD.

**Vincent, Herviaux** und **Sarazin**, *Untersuchung über das Wachstum einer ertragreichen Kartoffelsorte*. Hohe Erträge an Kartoffeln (Sorte: Industrie) sind bedingt durch gemäßigtes Klima, ausreichende sommerliche Regenfälle, mittelschweren Boden mit reichlichen mineral. u. vorherrschend organ. Bodenkolloiden u. mit schwach saurer Rk. Düngung pro ha: Mindestens 30 000 kg Stalldünger; 30—40 kg N-Dünger (tunlichst als  $\text{NH}_3$ -Verb.); 100—150 kg Kali (Chlorid oder Sulfat); 56 kg Phosphorsäure (wasserlöslich oder eitratlöslich). (Ann. agronom. **4**, 667—84. Sept./Okt. 1934.)  
LIMB.

**James G. Horsfall**, *Wie Zinkoxyd den Boden „galvanisiert“ gegen das Verwelken von Tomaten*. Bericht über günstige Wrkg. einer Behandlung des Bodens mit ZnO neben CuO als Maßnahme gegen die Welkkrankheit (damping-off) junger Tomaten-

pflanzen. Über Einzelheiten vgl. Original. (Canner 80. Nr. 5. 12—13. 12/1. 1935. N. Y. State Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

**Raymond Chaminade**, *Studie über das Gleichgewicht zwischen absorbierendem Bodenkomplex und Bodenlösung*. I. II. Die Zus. der Bodenlsgg. nach W.-Geh. u. Elektrolytkonz. variiert stark u. ist vom Verhältnis der vorhandenen Kationen zueinander abhängig. Für K/Ca wurden Werte von 0,005 u. 0,016 gefunden, also ein Verhältnis von 1:3 festgestellt. Die Menge absorbierten Ca nimmt proportional der Konz. der Bodenlsg. zu; für andere Kationen (K, Mg) wurden andere Verhältnisse beobachtet. Die beschriebenen Faktoren sind von wesentlichem Einfluß auf Düngewrkg. u. Pflanzenernährung. Austauschfähige Basen sind im Boden in zwei Formen enthalten: teils an den absorbierenden Bodenkomplex gebunden, teils in echter Lsg. in der Bodenfl. Zwischen beiden Formen stellt sich Gleichgewicht ein; es zeigt sich eine Divergenz der verschiedenen Kationen. Der Übergang der fixierten in die gel. Base schwankt in der Intensität; die Elektrolytkonz. der Bodenlsg. ist mitbedingt durch biol. Aktivität des Bodens u. durch klimat. Faktoren. (Ann. agronom. 4. 626—36. 781—92. 1934.) LIMBACH.

**R. H. Walker, D. A. Anderson und P. E. Brown**, *Physiologische Studien über Rhizobium*. II. *Der Einfluß der Stickstoffquelle auf den Sauerstoffverbrauch bei Rh. Meliloti, Rh. Trifolii und Rh. Phaseoli*. (I. vgl. C. 1934. II. 1514.) Rh. Trifolii u. Phaseoli verhielten sich bei künstlicher N-Zufuhr genau so wie das früher untersuchte Rh. leguminosarum, wogegen bei Rh. Meliloti der O<sub>2</sub>-Verbrauch sehr stark stimuliert wurde, mit der einen Ausnahme, wo Hefe als N-Quelle diente. (Soil Sci. 38. 207—17. Sept. 1934. Ames [Iowa].) GRIMME.

**Juan Bennasar**, *Insekticide Mittel und dafür benutzte Ausgangsmaterialien*. Kurze Übersicht über Darst. u. Anwendungsweise von Pyrethrin u. Rotenon. (Bol. Informac. Petroleras. 11. Nr. 118. 15—23. 1934.) WILLSTAEDT.

**E. Stern**, *Chlornaphthaline*. (Vgl. WYNNE, C. 1935. I. 62.) Die Chlornaphthaline besitzen insekticide Eig. (vgl. D. R. P. 411 314; C. 1925. II. 234.) (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 1062. 14/12. 1934.) PANGRITZ.

**K. C. Kühn**, *Dr. Brensteins Verstärktes Insektenpulver*. *Dr. Brensteins Verstärktes Insektenpulver* (CHEM. WERKE APOTH. FRANZ SCHMEES, Twistringen b. Bremen) ist ein dunkelgraues Pulver aus Flor. Chrysanth. Dalmat., Fol. Nicotian., Rhiz. Veratr., Samen Sabadill. u. Carbonsäuren; Viehreinemigungsmittel. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 74. 787. 30/10. 1934.) HARMS.

**Joseph W. Strode, Floyd W. Divine und Granville Raymond Rettew** (Chester County Mushroom Laboratories), übert. von: **Granville Raymond Rettew**, West Chester, Pa., V. St. A., *Substrat für Blätterschwammkulturen*. Trockene, zerkleinerte Tabakrippen oder andere stickstoffreiche Pflanzenstengel werden in h. W. zum Aufquellen gebracht u. nach Abtropfen des W. mit Torfmull vermischt. Die M. wird dann mit Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> oder Alkali neutralisiert u. nach Zugabe geringer Mengen Stärke mit Blätterschwammkulturen geimpft. Das Einweichen der Stengel kann auch in wss. Lsgg. von Insekticiden erfolgen. Bei Verwendung der M. wird ein beschleunigtes Wachstum der Kulturen erreicht. (A. P. 1939 600 vom 6/12. 1932, ausg. 12/12. 1933.) KARST.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. Fry**, *Metalle als Werk- und Baustoffe*. Zusammenfassender Vortrag über die Bedeutung der Metalle u. die heutigen Anschauungen von der Natur der für den Werkstoffcharakter wichtigen Eig. der Metalle. (Naturwiss. 23. 78—82. 1/2. 1935. Essen.) SKALIKS.

**A. Je. Malachow**, *Untersuchung der Zusammensetzung der Agglomerate der Eisenerze von Goroblagodat und Wyssokogor*. Chem. Unters. der Eisenerze von Goroblagodat u. Wyssokogor. Die analysierten Eisenerze des ersten Fundortes etwa die Zus.: 5—47% FeO, 75—35% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8—10% SiO<sub>2</sub>, 2—4,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4—5% CaO, Spuren bis 1,5% MgO, 0,8—1,2% MnO, 0,02—0,085% S, 0,011—0,043% P. Die Zus. der Erze von Wyssokogor war etwa: 26,5% FeO, 61% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,84% SiO<sub>2</sub>, 3,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3% CaO, 1,36% MgO, 1,34% MnO, 1,73% S u. 0,032% P. Ferner wird für die Erze beider Fundorte die prozentuale Aufteilung bzgl. der einzelnen Erzsorlvorkk.

(Magnetit, Hämatit, Grünerit, Fayalit usw.) gegeben. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] 6. 311—15. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. Krings**, *Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Schlacken im flüssigen Zustand*. Vf. erörtert die Gültigkeit des M.W.G. für die Umsetzungen zwischen Metallen u. Schlacken. Nach Hinweis auf die Unterss. in den Systemen Fe-Mn-O, Fe-Ni-O (KÖRBER-OELSEN, KRINGS-SCHACKMANN, JANDER-SENF) geht er auf die Abweichungen ein, die sich bei der Unterss. der Rk.  $2\text{MnO} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$  (KRINGS-KEHREN) herausgestellt haben. Die Ursachen hierfür werden in dem Verh. der  $\text{SiO}_2$  in der Schlacke gesehen. Eine weitere Abweichung fand Vf. zusammen mit SCHACKMANN (C. 1933. II. 2447) bei Unterss. im System Fe-P-O<sub>2</sub>, jedoch nur bei 1525°, während bei 1400° keine Unregelmäßigkeit festzustellen war. Die Gründe hierfür werden kurz gestreift. Neuere Verss. im System Cu-P-O<sub>2</sub> ergaben wiederum eine Bestätigung des M.W.G., dagegen führten Verss. im System Mn-P-O<sub>2</sub> zu der Feststellung, daß erst bei etwa 18% P im Metall geringe Mengen von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (8—9%) in der Schlacke auftreten. Vf. schließt daraus auf eine große Beständigkeit der Phosphide in der metall. Lsg. (Z. Metallkunde 26. 247—49. Nov. 1934. Göttingen.) WENTRUP.

**W. M. Schmelew**, *Über die Möglichkeit der Gewinnung von Qualitätsmetall aus Pyritabbränden nach der Methode der Reduktion bei gemäßigten Temperaturen*. Die für die Unterss. des Vf. verwendeten Pyritabbrände hatten die mittlere Zus.: Fe 49,23%, CaO 0,41%, MgO 0,27%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,34%, SiO<sub>2</sub> 9,42%, MnO 0,1%, Cu 1,93%, S 3,71%, P 0,018%. Nach der Auslaugung besaßen die Abbrände die Zus.: Fe 57,23%, SiO<sub>2</sub> 11,12%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,47%, CaO 0,32%, MgO 0,11%, MnO 0,04%, S 1,43%, P 0,024%, Cu 0,54%. Die Pyritabbrände wurden 17 Stdn. bei 950° einer Gasatmosphäre von anfangs 80% CO u. 20% H<sub>2</sub> u. gegen Ende der Behandlung von 20% CO u. 80% H<sub>2</sub> unterworfen. Das hierbei erhaltene Prod. hat die Zus.: Fe<sub>ges.</sub> 79,06%, Fe<sub>met.</sub> 77,88%, CaO 0,35%, MgO 0,44%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,36%, SiO<sub>2</sub> 14,7%, MnO 0,046%, Cu 0,73%, S 0,48%, P 0,027%. Dieses Prod. wurde im TAMMANN-Ofen ohne jeden Zusatz geschmolzen. Das erschmolzene Metall enthielt: C 0,13%, Si 0,0%, Mn 0,0%, Cu 0,77%, S 0,47%, P 0,021%. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] 6. 252—53. 1934.)

HOCHSTEIN.

**C. Heiken**, *Betriebsergebnisse eines Kupolofenbetriebes mit basischer Zustellung*. Die ersten Verss. über die Beeinflussung des S-Geh. des Kuppelofeneisens durch eine bas. Zustellung stammen aus dem Jahre 1905 u. sind an einem 500-mm-Ofen vorgenommen worden. Die Versuchsschmelzen zeigen im Vergleich mit Schmelzen aus gewöhnlich zugestellten Öfen eine Anreicherung des C, Abnahme des Si u. Abnahme des S von durchschnittlich 0,077 auf 0,0175%. Die Schlacke war der Desoxydationsschlacke eines Elektroofens sehr ähnlich. Die gleichen Ergebnisse wurden, mit einem 700-mm-Ofen erhalten. Im Verlauf weiterer betriebsmäßiger Verwendung bas. zugestellter Öfen stellte sich heraus, daß die Entschwefelung durch den Zusatz höherprozentiger Si-Legierungen (12%) an Stelle von Hämatiteisen ungünstig beeinflusst wurde, da durch erhöhten Si-Abbrand die Basizität der Schlacke vermindert wurde. Die Gattierung wurde dementsprechend verändert. Die Anreicherung des C-Geh. führte bei Verwendung geringerer Stahlschrottzusätze zu Garschaumgraphitbildung. Der Schrottzusatz soll deshalb 40—60% betragen. Im Dauerbetrieb erzielt die vom Vf. behandelte Gießerei etwa 0,04—0,06% S. (Gießerei 21. [N. F. 7.] 453—56. 26/10. 1934.)

WENTRUP.

**T. Tyrrie**, *Fehler an Eisengüssen: Ihre Ursache und Beseitigung*. Die Fehler, welche bei der Herst. von Gußeisen auftreten können, können bestehen in metallurg. Fehlern (Zus. des Eisens, Temp., Gaseh., Einschlüsse), Fehlern des Sandes (Gasdurchlässigkeit, Feuerfestigkeit, Festigkeit), Fehlern, die beim Zusammenbau der Form entstehen (Eingüsse, Luftstechen, Kernlage usw.) u. Fehlern des Konstrukteurs. Sie zeigen sich am Gußstück im einzelnen in unebener Oberfläche durch Eindrücken der Formwand oder ungenügender Glätte der Wandung, durch geringe Widerstandsfähigkeit des Kerns, Auslaufen der Form, ungleichmäßige Wandstärken durch Verschieben von Kernen u. Stützen, Gasblasen u. Sandeinschlüsse. Letztere sind häufig bei Massenanfertigung u. Maschinenformerei u. entstehen durch mangelhaftes Säubern der Modelle u. Ausblasen der Formen. (Foundry Trade J. 52. 59—62. 17/1. 1935.) WENTRUP.

**P. Bardenheuer** und **G. Thanheiser**, *Über den Reaktionsverlauf beim sauren Siemens-Martin-Verfahren*. Vff. untersuchen die Veränderung der C-, Mn-, Si-, O-Konz. des Stahlbades im sauren SIEMENS-MARTIN-Ofen während des Chargenverlaufs u. prüfen die Anwendbarkeit der von KÖRBER u. OELSEN durchgeführten Gleich-

gewichtsunters. (C. 1934. II. 121) auf die prakt. Verhältnisse. Ein Vergleich der Beziehungen zwischen dem Mn- u. Si-Geh. des Stahls im Verlauf der Schmelze u. der Gleichgewichtsisotherme für 1650° zeigt, daß die Konz. zunächst einmal der Isotherme zustreben, daß jedoch nach Erreichen der Kurve keine gesetzmäßige Beziehung mehr zwischen dem Si- u. Mn-Geh. besteht. Die Erklärung für diese Abweichung ist in den Umsetzungen zwischen Stahl u. Herdfutter zu suchen. Diese Umsetzungen beginnen, wenn durch die C-Verbrennung der O<sub>2</sub>-Geh. des Bades stark erniedrigt wurde u. eine entsprechend rasche Nachlieferung aus der Schlacke nicht möglich ist. Sie führt zu einer starken SiO<sub>2</sub>-Red. Die Gleichgewichtseinstellung gegenüber der Schlacke wird weiter erschwert durch die infolge des hohen Si-Geh. des Eisens an der Grenzschicht gebildete SiO<sub>2</sub>-Schicht. (Naturwiss. 22. 393—95. 1934. Düsseldorf, Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch.)

WENTRUP.

**L. Losana**, *Der Flüssigkeitsgrad der Schlacke bei den Stahlraffinationsverfahren: Entphosphorung*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 3183.) Einleitend geht Vf. auf die für die Entphosphorung von Stahlbädern wichtigen Umsetzungen ein, hierbei wird die Rolle des CaO im Vergleich zu den übrigen schlackenbildenden Oxyden sowie die Feststellung des Wirkungsgrades der Entphosphorung eingehend besprochen. Die Wichtigkeit eines hinreichenden Flüssigkeitsgrades der Schlacke geht aus den Verss. von PERRIN (C. 1933. I. 3487) hervor. In seinen Verss. verfolgt Vf. die Veränderung der chem. Zus. von Stahlschmelzen unter einer kalkhaltigen Schlacke unter gleichzeitiger genauer Temp.-Messung. Die Schlacken werden außerdem auf ihre Viscosität hin untersucht. Bei den dünnfl. Schlacken wird die theoret. mögliche Entphosphorung am schnellsten erreicht. (Metallurgia ital. 26. 851—60. Nov. 1934.)

WENTRUP.

**L. Northcott**, *Schwefelabdrucke und Sulfideinschlüsse*. Mkr. werden in dem geprüften Stahl 5 Arten von Einschlüssen nachgewiesen: Silicattreifen u. Kügelchen, taubgraue Sulfidkügelchen, ein braungelbes intergranulares Netzwerk von Eisensulfid (meist in der Nähe von Hohlräumen), eine eutektikumähnliche Struktur, deren Kügelchen dem taubgrauen Sulfid ähnlich sind, u. große Kügelchen mit Doppelstruktur, möglicherweise aus gemischten Sulfidsgg. bestehend. — Die Schwefelabdrucke zeigen eine Anzahl von dunklen Flecken, die beträchtlich größer, aber geringer an Zahl sind, als die Einschlüsse. Eine größere Zahl von Sulfidflächen auf den Schwefelabdrucken konnte mit Einschlüssen identifiziert werden. Eisensulfid gibt die stärkste Färbung, danach kommen die Einschlüsse mit Doppelstruktur, Mangansulfid ist weniger wirksam. (Metallurgist 1935. 7—10. Febr.; Beil. zu Engineer. Woolwich, Res. Dep.)

KUTZ.

**A. W. Nifontow**, *Thermoelektrisches Verfahren der Durchschnittsermittlung der entkohlenden Schicht der Stähle*. Beschreibung der thermoelektr. Best.-Methode für die Oberflächenentkohlung von Stählen. Beschreibung der Best.-Apparatur mit Schalt-schema. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. Nr. 1. 57—59. 1934. Zentral-lab. d. Großschernnikowoi-Werkes Kaganowitsch.)

HOCHSTEIN.

**W. W. Tschernyschew**, *Zur Frage der Flockenbildung in Kugellagerstahl*. Zusammenstellung der herrschenden Ansichten über Flockenbildung in C-haltigen Cr-Stählen. Nach den Unters. des Vf. wird Flockenbildung auch durch Überhitzung eines an sich gesunden Kugellagerstahlblockes hervorgerufen. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 14. Nr. 6. 84—86. 1934.)

HOCHSTEIN.

**P. B. Michailow-Michejew**, *Das „Ausschwitzn“ des Kupfers in kupferhaltigen Stahlsorten bei Temperaturen unter der kritischen*. Untersucht wurde ein Tiegelstahl mit 0,18% C u. 0,5% Cu, ein Kesseleisen mit 0,13% C u. 0,28% Cu, sowie ein Nieteisen mit 0,11% C u. 0,11% Cu. Als Resultat der Unters. wurde festgestellt, daß Kupferoxyde (CuO u. Cu<sub>2</sub>O) im Beisein von anderen leichter oxydierbaren Elementen des Stahles hauptsächlich durch Fe reduziert werden können, demzufolge freies Cu bei niedrigen Temp. von sogar 500° im Zunder des Stahles beobachtet werden kann. Die Cu-Ausscheidungen bei den niederen Temp. von 500—700° unterscheiden sich von den Cu-Ausscheidungen bei höheren Temp., z. B. bei 850°, dadurch, daß sie nur im Zunder auftreten, während sie bei den höheren Temp. auch innerhalb des Eisens auftreten. Es wird die Verwendung von gekupferten Stählen bei Temp. von 300—600° untersucht. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 14. Nr. 5. 49—61. 1934. Werkslab. d. Leningrader Metallwerkes Stalin.)

HOCHSTEIN.

**W. Kroll**, *Die Raffination von Metallen durch Verdampfen im Hochvakuum. Chrom, Aluminium, Silicium, Beryllium*. Beschreibung einer Apparatur zur Dest. von Metallen im Hochvakuum unter Benutzung des Hochfrequenzofens, mit der Cr, Al, Si u. Be in größeren Mengen destilliert werden konnten. Bei Cr ist die Trennung

von Al u. Fe unscharf, Si bleibt teilweise im Rückstand, Brinellhärte des Cr nach Umschmelzen unter Argon 120. — Bei Dest. von Al geht Mn vollkommen in die 1. Fraktion über, Si, Fe, Cu u. Ti konzentrieren sich im Rückstand. Metall gibt viel Gas ab u. sprüht. Beim Umschmelzen unter Argon sind Flußmittel nötig. — Si muß vor der Dest. auf hohe Temp. gebracht werden, ehe es die induzierten Ströme aufnimmt. Das Kondensat wird leicht durch Sprühen verunreinigt. — Wegen niedriger Dest.-Temp., unerheblicher Gasentw. u. Dickfl. des Rückstand ist Dest. von B sehr einfach. Cu u. Si destillieren etwas mit über, Al u. Mn verteilen sich gleichmäßig auf Destillat u. Rückstand. Nach Umschmelzen unter Argon schwer warm schmiedbar, Brinellhärte 120—130. — Da gegenseitige Dampfdruckerniedrigungen durch Lösungsvorgänge u. Bldg. von Verb. möglich, wodurch auch leichtflüchtige Komponenten beim Rückstand verbleiben, können allgemeine Schlüsse über die Flüchtigkeit der Verunreinigungen nicht gezogen werden. Diese gegenseitige Einw. wird stärker, je mehr sich der Rückstand an Verunreinigungen anreichert. Reihenfolge der Flüchtigkeit der untersuchten Werkstoffe: Mn, Be, Al, Si, Cr, Fe u. Ti. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13. 725—31. 789. 19/10. 1934. Luxemburg.) GOLDBACH.

**Arthur Burkhardt**, *Zink und seine Legierungen. Zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften.* Auf Grund umfassender Literaturstudien [Schrifttum bis Anfang 1934 berücksichtigt, 386 Quellennachweise in Fußnoten] wird eine Darst. des gesamten Gebietes gegeben. Beim reinen Zn werden die atomaren, kristallograph., mechan., therm., elektr., magnet. u. opt. Eigg., Gaslöslichkeit, Korrosionsbeständigkeit, Giftigkeit, Schmelz-, Gieß- u. Wärmebehandlung, Kalt- u. Warmverformung, Schweißen, Löten, Galvanisieren u. Plattieren behandelt. Der Einfluß von Verunreinigungen u. Legierungskomponenten auf mechan. u. technolog. Eigg. wird erörtert, die Zustandschaubilder der binären u. ternären Zn-Legierungen werden gezeigt. Bei den techn. Anwendungsgebieten wird Zn-Spritzguß sehr ausführlich, Elementen-Zn, Zn-Lager- u. Lötmetalle nur kurz betrachtet. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13. 387—95. 461—68. 495—500. 576—80. 607—12. 625—27. 7/9. 1934. Frankfurt a. M.) GOLD.

**M. L. Fuller und Gerald Edmunds**, *Krystallgleichrichtung in verschieden stark kaltgewalztem, legiertem Zink.* Die Ausbildg. von Strukturen ausgeprägter Gleichrichtung als Folge verschiedener Walzbehandlungen wird für 99,9<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Zn mit Zusätzen von 1% Cu u. 0,01% Mg geprüft. Die Legierung ist ebenso wie Zn hexagonal dichtgepackt, doch ist ihre Härte bei einer bestimmten Kaltverformung wegen ihrer höheren Rekrystallisationstemp. größer. Drei verschiedene bevorzugte Richtungen konnten als Folgen des Kaltwalzens festgestellt werden, von denen eine in der Literatur bisher nicht erwähnt ist. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 146—57. 1934. Palmerton, Pa., The New Jersey Zinc Co.) GOLDBACH.

**E. H. Kelton und Gerald Edmunds**, *Die Prüfung der Tiefzieheigenschaften gewalzter Zinklegierungen.* Beschreibung eines einstellbaren kombinierten Schneid- u. Ziehwerkzeugs zur Schnellprüfung der Zieheigg. Alle bisher angewendeten Verff. hatten diesen Zweck für Zn u. Zn-Legierungen nur unvollkommen erfüllt. Vergleich der mit verschiedenen Verff. erhaltenen Ergebnisse. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 245—53. 1934. Palmerton, Pa., The New Jersey Zinc Co.) GOLDBACH.

**D. Hanson, E. J. Sandford und H. Stevens**, *Einige Eigenschaften von Zinn mit geringen Silber-, Eisen-, Nickel- und Kupferzusätzen.* Unters. der Sn-reichen Enden der Systeme Ag-Sn, Ni-Sn u. Cu-Sn. Im Ag-Sn-System liegt das Eutektikum bei 3,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag u. 221,3<sup>0</sup>; im Ni-Sn-System bei 0,18<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ni (die eutekt. Temp. weicht von dem F. des reinen Sn nicht wesentlich ab), im Cu-Sn-System zwischen 0,70 u. 0,75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cu u. bei 226,9<sup>0</sup>. — Bei Raumtemp. nimmt Sn 0,02<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ag in feste Lsg., bei 210<sup>0</sup> 0,06<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Die feste Löslichkeit von Ni liegt unter 0,005<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, die von Cu unter 0,01<sup>0</sup>/<sub>10</sub> bei 220<sup>0</sup>. — Schmelztechn. Schwierigkeiten wurden beim Zusetzen von Ag, Fe, Cu u. Ni nicht angetroffen. — Die durch Abschrecken von Ag-Sn-Legierungen erzeugte Festigkeitssteigerung ist bei Raumtemp. nicht permanent. Das Abschrecken der Legierungen mit Fe, Cu u. Ni bleibt auf die mechan. Eigg. ohne Einfluß. — Fe-Zusätze erhöhen die Festigkeit; bei 0,4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> beträgt diese Erhöhung 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, weitere Fe-Zusätze bleiben jedoch wirkungslos. Ebenso wirken Ni-Zusätze bis zu 0,3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> u. Cu-Zusätze bis zu 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> festigkeitssteigernd. — Ag verfeinert das Sn-Gefüge, verhindert jedoch nicht die Kornvergrößerung bei hohen Temp. Fe über 0,05<sup>0</sup>/<sub>10</sub> u. Ni über 0,06 unterdrücken das Kornwachstum. 0,35<sup>0</sup>/<sub>10</sub> u. mehr Cu verhindern die Rekrystallisation kalt gewalzten Sn bei Raumtemp.; doch bringt das Anlassen auf 110<sup>0</sup> u. darüber gröberes Korn hervor

als in Legierungen mit geringerem Cu-Geh. (J. Inst. Metals 55. 115—34. 1934. Birmingham, Univ., Metallurgy Department.) GOLDBACH.

**D. J. Macnaughtan**, *Verbesserte Lagerweißmetalle für hohe Leistungen. Einige allgemeine Betrachtungen.* Die Beanspruchung der Lager in Verbrennungsmotoren. Mechanismus der Ribblgd. Verbesserungen im Verh. von Lagermetallen lassen sich erzielen durch 1. Spannungsminderung als Folge geänderter Konstruktion oder anderer Werkstoffe, 2. Steigerung der Ermüdungsfestigkeit der Weißmetalle. Zu 2. werden die Ergebnisse von Dauerprüfungen an Sn-Sb-Cu-Legierungen, teilweise mit Zusatz weiterer Elemente, mitgeteilt. (J. Inst. Metals 55. 33—47. 1934. London, International Tin Research and Development Council.) GOLDBACH.

**A. S. Kenneford und Hugh O'Neill**, *Das Verhalten von Lagerweißmetallen bei verschiedenen Verformungsprüfungen. I. Eindringversuche. Mit einem Anhang über die Röntgenuntersuchung von Weißmetall und der Aushärtung gegossener Blei-Alkalilegierungen.* **G. S. Farnham**, *Unters. des Einflusses des Alters, des langen Glühens u. des Fließens auf den Eindringwiderstand von Lagermetallen auf Sn- u. Pb-Basis.* Fließverss. mit einem 120°-Kegel bei 19 u. 96° ergeben für Weißmetall mit 1% Cd oder 2% Ni u. für Blei-Alkalimetall bessere Ergebnisse als für das n. Weißmetall. — Durch Ritz- u. Mikroeingdringverss. wurde die Härte der verschiedenen Gefügebestandteile u. ihr Erweichen beim Erhitzen auf 100° gemessen. Das Grundmetall verlor dabei 40—50% Härte, die eingebetteten harten Teile 20%; die harten Teilchen in Weißmetall sind dabei weniger empfindlich als die in Bleimetallen. — 2 neue Prüfungen wurden angewandt. 1. Ein geschmierter 60°-Kegel der betreffenden Legierung wird 30 Sekunden lang mit 100 kg belastet u. aus der Abplattung der Spitze die MALLOCK-Härte errechnet. Durch Verlängerung der Belastungsdauer kann nach Art der HARGREAVES-Analyse ein Fließbeiwert ermittelt werden. Durch Belastung bis zum Bruch wird die Duktilität u. Festigkeit erhalten. Bei Zimmertemp. ist die Duktilität der Pb-Lagermetalle verhältnismäßig gering, was mit der ebenfalls festgestellten geringen Kaltverfestigung übereinstimmt. 2. Mit einem Instrument, ähnlich dem HERBERT-Pendelhärteprüfer, wurde der Dämpfungseffekt gemessen, was nicht nur eine schnelle Härtebest., sondern auch einen Vergleich verschiedener Schmiermittel ermöglicht. (J. Inst. Metals 55. 49—70. 1934. Manchester, The Univ., Departm. of Metall.) GOLDB.

**R. Arrowsmith**, *Das Verhalten von Lagerweißmetallen bei verschiedenen Verformungsprüfungen. II. Zugversuche.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zerreißverss. an unbearbeiteten gegossenen Probestäben bei Raumtemp. ergaben für Weißmetall mit Cd-Zusätzen die höchsten Werte für Proportionalitätsgrenze u. Zugfestigkeit. Die größte Duktilität hatte eine Legierung mit 89% Sn. (J. Inst. Metals 55. 49—50. 71—76. 1934. Manchester, The Univ., Departm. of Metallurgy.) GOLDBACH.

**H. Greenwood**, *Das Verhalten von Lagerweißmetallen bei verschiedenen Verformungsprüfungen. III. Schlagversuche.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die STANTON-Schlagprüfung wurde für die Unters. von Lagermetallen bei verschiedenen Tempp. abgeändert. Zylindr. Proben erwiesen sich als ungeeignet. Die Weißmetalle müssen in der Form geprüft werden, die sie im Lager haben. — 8 verschiedene Weißmetalle u. ein Pb-Alkali-Lagermetall, die unter verschiedenen Bedingungen gegossen waren, wurden bei 18, 100 u. 150° geprüft. Gegen Schlagbeanspruchungen haben Weißmetalle mit Cd-Zusatz den größten Widerstand. — Gemeinsamer Meinungsaustausch für I.—III. (J. Inst. Metals 55. 49—50. 77—113. 1934. Manchester, The University, Metallurgical Department.) GOLDBACH.

**L. W. Eastwood**, *Aufbau und Entstehung des Kupfer-Kupferoxydeutetikums.* (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 181—95. 1934. — C. 1934. I. 446.) GOLDBACH.

**L. L. Wyman**, *Kupfersprödigkeit.* III. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 205—17. 1934. — C. 1934. I. 110.) GOLDBACH.

**Maurice Cook und Eustace C. Larke**, *Dehnungswerte von Kupfer und kupferreichen Legierungen.* An Flachstäben aus H·C·Cu (Cu hoher Leitfähigkeit), 70:30 u. 64:36 Messing u. 80:20 Cu-Ni wurde der Einfluß der Probengröße auf die Dehnungswerte ermittelt. An 0,5 Zoll breiten Stäben hat die Änderung in der Länge des schmalen Teiles zwischen 1,5 u. 8,5 Zoll keinen Einfluß auf die an der 1 Zoll-Meßlänge abgelesene Dehnung. Ebenso bleibt die Dickenänderung zwischen 0,125 u. 0,020 Zoll auf die Dehnungswerte bei 2 Zoll Meßlänge u. 0,5 Zoll breitem Schmalteil wirkungslos. Unterhalb 0,02 Zoll Dicke nimmt der Dehnungswert mit der Blechdicke stark ab. Breitenänderungen von 0,25 auf 1,5 Zoll an 0,06 Zoll dicken Proben rufen Dehnungsabnahmen

mit abnehmender Breite hervor. Bei großer Meßlänge ist diese Wrkg. nur gering. Ablesungen an verschiedenen Meßlängen [bis zu 4 Zoll] zeigten, daß Längenänderungen zwischen 0,06 u. 0,55 Zoll pro Minute die erhaltenen Dehnungswerte nicht beeinflussen. — Die Verteilung der Längenänderungen längs der Meßlänge wurde für alles Unters.-Material, für das 70:30-Messing außerdem noch nach verschiedenen Graden der Kaltverformung, ermittelt. Die nach den Formeln von UNWIN, BACH u. KRUPKOWSKI errechneten Werte für die Gesamtdehnung stimmen bis zu Meßlängen von 0,75 Zoll mit den Vers.-Ergebnissen sehr gut überein. Die Werte für die gleichmäßige Dehnung nach der Formel von BACH zeigen mit den tatsächlich gefundenen Werten weniger gute Übereinstimmung als die den Formeln von UNWIN u. KRUPKOWSKI entsprechenden: Bei weichen Werkstoffen konnten keine Werte gefunden werden, die mit den nach BERTELLA errechneten vergleichbar waren. Für harte Materialien behält diese Formel jedoch ihre Gültigkeit. (J. Inst. Metals 55. 165—88. 1934. Witton, Birmingham, I. C. I. Metals, Limited.) GOLDBACH.

**E. A. Anderson, M. L. Fuller, R. L. Wilcox, u. J. L. Rodda,** *Die zinkreiche Ecke des Kupfer-Zink-Zustandsschaubildes.* Bei der erneuten Unters. des Cu-Zn-Systems konnten die Ergebnisse früherer Forschungsarbeiten bestätigt, infolge verfeinerter Verff. aber die Grenzlinien, peritekt. Temp. u. die Umwandlungspunkte genauer festgelegt werden. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 264—92. 1934. Palmerton, Pa., The New Jersey Zinc Co.) GOLDBACH.

**Carl H. Samans,** *Die Deformationslinien in  $\alpha$ -Messing.* Bei der mikroskop. Unters. von 70:30 Messing-Einkristallen mit einer Dickenminderung um 50% durch Kaltwalzen wurden mehrere Deformationslinien angetroffen. Röntgenunters. nach der DAVEY-WILSON-Methode bewiesen, daß es sich dabei um die Kanten mechan. Zwillingbildg. parallel zu den Oktaederflächen handelt. (J. Inst. Metals 55. 209—13. 1934. Waterbury, Connecticut, U. S. A., CHASE BRASS & COPPER Co.) GOLDBACH.

**W. Iweronowa und G. Schdanow,** *Walztextur des  $\alpha$ -Messings.* Die Walztextur (Walzgrad 97,7%) von Elektrolyt-Cu (99,9% Cu), sowie von Messing mit 95, 80 u. 62% Cu (Rest jeweils Elektrolyt-Zn) wird nach der Methode der Polfiguren untersucht. Dabei ergibt sich, daß die Walztextur des Cu durch 3 Orientierungen charakterisiert ist. Bei der ersten Orientierung liegt die Richtung [112] in der Walzrichtung, [111] in der Querrichtung u. [110] in der Richtung der Normalen zur Walzebene. Für die zweite Orientierung ergibt sich [111] parallel zur Walzrichtung, [110] parallel zur Querrichtung u. [112] parallel zur Walzebenenormalen. Die dritte Orientierung, für welche die [335]-Richtung in der Nähe der Walzrichtung liegt, wird durch die Winkel zwischen den Würfelrichtungen u. den Hauptdeformationsachsen wiedergegeben. Ferner ergibt sich, daß die Walztexturen von polykristallinem Cu u. Al voneinander abweichen, obwohl bei Cu- u. Al-Einkristallen derselbe Deformationsmechanismus wirksam ist. In der stabilen Textur des Messings vom Konz.-Bereich 10—40% Zn werden folgende Krystallitorientierungen beobachtet: [112] u. [001] in der Walzrichtung, [111] u. [110] in der Querrichtung u. [110] in der Walzebenenormalen. Die Änderung der Textur des Messings in Abhängigkeit von der Zn-Konz. vollzieht sich im wesentlichen bei kleinen Konz. u. ist bei 10% Zn beendet. Bei Messing mit 62% Cu wird die Walztextur der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Phase untersucht u. insbesondere der Einfluß der Heterogenität der Legierung auf die Textur jeder einzelnen Phase geklärt. Weiterhin werden zur Nachprüfung der aus den Polfiguren gezogenen Folgerungen, sowie zur Best. der relativen Intensität der verschiedenen in der Textur vorhandenen Krystallitorientierungen mittels einer besonderen Texturkammer Texturogramme aufgenommen. In der Messingtextur zeigt die [112]-Richtung die größte Intensität; es folgt dann [100]. In der Cu-Textur haben die 3 Achsenorientierungen [112], [111] u. [335] ungefähr die gleiche Intensität. Ferner werden unter Bezugnahme auf die Arbeiten anderer Autoren über die Natur des Deformationsvorgangs u. über die zwischen den Texturen von Al, Cu, Au u. Ag, sowie der Messingtextur bestehenden Beziehungen Betrachtungen angestellt. (Techn. Physics U. S. S. R. 1. 64—79. 1934. Moskau, Staatsinst. f. Nicht-eisenmetalle, Röntgenograph. Lab.) GLAUNER.

**Carl H. Samans,** *Röntgenuntersuchung der Richtungsänderungen in kaltgewalzten Einkristallen aus  $\alpha$ -Messing.* Die Röntgenunters. von 5 verschiedenen Proben ergab, daß beim Walzen von  $\alpha$ -Messing-Einkristallen beliebiger Orientierung stets eins von 3 Gleitsystemen wirksam ist, das von der Ebene u. Richtung des Walzens abhängt. Die sich aus diesen Verformungen ergebenden Gitterdrehungen werden bestimmt.

(Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 119—34. 1934. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., Department of Metallurgical Engineering.)  
GOLDBACH.

**E. A. Owen und Llewelyn Pickup**, *Über die aus Röntgenuntersuchungen ermittelten Krystalldichten technischer Messinge*. Die Berechnung der Krystalldichten aus Röntgenunters.-Ergebnissen wird für verschiedene Krystallstrukturen gezeigt. Die Auswertung solcher D.-Bestst. am  $\alpha$ -,  $\beta$ - u. ( $\alpha + \beta$ )-Messing läßt erkennen, daß Porosität, Kaltverformung u. Korngröße auf die Krystalldichte keinen Einfluß haben, daß aber bei Mehrphasenlegierungen die Wärmebehandlung berücksichtigt werden muß. — Bei den üblichen D.-Messungen (Wägen in Luft u. W.) wird außer dem Einfluß der Wärmebehandlung auch der der Porosität, Kaltverformung u. Korngröße keineswegs ausgeschaltet. Die Krystalldichtemessungen dürften daher den tatsächlichen D.-Werten viel näher kommen. — Die Beziehung zwischen D. u. Zus. ist bei der reinen  $\alpha$ -Phase in Cu-Zn-Legierungen nicht genau linear; bei der reinen  $\beta$ - u. der ( $\alpha + \beta$ )-Phase kann lineare Abhängigkeit mit hoher Genauigkeit angenommen werden. An den Phasengrenzen gilt diese Abhängigkeit jedoch nicht. (J. Inst. Metals 55. 215—28. 1934. Bangor, Univ. College of North Wales.)  
GOLDBACH.

**N. A. Schalberow**, *Über die Reproduzierbarkeit der elektrophysikalischen Eigenschaften des Mangans*. Eine Manganinlegierung, bestehend aus 82,76% Cu, 12,53% Mn, 2,48% Ni, 1,50% Fe, 0,08% Si wurde in einer nicht oxydierenden Atmosphäre einer ersten Glühung bei 600° u. einer zweiten Glühung bei etwa 185—200° unterworfen. Nach den beiden Glühungen wurden jeweils untersucht: die chem. Zus., Schlagfestigkeit, der elektr. Widerstand, die Temp.-Kurve u. die thermoelectr. Kraft in bezug auf Cu. Es wurde festgestellt, daß die thermoelectr. Kraft des Elementes Manganin-Kupfer mit steigender Temp. schnell abnimmt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 1042—56. 1934. Leningrad, Staatliches chem. Inst.) HOCHST.

**J. F. Kesper**, *Über die neue Metalllegierung „Corrix“*. (Vgl. C. 1934. II. 2891.) (TZ prakt. Metallbearbeitg. 44. 394—95. 25/9. 1934. Essen.)  
GOLDBACH.

**E. M. Wise und J. T. Eash**, *Festigkeit und Alterungseigenschaften der Nickelbronzes*. Unters. an Bronzen mit 0—12,5% Sn, mit 0—15% Ni u. mit Sn- u. Ni-Gehh. Das Gießen der Proben wird beschrieben. Von allen Proben wird die Zugfestigkeit angegeben. Ni-Geh. verbessert die Eigg. der Bronzen u. erniedrigt die Gesteigungskosten. Die Eigg. von Legierungen gleicher Kosten werden verglichen; dabei stellte sich heraus, daß die günstigsten Eigg. bei Sandguß mit 5% Sn u. 8% Ni erzielt werden. — Die physikal. Eigg. angelassener u. ausgehärteter, sandgegossener Ni-Bronzen werden mitgeteilt; es wurden Zugfestigkeiten über 63 kg/qmm mit 15% Dehnung gemessen. Für die Legierung mit 7,5% Ni u. 8% Sn werden Festigkeit, Proportionalitätsgrenze u. Dehnung nach verschiedenen Alterungsbehandlungen festgestellt. Weiterhin wird der Einfluß verschiedener Zusätze auf die Festigkeits- u. Alterungseigg. dieser Legierung betrachtet. Wärmebehandelt weist diese Legierung nach 16 Millionen Lastwechseln eine Dauerfestigkeit von 12 kg/qmm auf. — Die Herst. u. Alterungseigg. gekneteter Ni-Bronzen wird erörtert u. die bemerkenswerte Festigkeit dieser verhältnismäßig billigen Werkstoffe betont. Die geglühte u. gealterte Legierung hat eine Zugfestigkeit von 95 kg/qmm, die hart gewalzte u. gealterte von 120 kg/qmm. Auch für Walzlegierung mit 7,5% Ni u. 8% Sn wird der Einfluß verschiedener Alterungsbehandlungen auf die Festigkeit, Proportionalitätsgrenze u. Dehnung verfolgt. — Prakt. Überlegungen, die die Verwendung von Ni-Bronzen empfehlen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 218—44. 1934. Bayonne, N. J., The International Nickel Co.)  
GOLDBACH.

**Eric R. Jette, V. H. Nordstrom, Bernard Queneau und Frank Foote**, *Röntgenuntersuchungen des Nickel-Chromsystems*. Röntgenunters. an hochreinen Ni-Cr-Legierungen ergab für dieses System zwei begrenzte Mischkrystallphasen, dazwischen einen Zweiphasenbereich. Auf der Cr-Seite ist die Löslichkeit von Ni in Cr gering, steigt aber schnell bei Temp. oberhalb 900°. Die Löslichkeit von Cr in Ni nimmt schnell u. gleichmäßig mit der Temp. zu; bei 1113° beträgt sie nahezu 53 Gewichts-% Cr, ein Wert, der über dem durch therm. Analyse ermittelten eutekt. Punkt liegt. Die Gründe für diesen Widerspruch werden erörtert. — Es wurde nur das raumzentrierte Cr-Gitter, das flächenzentrierte Ni-Gitter u. gelegentlich die rhomboedr. Struktur des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 361—73. 1934. New York, N. Y., Columbia Univ., School of Mines.)  
GOLDBACH.

**Carl E. Swartz und Albert J. Phillips**, *Über das System Cadmium-Nickel*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 333—36. 1934. — C. 1934. I. 111.) GOLD.

**E. Fr. Russ**, *Das elektrische Anlassen und Vergüten von Leichtmetallen*. Wegen der hohen latenten Wärme sind die Strahlungsziffern gegenüber anderen Metallen beim Al besonders niedrig. Daher sind zum Glühen von Leichtmetallen Ofenbauarten mit Luftumwälzung üblich. Die vom im Innern des Ofens angeordneten Propeller umwälzte Luft muß dabei auf Grund von Verss. so geführt werden, daß die abgestrahlte Wärme auch gleichmäßig auf das Behandlungsgut übertragen wird, wechselnde Drehrichtung des Propellers u. hohe Luftgeschwindigkeit sind hierfür keine alleinige Gewähr. — Vf. schildert die Vorteile, Leistungen u. den Aufbau der von ihm konstruierten elektr. Glühöfen. (Vgl. C. 1935. I. 1921.) (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. 13. 931—33. 28/12. 1934. Köln.) GOLDBACH.

**A. von Zeerleder und R. Irmann**, *Ein Beitrag zur Bestimmung der Gießbarkeit an Aluminiumlegierungen*. Formfüllungsvermögen als Maß für die Gießbarkeit. Beschreibung der von PORTEVIN u. BASTIEN (C. 1934. II. 3832) entwickelten Prüfmethode für das Formfüllungsvermögen. Unterss. nach dieser Methode. — Bei 680° Gießtemp. u. 300° Kokillentemp. wurden folgende Spirallängen (in mm) erhalten: Rein-Al 400, Anticorrodal AW 160 (2% Si, 0,6% Mn, 0,6% Mg) 310, Anticorrodal mit 5% Si, 0,6 Mn u. 0,6 Mg 410, Silumin (13% Si) 730. — Die Festigkeitskurve von Anticorrodal AW 160 in Abhängigkeit von Gieß- u. Kokillentemp. läßt erkennen, daß die Festigkeit bei 20° Kokillentemp. u. 700 sowie 750° Metalltemp. etwas geringer ist als bei 300° Kokillentemp. Anticorrodal kann bei 100 qmm Querschnitt u. 700° Metalltemp. ohne Festigkeitsverminderung bis 300° Kokillentemp. gegossen werden; Erhöhung der Metalltemp. auf 750° erniedrigt die Festigkeit von 27,7 kg/qmm auf 25,7 kg/qmm (7%), wobei die Spirallänge von 400 auf 550 mm (um 38%) vergrößert wird. — Da Dünnflüssigkeit bei eutekt. Konz. erhöht wird, wurde Einfluß eines Sb-Zusatzes auf Anticorrodal untersucht. Al-Sb-Legierungen haben bei 1% Sb ein Eutektikum Al-Al/Sb. Zusatz von 0,2% Sb zu Anticorrodal mit 2% Si erhöhte die Dünnflüssigkeit um 20%. Gleichzeitig trat merkbare Verbesserung von Zugfestigkeit u. Dehnung ein. (Z. Metallkunde 26. 271—74. Dez. 1934. Neuhausen.) GOLDBACH.

**H. Sutton und W. J. Taylor**, *Der Einfluß des Beizens auf die Dauerfestigkeit von Duralumin*. Duraluminproben wurden folgenden 3 Beizbehandlungen unterzogen, die in der Praxis häufig zum Aufdecken von Rissen u. Fehlern an bearbeiteten Teilen angewendet werden: A. 2½ Min. Tauchen in 10%ig. NaHCO<sub>3</sub> bei 60—70°; 1 Min. Spülen in 10%ig. HNO<sub>3</sub> + 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; B. 2 Min. Tauchen in 10%ig. HF + 10%ig. HNO<sub>3</sub>; C. 3 Min. Tauchen in 4 Teile 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 Teil HF, 1 Min. Spülen in 50%ig. HNO<sub>3</sub>. Die gebeizten Proben wurden auf der Wöhlermaschine Wechselbeanspruchungen ausgesetzt. — Die Behandlung A rauht die Oberfläche erheblich auf u. setzt die Wechselfestigkeit um 31% herab. Der Festigkeitsabfall wird durch Eintauchen der gebeizten Probe in h. W. stark gemildert. Wird eine Schicht von 0,0025 Zoll Dicke von der Probe abgedreht, so zeigt sie die n. Wechselfestigkeit. Die Behandlung B hat 15% Festigkeitsabfall zur Folge, die Behandlung C 6%. Nach Tauchen der C-Probe in kochendes W. lag der Abfall der Wechselfestigkeit innerhalb der Fehlergrenzen des Vers. — Die Beizbehandlung C ist demnach für die Überwachung von Duraluminteilen in der Praxis zu empfehlen. (J. Inst. Metals 55. 149—64. 1934. South Farnborough, Royal Aircraft Establishment, Metallurgical Department.) GOLD.

**Otto H. Henry und Hugo V. Cordiano**, *Das Lithium-Magnesium-Zustandschaubild*. Als erster Schritt zur Unters. der Brauchbarkeit von Li-Mg-Legierungen als ultraleichte Baustoffe wird deren Zustandsschaubild aufgestellt. Im fl. Zustand sind Li u. Mg vollkommen ineinander l., im festen Zustand nur teilweise; beim Übergang tritt eine peritekt. Rk. ein. — Literaturbericht ist beigefügt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 111. 319—32. 1934. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.) GOLDBACH.

**A. A. Grinberg, A. N. Filippow und I. I. Jaswonski**, *Über das Vorkommen des Galliums in sulfidischen Erzen von Ridder (Altai)*. Um sich ein Bild über das Vork. des Ga in den Riddererzen zu machen, wurden aus dem Hüttenbetrieb Zn- u. Pb-Flotationskonzentrate, Flotationsrückstände, elektrolyt. Schlamm u. elektrolyt. Zn spektrograph. u. chem. untersucht. Es zeigte sich, daß das Ga vorwiegend in der Zinkblende vorkommt, wobei sich das im Zinkkonzentrat enthaltene Ga im elektrolyt. Bade anreichert. Es wird eine Methode beschrieben, um aus den Zinkdestillationsrückständen das Ga zu gewinnen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] 1933. 66—71. Leningrad, Pt-Inst. der Akad. der Wissenschaften u. staatl. Opt.-Inst.) KLEVER.

**O. Feussner**, *Die jüngste Entwicklung auf dem Gebiete der Edelmetalllegierungen.* Gekürzte Fassung von C. 1934. II. 2892. (Z. Metallkunde 26. 251—53. Nov. 1934. Hanau.) GOLDBACH.

**W. D. Jones**, *Fortschritte auf dem Gebiete des Sinterns von Metallpulvern.* Es wird über Ergebnisse neuerer Arbeiten auf dem Gebiete der „Metallkeramik“ berichtet. (Metallurgist 1935. 10—12. Febr.; Beil. zu Engineer.) KUTZELNIGG.

**N. Brjuchatow**, *Über eine neue magnetische Texturbestimmung von gewalzten Materialien.* (Vgl. C. 1933. I. 1344. 1934. I. 2189.) Die Anwendung der früher beschriebenen Methode wird näher erläutert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 10. 42—46.) R. K. MÜLLER.

**N. P. Schtschapow und W. W. Smirnow**, *Beitrag zum Schlagzähigkeitsversuch von Metallblechen mit weniger als 10 mm Stärke.* Unters. von Kerbschlagproben mit weniger als 10 mm Probenstärke. Vergleich der hierbei erhaltenen Resultate mit den Werten, die bei n. Kerbschlagproben erzielt wurden. Best. der Abhängigkeit der Schlagfestigkeit von der Probenstärke. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. Nr. 1. 60—63. 1934. Material Inst. NKPS.) HOCHSTEIN.

**N. M. Orlow und M. P. Mjagkow**, *Prüfung von Schweißnähten bei hohen Temperaturen.* Die Proben bestanden aus Eisen mit 0,09—0,19% C, 0,28—0,5% Mn, 0,035—0,065% Si, 0,027—0,055% P u. 0,041—0,6% S. Die Schweißungen wurden mit Elektroden aus einem Schweißdraht mit 0,19% C, 0,32% Mn, 0,033% Si, 0,018% P u. 0,018% S ausgeführt. Die zwischen 20—500° erwärmten Proben wurden in einem elektr. Widerstandsofen mit einer Regelgenauigkeit von 5—6° erhitzt. Untersucht wurde von geschweißten u. ungeschweißten Proben die Streckgrenze, Zugfestigkeit, Dehnung u. Abhängigkeit der Festigkeitseigg. von der Höhe der Unters.-Temp. Die geschweißten Proben zeigten im allgemeinen ein den nicht geschweißten Proben gleiches Verh., wobei die Festigkeitswerte etwa 80—90% von denjenigen der nicht geschweißten Proben aufwiesen. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 14. Nr. 10. 95—105. Okt. 1934. Staatliches Unters.-Inst.) HOCHSTEIN.

**Vittorio P. Sacchi**, *Galvanostegie.* Zusammenfassende Darst.: Ziele, Bedeutung, Probleme u. Pflege der Galvanostegie. (Ind. meccan. 16. 808—11. 885—88. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

**W. A. Koehler**, *Verchromungsverfahren.* Kurzer Überblick. (Metal Clean. Finish. 6. 613—16. Dez. 1934.) KUTZELNIGG.

**N. D. Birjukow, S. P. Markarjewa und A. A. Timochin**, *Theorie und Praxis der Chromierung.* II. (I. vgl. C. 1934. II. 3040.) Die Arbeit behandelt die von den Vff. durchgeführten Unterss. über den Einfluß der Zeitintervalle zwischen den Verss. auf die Veränderung des metall. Cr-Ausbringens u. auf die Klemmspannungen des Bades, sowie über die Kinetik der Kathodenprozesse u. über die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Ausscheidung. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 14. Nr. 5. 103—20. 1934. Wissenschaftliches Untersuchungsinst. namens Karpow.) HOCHSTEIN.

**R. J. Piersol**, *Einfluß des Eisens auf die Chromhärte.* Im Anschluß an die C. 1934. I. 758. 1935. I. 150. 626 referierten Arbeiten wird der Einfluß wachsender Eisenmengen auf die Härte von Cr-Überzügen in Abhängigkeit von der Abscheidungsgeschwindigkeit studiert u. graph. wiedergegeben. Die Zugabe von etwa 10 g Fe/l wäre in bezug auf die Härtung der Überzüge günstig. Doch ist es im allgemeinen vorzuziehen, die Härte durch andere, leichter kontrollierbare Mittel zu erhöhen. (Metal Clean. Finish. 6. 557—60. Nov. 1934.) KUTZELNIGG.

**O. Macchia**, *Die Verkobaltung.* Überblick über die bei der galvan. Co-Abscheidung angewandten Bäder u. Verff. u. die Eig. der Co-Überzüge. (Ind. meccan. 16. 744—45. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. Forny**, *Die Feuerverzinkung in der Kesselschmiede.* Die techn. Lösung bestimmter Aufgaben der Verzinkungspraxis wird besprochen. (Galvano [Paris] 1935. 28—30. Jan.) KUTZELNIGG.

**N. Nekrassow, I. Stern und Z. Gulanskaja**, *Über das elektrochemische Potential des Eisens und die Korrosionserscheinungen.* Vff. vergleichen in erster Linie den zeitlichen Verlauf des elektrochem. Potentials des Fe mit dem Fortschritt der Korrosion unter Anwendung wss. Lsgg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Phosphat, NaCl, CH<sub>3</sub>·COONa u. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Anwesenheit von Luft. Die Vers.-Methodik ist ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Es wird eine Beziehung zwischen dem Verlauf des elektrochem. Potentials u. der Korrosionsgeschwindigkeit festgestellt. Eine Verschiebung des Potentials des Fe nach der negativen (H<sub>2</sub>-) Seite ist

stets mit einer Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit, eine Verschiebung nach der positiven ( $O_3$ -) Seite mit einer Korrosionsverzögerung verbunden. Es wird die Abhängigkeit des Potentialganges u. der Korrosionsgeschwindigkeit vom  $p_H$  der Lsg. verfolgt u. der gemeinsame Einfluß des  $p_H$ -Wertes u. der spezif. Anionen wie Phosphate, Chlorate, Silicate, Acetate u. Oxalate untersucht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 2—9. Jan. 1935. Moskau, USSR., Lab. f. techn. Phys. d. wärmetech. Inst.) GAEDE.

**J. M. Bryan**, *Die Wirkung von Ferroionen in Citronensäurelösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration auf die Korrosion von Eisen in Gegenwart begrenzter Mengen Luft.* (Vgl. C. 1934. I. 759.) Vf. setzt frühere Unterss. über die Korrosion des Fe fort u. führt Verss. bei Abwesenheit u. Anwesenheit von Ferroionen aus. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Sie bestätigen die bei einem  $p_H = 4$  angenommene Umwandlung des Korrosionstypus. (Trans. Faraday Soc. 30. 1059—62. Nov. 1934.) GAEDE.

**E. Newbery**, *Bewegungselektrolytischer Strom als ein Faktor bei der Korrosion.* Vf. untersucht die starke Korrosion des Messingrohres u. der treibenden Welle einer Tiefbrunnenpulsometerpumpe. Es wird festgestellt, daß die Korrosion durch bewegungselektrolyt. Ströme verursacht wird, denn sie ist an den Stellen des Rohres u. der Welle am größten, wo sich der Elektrolyt (verd. Seewasser) in schnellster Bewegung befindet. Die Außenseite des Rohres, die mit unbewegtem Elektrolyten in Berührung steht, bildet die Kathode der bewegungselektrolyt. Zelle u. ist nicht angegriffen. (Trans. electrochem. Soc. 67. Preprint 3. 7 Seiten. 1935. Cape Town, South Africa, Univ. Sep.) GAEDE.

**T. P. Hoar**, *Die Korrosion von Zinn und seinen Legierungen. I. Die zinnreichen Zinn-Antimon-Kupferlegierungen.* Die Korrosion Sn-reicher Sn-Sb-Cu-Legierungen in verd. HCl, Citronensäure u. verschiedenen Leitungswässern wurde durch Potentialmessungen u. Feststellung der Gewichtsveränderung verfolgt. Die einfache Sn-Legierung mit 5% Sb ohne Cu verhielt sich diesen Korrosionsangriffen gegenüber besser als die Legierungen mit Cu. — Weiches W. führt zum Anlaufen u. zur Bldg. schützender Filme; bei hartem W. fehlt die Filmldg. ganz, in Ggw. kalkiger Ablagerungen kommt es zu örtlichen Angriffen. (J. Inst. Metals 55. 135—47. 1934. Cambridge, University, Metallurgical Laboratories.) GOLDBACH.

**O. I. Wer** und **M. M. Romanow**, *Gegen Phosphorsäure beständige Metallegierungen.* (Vgl. C. 1935. I. 472.) Im Kryptofen wurden Stähle mit verschiedenen C-, Si- u. Cr-Gehh. erschmolzen u. ihre Beständigkeit gegen  $H_3PO_4$  von verschiedener Konz. bei verschiedenen Temp. geprüft. Es wurde festgestellt, daß Stähle mit bis 18% Cr trotz erhöhten Geh. an Si (4—10%) wegen zu großer Brüchigkeit untauglich sind, trotzdem der hohe Si-Geh. die Beständigkeit erhöht. Stähle mit ca. 20% Cr zeigten große Beständigkeit gegen  $H_3PO_4$ , jedoch wird diese durch den C-Geh. bis 1% erniedrigt. Die Stähle mit ca. 30% Cr zeigten größte Beständigkeit gegen siedende 70%ig.  $H_3PO_4$ . Jedoch erwiesen sich vorgenannte Stahllegierungen gegen 80%ig.  $H_3PO_4$  bei 135° nicht beständig mit Ausnahme von einem Stahl mit 0,148% C, 2,74% Si u. 38% Cr, der selbst bei Siedetemp. von 80%ig.  $H_3PO_4$  einen Gewichtsverlust von nur 1,26 g/qm/Stde. aufwies. Ferner wurden hergestellt: Cr-Mn-Stähle mit maximal 0,23% C, 8—11% Mn u. 18% Cr, sowie Cr-Mn-Ni-Stähle u. Cr-Ni-Stahl vom V<sub>2</sub>A-Typ (18% Cr, 8% Ni, 0,2% C). In 60%ig.  $H_3PO_4$  bei Siedetemp. zeigten Stähle vom V<sub>2</sub>A-Typ Gewichtsverluste von 0,14 g/qm/Stde. Es wurde ferner der Einfluß der durch Warmbehandlung der Stähle hervorgerufenen Gefügeveränderung auf die Beständigkeit gegen  $H_3PO_4$  untersucht. Ein hoch Cr-haltiges Gußeisen von 2,6% C, 1,39% Si, 0,63% Mn, 34,66% Cr zeigte gegen 73%ig.  $H_3PO_4$  bei Siedetemp. einen Gewichtsverlust von nur 1,97 g/qm/Stde. Gußeisensorten mit anderen Gehh. an C, Si u. Cr zeigten sich weniger beständig. — Ferner wurden Al-Bronzen mit Cr-Gehh. von 0,02 bis 0,67%, einfache Al-Bronzen u. solche mit 3% Fe gegossen u. ihre Beständigkeit gegen 60 u. 70%ig.  $H_3PO_4$  nach einer Abschreckung von 900° u. einem Anlassen bei 700° geprüft. Der Einfluß von Cr auf die Al-Bronzen äußert sich in der Bldg. eines Schutzhäutchens u. in der Strukturverfeinerung. Alle Al-Bronzen zeigten bei Zimmertemp. gute Beständigkeit, bei 80%ig.  $H_3PO_4$  bei 135—140° war die Al-Bronze mit 0,5% Cr mit einem Gewichtsverlust von 0,25 g/qm/Stde. am beständigsten. Auch die untersuchten mechan. Eigg. der mit Cr legierten Al-Bronzen waren mit 70 kg/qmm Zugfestigkeit bei 25% Dehnung gut. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.:

Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] [N. S.] 1933. 111—14. Leningrad, Zentralinst. für Metalle.)

H. HOCHSTEIN.

**Walter Kangro und Agnes Lindner**, Braunschweig, *Behandlung von Erzen, Erzrückständen, keramischen Rohstoffen und anderen Ausgangsstoffen mit erhitzten Gasen, z. B. Halogenen oder gasförmigen Halogenverbb.* Die Zufuhrstellen für die Gase in den Rk.-Raum sowie die Abzugsstellen für die Rk.-Prodd. sind von oben nach unten derart gestaffelt, daß das zu behandelnde Gut im ununterbrochenen Betrieb zonenweise einer auswählenden Chlorierung unterworfen wird u. die flüchtigen Rk.-Prodd. nach ihrer Zus. getrennt voneinander aufgefangen werden. Die Rk.-Kammer ist zweckmäßig von oben nach unten zu abgestuft. Die Anzahl der Heizstellen soll zwecks allmählicher Steigerung der Temp. nach unten zu größer werden. Bei einer Behandlung eines Erzes, das Fe als Sulfid u. Oxyd, sowie V u. Ti enthielt, mit Cl<sub>2</sub> wurde die Temp. in 4 Stufen von etwa 300° bis auf etwa 1100° gesteigert. In der 1. Stufe wurden FeCl<sub>3</sub>, das aus den sulfid. Fe-Verbb. stammte, in der 2. reine V-Verbb. u. aus den letzten beiden Stufen Fe-Chloride aus den Oxyden abgeführt. In der letzten Stufe wurde außerdem das gesamte Ti verflüchtigt. (Oe. P. 139 803 vom 25/11. 1932, ausg. 10/12. 1934. D. Prior. 4/12. 1931.)

GEISZLER.

**Metallochemische Fabrik Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Desoxydationsmitteln* durch mechan. Verdichten von fein unterteilten Phosphiden oder P-Legierungen, dad. gek., daß fein verteilte Phosphide oder hochphosphorhaltige Legierungen allein oder in mechan. Gemenge mit fein unterteilten Metallen oder Legierungen zu festen Körpern unter Druck verformt werden. — Gegenüber der üblichen Herst. der Phosphide auf dem Schmelzwege besitzt das neue Verf. den Vorteil der Vermeidung von Abbrandverlusten. (D. R. P. 584 651 Kl. 40 b vom 4/3. 1930, ausg. 10/9. 1934.)

GEISZLER.

**Soc. An. des Hauts Fourneaux et Fonderies de Pont à Mousson**, Frankreich, *Formsand* für Schleudergußformen. Um den Sand nach dem Guß in leicht zerreiblicher u. damit aus der Form leicht entfernbare Form zu erhalten, setzt man ihm 5—20% von einem Stoff zu, der bei den in Frage kommenden Temp. dest. u. verbrennt. Es kommen z. B. Zusätze von Teer, Kohle oder Harzen in Frage. Die Stoffe erzeugen gleichzeitig beim Gießen eine reduzierende Atmosphäre, die ein Verbrennen des Gußmetalles verhindert. (F. P. 763 398 vom 25/1. 1933, ausg. 30/4. 1934.)

GEISZLER.

**Etablissements Driver-Harris**, Neuilly-sur-Seine, Frankreich, bzw. **British Driver-Harris Co. Ltd.**, Manchester, bzw. **Driver-Harris Co.**, Harrison, übert. von: **John C. Henderson**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung von Metallgegenständen*. Es werden verschiedene Einzelteile in Form von Blättern geringer Stärke (3—5 mm) gegossen u. dann an den Rändern durch Lötung oder Schmelzschweißung vereinigt. Die Einzelteile können zur Verhinderung von Deformationen u. zur Erhöhung der Festigkeit mit auf der Oberfläche angeordneten Wellungen oder Rippen vergossen werden. — Das Verf. verbindet die Vorzüge der Herst. durch Gießen mit den Vorzügen der Herst. aus Einzelteilen u. ist besonders geeignet bei der Verwendung von Ni-Cr-Legierungen. (Oe. P. 137 973 vom 22/9. 1931, ausg. 11/6. 1934. A. Prior. 23/9. 1930 u. F. Prior. 3/8. 1931. F. P. 713 167 vom 13/3. 1931, ausg. 23/10. 1931. A. Prior. 23/9. 1930. F. P. 721 005 vom 3/8. 1931, ausg. 26/2. 1932. E. P. 373 512 vom 18/9. 1931, ausg. 16/6. 1932. A. Prior. 23/9. 1930. A. P. 1 908 242 vom 23/9. 1930, ausg. 9/5. 1933.)

HABEL.

**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **Willis H. Castner**, Cornwall, Pa., V. St. A., *Herstellung von Metallgegenständen*. Die fertigen Gegenstände werden vor der Wärmebehandlung mit einem dünnen Cr-Überzug versehen. — Der Überzug verhindert eine Oxydation. (A. P. 1 960 895 vom 21/2. 1930, ausg. 29/5. 1934.)

HABEL.

**Moore Drop Forging Co.**, übert. von: **Albert W. Morris**, Springfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Gußstückes aus verschiedenen Metallschichten*, insbesondere zwecks nachfolgender Nitrierhärtung. Die Kernlegierung u. das Mantelmetall, z. B. Al, oder die durch Nitrieren härtbare Mantellegerung, werden beide im geschmolzenen Zustand durch Schleuderguß miteinander verbunden, dann wird die Oberfläche des fertigen Gegenstandes durch Nitrieren gehärtet. — Kern- u. Mantellegerung werden innig miteinander verbunden; die Übergangzone zwischen Kern u. Mantel ist klein, so daß der Kernwerkstoff nicht wesentlich verändert wird. (A. P. 1 958 109 vom 24/12. 1931, ausg. 8/5. 1934.)

HABEL.

**Soc. An. Forges & Ateliers de la Fonderie**, Frankreich, *Oberflächenhärtung von Gegenständen aus Metallen und Legierungen*, die einen F. zwischen 750 u. 1550° besitzen u. durch Druck oder Schlag verformbar sind. Die Gegenstände werden zunächst, vorzugsweise elektrolyt., mit Sb überzogen, worauf man sie so lange bei 400—620° erhitzt, bis das Sb in die Oberfläche eindiffundiert ist. Bei einem Gegenstand aus Ag wurde z. B. bei einem Sb-Überzug von 0,05 mm Dicke nach 1-std. Erhitzung auf 475° in reduzierender Atmosphäre eine außerordentlich harte 0,12 mm dicke Schicht mit einer der Verb. Ag<sub>3</sub>Sb entsprechenden Zus. festgestellt. Nach 8-std. Erhitzung bei 425° trat eine Erweichung der Schicht ein. In manchen Fällen kann man durch Anlassen bei 250—350° eine weitere Härtesteigerung erreichen. Bei Legierungen mit 1—10% Mn soll durch die angegebene Behandlung eine Erhöhung der Permeabilität der Legierung erreicht werden. (F. P. 762 952 vom 26/10. 1933, ausg. 21/4. 1934. A. Prior. 31/10. 1932.)

GEISZLER.

**Massey-Harris Co. Ltd.**, Toronto, übert. von: **Morley Fountain Verity**, Brantwood, Ontario, Canada, *Wärmebehandlung von Metallgegenständen*. Zum örtlichen Härten werden die Gegenstände vor dem Erhitzen so in die Abschreckfl. gebracht, daß die zu härtende Stelle eben unter dem Fl.-Spiegel liegt. Dann wird eine Sauerstoff-Acetylenflamme auf die zu härtende Stelle gerichtet, die die Abschreckfl. wegbläst u. die Stelle auf Härtetemp. erhitzt. Nach Entfernung der Flamme, bei Streifenhärtung nach fortschreitender Weiterführung der Flamme, überspült die Härtefl. wieder die erhitzte Stelle u. schreckt sie so ab. Bei Verwendung elektr. Lichtbogenerhitzung wird die Fl. durch einen Luftstrahl weggeblasen. — Das Verf. ist besonders geeignet zum Härten von Pflugscharen u. ähnlichen Gegenständen, die eine gehärtete verschleißfeste oder schneidende Kante besitzen müssen. (A. P. 1 959 650 vom 12/8. 1933, ausg. 22/5. 1934.)

HABBEL.

**Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges.**, Krefeld (Erfinder: **Julius v. Bosse**, Böhlitz-Ehrenberg bei Leipzig, **Erich F. Kruppa**, Berlin, und **Kurt Richter**, Leipzig), *Vergüten von Metallgegenständen*. Die Gegenstände aus Metall, Metalloiden oder Legierungen werden bei Unterdruck u. unter Erhitzung in einer ionisierten Atmosphäre derjenigen Elemente, die die Vergütung bewirken sollen (C, N, P, Si, B), behandelt. Zur Herst. dieser Atmosphäre kann man von zersetzbaren Verbb. dieser Elemente ausgehen. Die Ionisierung erfolgt durch Anlegen einer hohen Spannung an in dem Behandlungsgefäß befindliche Elektroden. Große Tiefenwrkg. bei kurzer Behandlungsdauer u. bei Temp., die so niedrig sind, daß unerwünschte Gestaltsänderungen des behandelten Gegenstandes nicht erfolgen. (Jugoslaw. P. 11 111 vom 18/7. 1933, ausg. 1/11. 1934. D. Prior. 19/7. 1932.)

FUHST.

**Heraeus Vacuumschmelze Akt.-Ges.**, Hanau, *Erhöhung der Kriechfestigkeit metallischer Werkstoffe und Maschinenteile*, die bei Temp. oberhalb der Rekrystallisationstemp. zu arbeiten haben, gek. 1. durch eine Wärmebehandlung bei Temp., die die oberhalb der Rekrystallisationstemp. liegende Gebrauchstemp. der verwendeten Werkstoffe überschreiten; 2. dad., daß die Wärmeverbinderung bis möglichst dicht an den F. getrieben wird. — Bei einer Legierung aus je 15% Cr u. Fe, 7% Mo, Rest Ni wurde z. B. bei 900° nach einem Vorglühen bei 1050° eine Kriechfestigkeit von 0,2 kg/qmm, nach einem Glühen bei 1150°, eine solche von 0,6 kg/qmm u. nach einem Glühen bei 1250° eine solche von 1,0 kg/qmm festgestellt. (D. R. P. 602 750 Kl. 40 d vom 17/12. 1929, ausg. 15/9. 1934.)

GEISZLER.

**Harold W. Mowery**, Mahwah, N. J., V. St. A., *Herstellung von Metallgegenständen mit rauher Oberfläche*, z. B. von eisernen Treppenstufen. Auf die Oberfläche einer Sandform wird zunächst eine Schicht aus einem feuchten Gemisch von Graphit u. Melasse oder eine Tonsuspension aufgebracht, worauf in sie einzelne Stückchen aus einem verschleißfesten Stoff eingebettet werden. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß die aus der Einbettungsmasse herausragenden Flächen der Stückchen unbedeckt bleiben, damit die Stücke in dem aufgegossenen Metall gut verankert werden. (A. P. 1 978 319 vom 16/6. 1932, ausg. 23/10. 1934.)

GEISZLER.

**Joseph W. Weitzenkorn**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Metallgußstücke mit harter Oberfläche*. Zur Herst. von Gußstücken mit einem korrosionsbeständigen Überzug gießt man das Grundmetall in eine Gießform, deren Oberfläche mit einem Überzug versehen ist, der aus einer gepulverten Mischung aus Mo oder W u. C oder einem Carbid von Mo oder W besteht u. mit einem Bindemittel, z. B. einer wss. Lsg. von Wasserglas oder Leim, angerührt ist. Der Überzug kann durch Hinzufügen von beispielsweise

Spiegeleisen, Ni-Cr-Verbb. o. dgl. zu dem Überzugsmaterial in verschiedenen Stärken hergestellt werden. (A. P. 1 981 403 vom 8/12. 1931, ausg. 20/11. 1934.) FENNEL.

**Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft**, Berlin, *Erzeugung von Oberflächenschichten aus hartem, verschleißfestem Baustoff auf einem Grundkörper aus weniger widerstandsfähigem Baustoff* unter Anwendung des Verf. nach Patent 521 139, dad. gek., daß das durch einen Gasstrom geförderte pulverförmige Hartmetall mit größerer Geschwindigkeit durch den elektr. Lichtbogen hindurchgeblasen wird als das zur Dissoziation gelangende, vorzugsweise an den Elektroden konz. entlang geführte Gas. — Das Verf. besitzt den Vorteil, daß das geschmolzene Metall mit dem Brenner nicht in Berührung kommt; ferner ist durch die inerte Schutzatmosphäre eine einwandfreie Verb. des aufgespritzten Metalles mit der Grundlage gewährleistet. (D. R. P. 606 765 Kl. 48 b vom 10/1. 1932, ausg. 12/12. 1934. A. Prior. 9/1. 1931. Zus. zu Patent 521 139; C. 1931. I. 3493.)

MARKHOFF.

**Stanton Ironworks Co. Ltd. und Percy Hutchinson Wilson**, England, *Gießen von Bauteilen für Straßenoberflächen und ähnlichen Gegenständen mit verschleißfester Oberfläche*. Beim Gießen in Sand werden die Stellen des Gußstückes aus grauem Gußeisen, die dem Verkehr ausgesetzt werden sollen, durch Schreckplatten u./oder chem. Einw. gehärtet; letztere erfolgt dadurch, daß auf die Innenwandung der Form S oder S-Verbb. in fl. oder pulverförmigem Zustand aufgebracht werden; der S kann als S-Blüte in natürlicher Form oder auch als Paste, wobei als Pastenträger BaCO<sub>3</sub> u. W. benutzt werden, oder durch Aufstreichen von geschmolzenem S, oder als Si-armes u. S-reiches Fe-Pulver oder als gesätt. Na<sub>2</sub>S-Lsg. aufgebracht werden. Ähnlich wie S wirken NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — Man erhält einen Straßenbauteil, z. B. Mannlochdeckel, mit zäher Unterseite u. verschleißfester, harter Trittläche, der bei geringem Gewicht gegen harte Stöße widerstandsfähig ist. (F. P. 758 096 vom 6/7. 1933, ausg. 10/1. 1934. E. Prior. 22/11. 1932. Ind. P. 20 094 vom 17/7. 1933, ausg. 15/8. 1934. E. Prior. 22/11. 1932.)

HABEL.

**Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Düsseldorf, *Erhöhung der Lebensdauer von Preß-, Zieh-, Stanz- und ähnlichen Werkzeugen aus Metallen oder Legierungen*, bei welchen im Laufe des Arbeitsganges Eigenspannungen entstehen, dad. gek., daß die Werkzeuge vor Inbetriebnahme von höheren Temp. (bei Stählen unterhalb A<sub>1</sub>) beschleunigt abgekühlt werden, u. zwar derart, daß ein Eigenspannungszustand entsteht, der den bei der Benutzung entstehenden Eigenspannungen entgegenwirkt. Nach einer gewissen Arbeitszeit sollen die Werkzeuge neuerlich der beschleunigten Abkühlung unterworfen werden. — Ein gefährlicher Eigenspannungszustand tritt bei den vorbehandelten Werkzeugen erst zu einem späteren Zeitpunkt ein. (Oe. P. 138 013 vom 16/2. 1933, ausg. 25/6. 1934. D. Prior. 29/2. 1932.)

HABEL.

**Emil Luchsinger**, Wiesendangen, Schweiz, *Ausgießen von Lagern nach dem Schleuderverf.* Die Lagerschale wird zwecks Vorwärmung in das fl. Lagermetall eingesenkt, hierin in Drehung versetzt, bis die volle Drehzahl erreicht ist, sodann aus dem Metallbad herausgehoben u. bis zur Erstarrung des Metalls weiter geschleudert. Es wird vermieden, daß die erhitze Innenfläche der Schale mit Luft in Berührung kommt u. oxydiert wird. Außerdem werden beim Drehen Gasblasen entfernt, die sich auf der Schaleninnenwand abgesetzt haben. (Schwz. P. 169 410 vom 1/4. 1933, ausg. 16/8. 1934.)

GEISLER.

**M. Giovanni Trione**, Italien, *Ausgießen von Lagerschalen und ähnlichen Werkstücken mit Lagermetallen*. Die mit Lagermetallen, insbesondere Cu-Pb-Legierungen, auszugießenden Werkstücke, wie Lager, Lagerbuchsen, Köpfe von Schubstangen u. andere Gegenstände werden so lange durch Darüberleiten des fl. Ausgußwerkstoffes (welcher der gleiche sein kann, wie der zum Ausguß verwendete) erhitzt, bis das auszugießende Stück auf die gleiche Temp. gebracht worden ist, wie der die Reibung hemmende Ausgußwerkstoff, u. zwar, um die Bldg. von O<sub>2</sub>-Verbb. an der Oberfläche der zur Ausfütterung dienenden Legierung zu verhindern u. auf diese Weise ein vollständiges Festhaften u. eine beschleunigte Abkühlung des geschmolzenen Werkstoffes herbeizuführen. Dies hat zur Folge, daß sich die beiden Bestandteile, Cu u. Pb, innig miteinander vermischen u. sich völlig gleichmäßig verteilen. (F. P. 771 332 vom 6/4. 1934, ausg. 5/10. 1934. It. Prior. 27/3. 1934.)

FENNEL.

**American Steel & Wire Co.**, New Jersey, N. J., übert. von: **Flint C. Elder**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Drahtziehen*. Der Draht wird gereinigt, mit Kalk überzogen u. dann unter Verwendung eines Schmiermittels aus einer Mischung von 5—6 Teilen Al-Stearat u. 3—5 Teilen gelöschtem Kalk durch das Zischeisen gezogen.

— Die gezogenen Drähte besitzen einen festen Überzug aus dem Schmiermittel u. können daher ohne weitere Vorbehandlung zu Nieten, Bolzen u. dgl. weiter verarbeitet werden. (A. P. 1 963 298 vom 23/7. 1929, ausg. 19/6. 1934.) HABEL.

**United Dry Docks Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Myron L. Myers**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung von Bleiüberzügen*. Auf die Oberfläche eines Bades aus fl. Pb wird der zu überziehende Gegenstand, z. B. ein Blech, aufgelegt. Infolge der geringen D. schwimmt das Blech auf dem Pb. Hat das Blech die Temp. des fl. Metalles angenommen, so wird es nach vorheriger Verzinnung unter die Oberfläche des Metallbades getaucht. Hierauf läßt man das Pb abkühlen u. erstarren. Die Platte wird dann aus dem erstarrten Pb mit der gewünschten Auflage herausgeschnitten. Hat man nur eine Seite des Bleches verzinnt, so läßt sich von der unverzinten die Pb-Schicht leicht abziehen. Die Pb-Überzüge sind in jeder beliebigen Stärke herzustellen u. völlig porenfrei. (A. P. 1 979 486 vom 27/1. 1931, ausg. 6/11. 1934.) MARKHOFF.

**General Electric Co.**, übert. von: **Christian Dantsizen**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Verhinderung der Korrosion an Verbindungsstellen von Konstruktionsteilen aus verschiedenartigen Metallen*. Die Verbindungsstellen, z. B. Lötstellen, werden nach sorgfältiger Reinigung mit einer Bandage, die aus einem Celluloseester besteht, überzogen. Die Bandage wird dann mit einem Lösungsm. des Esters, z. B. Aceton, befeuchtet. Der hierdurch plast. werdende Celluloseester wird dann eng auf die Metallunterlage gedrückt. Nach dem Verdunsten des Lösungsm. bleibt ein hornähnlicher Überzug zurück, der dicht auf der Unterlage aufliegt u. den Zutritt von Feuchtigkeit verhindert. (A. P. 1 979 961 vom 6/3. 1931, ausg. 6/11. 1934.) MARKHOFF.

**Harry L. Campbell**, The working, heat treating and welding of steel. London: Chapman & H. 1935. 185 S. 8°. 11 s. 6 d.

**E. J. Ferrer**, L'alumini i els seus aliatges. Barcelona: Editorial Instituto de Estudios catalanes 1935. (59 S.)

**Léon Guillet**, La cémentation des produits métallurgiques et sa généralisation. T. 2: Généralisation de la cémentation. Paris: Dunod 1935. (X, 465 S.) 8°. 135 fr.

## IX. Organische Industrie.

**M. C. Molstad** und **Barnett F. Dodge**, *Zinkoxyd-Chromoxydkatalysatoren für die Methanolsynthese*. Das System ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> würde zwischen 300 u. 425°, 178 at u. einem Gasdurchsatz von etwa 25 000 l/l-Kontakt u. Stde. als Katalysatoren für die Methanolsynthese aus Wassergas (CO:H<sub>2</sub> = 1:2) unter krit. Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Forscher untersucht. Das Optimum des Umsatzes lag, wie schon früher beobachtet, scheinbar bei 25 Atom-% Chrom. Doch schrumpften die hoch chromhaltigen Katalysatoren stark (bis 50%!). Mit steigendem Durchsatz nimmt die prozentuale Ausbeute ab, so daß unter Berücksichtigung der Kontaktschrumpfung das wahre Optimum bei etwa Zn:Cr = 1:1 liegt. Dieser Kontakt war auch gegen Temp. bis 600° unempfindlich. Kontakte mit < 25% Cr lassen in ihrer Wirksamkeit nach, mit > 25% nimmt diese zu. Die Fällung der Salze mit Soda liefert aktivere Kontakte als die Fällung mit NH<sub>3</sub>. Am besten war die Fällung mit geringem Unterschuß an Soda (bei 385°, 178 at u. Durchsatz 95 000 noch 3,5% Umsatz). Das Chrom aus 3-wertiger Form war günstiger als aus 6-wertiger Form. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird durch Zusätze von ZnO bis 25% in seiner Aktivität verschlechtert. Das Minimum der Wirksamkeit lag bei 8% ZnO (gerechnet als Atom-% der Metalle). Diese Katalysatoren zeigten alle zu Beginn eine sprunghafte Steigerung der Temp. um 75–100°. Die schlechtere Wrkg. ist hiermit in Zusammenhang zu bringen. Entgegen früheren Beobachtungen wurde gefunden, daß reines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus 3-wertigen Chromverb. unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion aktiver ist als ZnO. Das Rk.-Prod. enthielt bis auf einige Ausnahmen 96–99,8% CH<sub>3</sub>OH. Mit der Temp. nimmt der CH<sub>3</sub>OH-Geh. des Kondensates ab. (Ind. Engng. Chem. 27. 134–40. Febr. 1935. New Haven, Conn., Yale Univ.) J. SCHMIDT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Elmhurst, Del., V. St. A., *Hydrieren organischer Verbindungen*. Hydrierbare organ. Verb. werden mittels H<sub>2</sub> in Ggw. von Chromitkatalysatoren hydriert, die aus einem Doppelchromat einer Stickstoffverb. (NH<sub>3</sub>, Anilin, Methylamin, Pyridin) u. eines hydrierend wirkenden Metalles (Fe, Ni, Co, Cu, Sn) durch Erhitzen auf Temp. von 200–400° mit anschließender Red. bei 400–600°, vorzugsweise 500°, gewonnen werden.

— 1750 g NiNO<sub>3</sub>, gel. in 3 l W., mischt man mit einer Lsg. von 750 g Ammoniumbichromat in gleichen Teilen W. u. erhitzt diese Lsg. auf 90—100°, 30 Min. lang unter Rühren. Der ausfallende rote Nd., bestehend aus dem Doppelchromat des NH<sub>3</sub> u. Ni, wird gewaschen, getrocknet u. bei einer Temp. von 400° verpufft. Er wird dann 12 Stdn. lang im trockenen H<sub>2</sub>-Strom reduziert. Dieser Katalysator hydriert ein rohes Alkoholgemisch, erhalten bei der katalyt. Dehydrierung des A. unter Druck, bestehend aus *Butanol*, ungesätt. organ. Verbb., wie *Crotonylalkohol*, *Ester* u. dgl., bei 120—170° u. 200 at Druck. Innerhalb 30 Min. sinkt die JZ. von 100 auf 3. Chromite hydrieren ferner ungesätt. fette Öle, reduzierend *Aceton* zu *Isopropylalkohol* u. *Nitrobenzol* zu *Anilin*. (A. P. 1964 000 vom 27/5. 1930, ausg. 26/6. 1934.) KÖNIG.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Elmhurst, Del., V. St. A., *Katalytische Verfahren*. Zur *Hydrierung sauerstoffhaltender organ. Verbb.* werden Katalysatoren benutzt, die aus Oxalaten durch therm. Zers. in oxydierender Atmosphäre hergestellt sind. Es werden zweckmäßig Mischungen von Oxalaten als Ausgangsstoffe benutzt, die bei der Zers. teils Metall-oxyde, teils Metallcarbonate u. teils Metalle bilden. (Can. P. 320 784 vom 13/3. 1931, ausg. 22/3. 1932.) HORN.

**Soc. An. Ch. Mildé Fils & Cie.**, Paris, *Verdampfen und Oxydieren von Alkoholen*. In Rauchzerstörern u. ähnlichen Vorr. werden Alkohole, insbesondere CH<sub>3</sub>OH mit Hilfe von Katalysatoren zu HCHO oxydiert. Es sollen solche Katalysatoren benutzt werden, die erst bei erhöhter Temp. arbeiten. Die notwendige Wärme wird ihnen mittels eines elektr. Heizwiderstandes zugeführt. Zur Herst. des Katalysators wird z. B. poröses Trägermaterial, wie Asbest, Porzellan, mit AgNO<sub>3</sub> getränkt, getrocknet u. mit verd. HCOOH behandelt. (Schwz. P. 169 857 vom 27/2. 1933, ausg. 17/9. 1934. F. Priorr. 27 u. 29/2. 1932.) HORN.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Grover Bloomfield, Lloyd C. Swallen** und **Francis M. Crawford**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Ketone*. Mehr als 2 C-Atome enthaltende aliph. *Alkohole*, ausgenommen tertiäre Alkohole, werden über Gemische *schwer reduzierbarer Metalloxyde* zusammen mit *leicht reduzierbaren Metalloxyden* u. einem *Metallhalogenid* als Katalysatormischung bei 250—650° unter vermindertem Druck geführt, wobei die entsprechenden Ketone entstehen. (Can. P. 321 645 vom 1/10. 1929, ausg. 19/4. 1932.) EBEN.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Lloyd C. Swallen**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Aceton aus Acetaldehyd*. Bei bis auf 25—300 mm Hg vermindertem Druck wird Acetaldehyd bei Temp. von 500—600°, gegebenenfalls unter Verdünnung mit inerten Gasen, über aus vorzugsweise *Oxyden* oder *Hydroxyden* von Metallen der 3. u. 4. Gruppe des period. Systems bestehende Katalysatoren, deren Wirksamkeit durch den Zusatz von *O<sub>2</sub>-Verbb.* der *Erdalkalien* erhöht werden kann, geleitet. Der Aldehyd wird hierbei in Aceton umgewandelt. Geeignete Katalysatoren sind z. B. *O<sub>2</sub>-Verbb.* des *Mn, Fe, Cu, Ni u. Zn*, gegebenenfalls unter Zusatz von Halogeniden dieser Metalle. Auch Carbonate, z. B. *CuCO<sub>3</sub>*, sind geeignet. — Z. B. wird aus einer *Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 9 H<sub>2</sub>O* u. *Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O* enthaltenden Lsg. durch wss. NH<sub>3</sub> ein Gemisch der Hydroxyde gefällt u. getrocknet. An Hand von Beispielen wird die Herst. noch weiterer Katalysatoren erläutert. (A. P. 1970 782 vom 9/1. 1930, ausg. 21/8. 1934.) EBEN.

**Kay-Fries Chemicals, Inc.**, West Haverstraw, übert. von: **Leonard Nicholl**, Nyack, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Polycarbonsäureestern mit einer oder mehreren Alkoxy-methylengruppen*. Als Lösungsm. für *Celluloseester* u. -äther verwendbare Ester werden erhalten, indem man nach an sich bekannten Methoden Polycarbonsäuren, wie *Phthal-, Bernsteins-, Wein- oder Maleinsäure* z. B. mit *Monochlormethyl- bzw. -methyläthyläther*, symm. oder unsymm. *Dichlormethyläther, Monobrommethylmethyläther* oder halogenierten Polymethylenäthern in saure oder neutrale Ester überführt. In der Methylenäthergruppe —CH<sub>2</sub>OR kann R ein Alkyl oder ein cycl. Rest, wie Phenyl oder substituiertes Alkyl, wie —CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>3</sub> sein. Z. B. wird wasserfreies *Na-Phthalat*, in einem inerten Lösungsm. wie Bzl. suspendiert, mit Monochlormethyläther bei etwa 70° behandelt. Das als „Methyläther des Methylenglykolphthalats“ bezeichnete Prod. wird durch Dest. mit 70—75% Ausbeute erhalten. (A. P. 1984 982 vom 9/8. 1932, ausg. 18/12. 1934.) DONAT.

**B. F. Galkowski** und **A. I. Anisimow**, U. S. S. R., *Gewinnung von Alkaliferrocyaniden*. Gebrauchte Gasreinigungsmasse wird mit einer zum Herauslösen der gesamten Ferrocyanverbb. nicht ausreichenden Menge Alkalilauge in der Wärme behandelt,

filtriert u. das Filtrat in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 34 535 vom 17/8. 1931, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

**N. W. Petrow** und **L. B. Lewin**, U. S. S. R., *Gewinnung von Ferrocyanatnatrium*. Die bei dem alten Blutlaugensalzverf. durch Verschmelzen von tier. Abfällen mit Soda u. nachträgliches Auslaugen erhaltene Lsg. wird mit CO<sub>2</sub> behandelt, wobei Bicarbonat ausfällt. Das Filtrat wird in üblicher Weise weiterverarbeitet, während das Bicarbonat durch Glühen in Soda übergeführt wird. (Russ. P. 34 542 vom 26/5. 1933, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

**Carbide and Carbon Chemicals Corp.**, New York, übert. von: **George H. Law**, South Charleston, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Acetessiganilid (I). Anilin (II)* wird, vorteilhaft in einem Lösungsm. für I wie Toluol (III), aus dem I beim Abkühlen auskrystallisiert, mit dem *Dimeren des Ketens (IV)* von der vermuteten Formel  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$  behandelt, zweckmäßig unter Einhaltung einer Temp. von etwa 50 bis 70°. Durch Abkühlen, Abtrennen der ausgeschiedenen Krystalle, weiteres Köhlen, nochmalige Abtrennung u. gegebenenfalls Extraktion der Mutterlauge mit einer wss. NaOH-Lsg. wird I isoliert. Aus 4300 g II in 16 400 III wurden mit 4000 IV von 93%<sub>0</sub> insgesamt 6784 I neben 72 *Acetanilid* (durch Extraktion) erhalten. (A. P. 1 982 675 vom 2/12. 1933, ausg. 4/12. 1934.)

DONAT.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Ralph P. Perkins**, **Andrew J. Dietzler** und **Edward C. Burdick**, Midland, Mich., V. St. A., *Veränderung der Verfarbung aromatischer Verbindungen*. Leicht vorfärbare Phenole (*Phenol, o-Oxydiphenyl*) oder Amine (*Anilin, p-Phenetidin*) werden mit etwa 0,03%<sub>0</sub> *Hydrazinhydrat, Hydrazinbenzoat* oder *Semicarbazid* versetzt. Dadurch wird eine starke Steigerung der Lichtbeständigkeit erzielt. (A. P. 1 973 724 vom 19/9. 1931, ausg. 18/9. 1934.)

NOUVEL.

**J. G. Masower**, U. S. S. R., *Darstellung von Duotal (kohlen-saures Guajacol)*. Eine wss. Lsg. von Guajacolnatrium wird unter ganz langsamem Rühren mit etwa 8—10 Umdrehungen in der Minute mit Phosgen versetzt. (Russ. P. 35 192 vom 17/9. 1931, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Grotowsky**, Krefeld-Uerdingen), *Herstellung von Sulfonsäuren der Diaminodiphenylreihe*, dad. gek., daß man Nitrophenylalkyl- $\omega$ -sulfonsäuren, bei denen die p-Stellung zur Nitrogruppe unsubstituiert ist, zunächst zu Azobenzolalkyl- $\omega$ -sulfonsäuren u. dann zu Hydrazobenzolalkyl- $\omega$ -sulfonsäuren reduziert u. letztere zu Diaminodiphenylalkyl- $\omega$ -sulfonsäuren umlagert. Z. B. löst man *o-Nitrobenzyl- $\omega$ -sulfonsäure* in wss. NaOH, gibt Zn-Staub zu, erhitzt 8—10 Stdn. auf 80°, filtriert u. salzt mit NaCl das *azotoluol- $\omega$ -sulfonsaure Na* aus. Letzteres wird in W. gel. u. mit Zn-Staub bei 80—90° zur *Hydrazoverb.* reduziert. Dann lagert man mit 58%<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 15—20° um u. erhält die *o-Tolidin- $\omega$ , $\omega'$ -disulfonsäure*. In gleicher Weise wird die *m-Verb.* dargestellt. (D. R. P. 607 535 Kl. 12q vom 13/7. 1933, ausg. 29/12. 1934.)

NOUVEL.

**American Cyanamid & Chemical Corp.**, Del., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, und **Lloyd C. Daniels**, Crafton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Aralkyl-arylcabonsäuren*. Vgl. A. P. 1 937 963; C. 1934. I. 1248. Nachzutragen ist, daß bei Verwendung einkerniger Derivv. der Bzl.-Reihe mit Mol.-Gew. über 78 u. wenigstens einem H am Kern oder entsprechenden Derivv. mit Halogenen vom At.-Gew. über 19, z. B. Chlor, wie *Chlorbenzol, Phenoläther, Toluol (I)* entsprechende Säuren wie *Tolylbenzoesäuren*, ihre Halogensubstitutionsprodd., *p-Halogenbenzylbenzoesäuren* oder z. B. Säuren aus *Phthalid* bzw. seinem Di- oder Tetrachlorderiv. u. dem Methoxyderiv. von Bzl. oder I erhalten werden. (A. P. 1 981 360 vom 27/2. 1931, ausg. 20/11. 1934.)

DONAT.

**L. F. Fokin** und **N. I. Sawina**, U. S. S. R., *Reinigen von Rohnaphthalin*. Rohnaphthalin wird nach dem Pressen in der Wärme in Bzl., Toluol u. dgl. gelöst, durch Kohle usw. filtriert, das Filtrat eingengt u. langsam abgekühlt. Der Krystallbrei wird von der Mutterlauge abgetrennt u. mit W. von bis zu 30° gewaschen. (Russ. P. 33 960 vom 15/3. u. 10/8. 1929, ausg. 31/1. 1934.)

RICHTER.

**I. S. Joffe** und **I. G. Matweew**, U. S. S. R., *Sulfonieren von Phenanthren*. Phenanthren wird mit einer 67—80%<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei etwa 125—135° sulfoniert. (Russ. P. 34 550 vom 7/12. 1932, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

**E. I du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Earl Edson Beard**, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Herstellung von 1-Nitroanthrachinon-6-carbonsäure und ihren Halogeniden*. *Terephthaloyl-o-benzoesäure (I)* wird mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

behandelt, ein nitrierendes Mittel zugesetzt, gegebenenfalls verd., bis die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 86%ig ist, filtriert, der Rückstand zweckmäßig säurefrei gewaschen u. mit einem entsprechenden Mittel, wie PCl<sub>5</sub>, z. B. in o-Dichlorbenzol, behandelt. — 10 Teile I werden in 100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100%ig) gel. u. 2—3 Stdn. auf 150° gehalten. Nach Abkühlung auf 5—10° werden 12—14 einer Mischung aus 32% HNO<sub>3</sub> u. 68% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt u. nach 1 Stde. bei höchstens 35° in W. gegossen u. filtriert. Der mit 10 h. Eg. gewaschene Filtrierückstand besteht aus fast reiner 1-Nitroanthrachinon-6-carbonsäure (II). Je 1 Teil II u. PCl<sub>5</sub> werden mit 6—8 Solventnaphtha erhitzt, k. filtriert, mit Bzl. gewaschen u. getrocknet. Das Säurechlorid von II, hellgelbes Prod., hat den F. 196° u. ist in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe l. Mit PBr<sub>5</sub> entsteht das entsprechende Säurebromid. (A. P. 1 985 232 vom 21/4. 1933, ausg. 25/12. 1934.) DONAT.

N. N. Woroshtzow jun. und S. F. Mützenhändler, U. S. S. R., Darstellung von Thiophen. Chlorbenzol wird unter Druck bei 300—380° mit einer äquimolekularen Menge einer wss. Na<sub>2</sub>S-Lsg., gegebenenfalls unter Zusatz von Diphenylsulfid erhitzt. (Russ. P. 34 554 vom 23/4. 1933, ausg. 28/2. 1934.) RICHTER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Benzimidazolabkömmlinge. Man läßt auf unsulfonierte cycl. Amidine alkylierend oder aralkylierend wirkende Mittel einwirken. — Man behandelt z. B. n-Heptadecylbenzimidazol bei 110—120° mit CH<sub>2</sub>Cl oder Dimethylsulfat oder Äthylenoxyd oder α-Glycerinchlorhydrin oder Benzylchlorid. Auch die z. B. nach Schwz. P. 168 727; C. 1934. II. 3555 erhältlichen techn. Prodd. lassen sich so umsetzen. (E. P. 419 010 vom 27/4. 1933, ausg. 29/11. 1934. Schwz. P. 170 762 vom 9/6. 1933, ausg. 1/10. 1934.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Gemische von Benzimidazolderivaten. In gleicher Weise wie gemäß Hauptpat. kann man z. B. gehärteten Fischtran (VZ. 185—190, JZ. 10—15), Olivenöl (das vor der Rk. mit Al-Spänen im N<sub>2</sub>-Strom 1/2—2 Stdn. auf 200—220° erhitzt ist), Ricinusöl (das vor der Rk. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf 200—220° erhitzt ist), Leinöl (ebenso vorbehandelt) mit o-Phenylendiamin umsetzen. (Schwz. PP. 170 682, 170 683, 170 684, 170 685 vom 18/5. 1933, ausg. 1/10. 1934. Zuss. zu Schwz. P. 168 727; C. 1934. II. 3555.) ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Herbert August Lubs und John Elton Cole, Wilmington, Del., V. St. A., 1-Aminoarylthiazole. Man läßt auf Verbb. der Zus. R·NH·C(S)·NH<sub>2</sub>, worin R = arom. Rest, chlorierend wirkende Mittel wirken, bis die entstandenen Thiazole im Kern chloriert sind. — Man erhält z. B. aus unsymm. o-Tolylthioharnstoff in Nitrobenzol mit Cl<sub>2</sub> bei 8° das 1-Amino-3-methyl-5-chlorbenzothiazol, — aus Phenylthioharnstoff das 1-Amino-5-chlorbenzothiazol, F. 195 bis 196°, — aus Phenylthioharnstoff das 1-Amino-3,4,6-trichlor-5-äthoxybenzothiazol, F. 274 bis 276°, — aus p-Chlorphenylthioharnstoff das 1-(2',4'-Dichlorphenyl)-5-chlorbenzothiazol. Ebenso lassen sich umsetzen: unsymm. α-Naphthylthioharnstoff, Di-o-tolylthioharnstoff, Thiocarbamid, unsymm. β-Naphthylthioharnstoff. (A. PP. 1 984 885 vom 23/3. 1931, u. 1 984 886 vom 6/5. 1931, beide ausg. 18/12. 1934.) ALTPETER.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

L. Boardman, Farben des British Colour Council für 1935. Färbvorschriften für Farben auf Wolle-Baumwolle für Frühjahr u. Sommer 1935. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 72. 585—86. 635—36. 21/12. 1934.) SÜVERN.

A. Molnar, Licht-, wetter- und seewasserechte Färbungen auf Wolle. Vorschriften für das Färben loser Wolle, von Kammzug u. von Garnen u. die Verwendung der Indigsole. (Mschr. Text.-Ind. 49. 295—96. Dez. 1934.) SÜVERN.

Egon Suter, Färben grauer Töne auf Wolltüllware. Das Arbeiten mit sauren, Cr. u. substantiven Farbstoffen ist besprochen. (Text. Colorist 56. 803—04. 856. Dez. 1934.) SÜVERN.

G. Raeman, Löslich gemachte Küpenfarbstoffe für Wolle. Herstellung des Bades, Entwicklungsverfahren, Kombinationen mit Säure- und Chromfarbstoffen. Nach kurzer Besprechung der Indigoküpen wird das Arbeiten mit den verschiedenen Indigosolen behandelt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 72. 535—37. 593—95. 636—39. 21/12. 1934.) SÜVERN.

—, Die Hydrosulfitküpe in der Wollküpenfärberei. Einzelheiten über das Arbeiten mit der Hydrosulfit-Leim-Ammoniaksalzküpe, die besonders für das Wiederauffärben getragener verschossener Sachen wichtig ist. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. Nr. 3. 23—24. 20/1. 1935.) SÜVERN.

**H. A. Turner, G. M. Nabar und F. Scholefield**, *Der Einfluß reduzierter Küpenfarbstoffe auf die Oxydation der Cellulose mit Hypochlorit*. Die Beobachtung (vgl. SCHOLEFIELD u. TURNER, C. 1933. II. 1929), daß die Leukoformen von Küpenfarbstoffen auf Baumwolle die destruktive Wrkg. von oxydierenden Agenzien auf die Cellulose beschleunigen, wird unter Verwendung von Natriumhypochlorit als Oxydationsmittel an zahlreichen Baumwollfarbstoffen verifiziert u. genauer untersucht. Zu den untersuchten Farbstoffen gehörten sowohl solche, die im Licht Faserschädigung bewirken, wie solche, die im Licht keine Schwächung der Faser hervorbringen. Der Abbaueffekt wurde gemessen durch Best. der Reißfestigkeit der Faser u. der Fluidität in Kupferoxydammoniaklsg. Red., Waschen u. Hypochloritbehandlung (ca. 10 Min.) der gefärbten Stränge wurde in einer Dunkelkammer ausgeführt. — Die Oxydationswrkg. einer verd. Hypochloritlsg. auf Cellulose war stets, aber bei verschiedenen Farbstoffen in verschiedenem Maße, größer, wenn der Farbstoff in reduzierter, als wenn er in nichtreduzierter Form vorhanden war u. erfolgt in wenigen Sek., während das Zustandekommen desselben Effektes auf ungefärbter Baumwolle Stdn. erfordert. Bei annähernd der gleichen [H], bei welcher eine Na-Hypochloritlsg. das höchste Oxydationspotential besitzt, zeigt sie auch die intensivste Einw. auf das gefärbte Material. Die aktivierende Wrkg. des reduzierten Farbstoffes scheint innerhalb eines gewissen Bereiches proportional zu sein seiner Konz. auf der Faser. — Erörterung der techn. Bedeutung der Rk. (J. Soc. Dyers Colourists 51. 5—21. Jan. 1935.) MAURACH.

**H. A. Turner, G. M. Nabar und F. Scholefield**, *Oxydationsmittel und mit Küpenfarbstoffen gefärbte Baumwolle*. Gekürzte Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Nature, London 135. 68. 12/1. 1935.) MAURACH.

**Samuel Lenher und J. Edward Smith**, *Das Färben von Baumwolle. Substantive Farbstoffe und Salzempfindlichkeit*. Vf. untersucht die Bedeutung der Teilchengröße verschiedener substantiver Farbstoffe u. ihrer Salzempfindlichkeit, d. h. ihrer Neigung, in Ggw. neutraler Salze Aggregate zu bilden, für den Färbvorgang. — Verwendet wurden die ungereinigten Handelsfarbstoffe. Die Teilchengröße wurde aus Diffusionsmessungen nach der Methode von FÜRTH u. ULLMANN u. aus Sedimentationsbest. berechnet. Die im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen zeigten Kugelform. Die Färb- u. Waschvers. zur Best. des Aufziehvermögens u. der Waschechtheit fanden unter genau definierten Bedingungen statt. — Es gibt bei einer bestimmten Temp. eine für die Absorption durch Baumwolle optimale Größenordnung der Farbstoffpartikel (bei 25° 17—20 Å-E.), die ungefähr der Porenweite der Faser entspricht. Mit steigender Temp. wächst die absorbierte Menge Farbstoff vermutlich infolge Aufspaltung der wegen ihrer Größe nicht absorbierbaren Micellen in kleinere Teilchen. Ggw. von Elektrolyten ist wesentlich für die Absorption. Verschiedene Farbstoffe mit annähernd gleicher Partikelgröße brauchen nicht das gleiche Aufziehvermögen zu besitzen. — Die Reversibilität des Färbeprozesses hängt ab von der Teilchengröße, wird also durch Salzzusatz gehemmt u. durch steigende Temp. begünstigt. Die Salzempfindlichkeit eines Farbstoffes bietet eine Handhabe zur Beurteilung der Affinität desselben zur Cellulose. Salzempfindlichkeit u. Substantivität sind an das Vorhandensein derselben Gruppen im Farbstoffmolekül gebunden. (Ind. Engng. Chem. 27. 20—25. Jan. 1935.) MAURACH.

**J. S. Brown**, *Küpenfarbstoffe und Baumwollschwächung*. Auszug aus der C. 1933. II. 1929 ref. Arbeit von SCHOLEFIELD u. TURNER. (Text. Colorist 56. 812. Dez. 1934.) SÜVERN.

**Georg Rudolph**, *Indigosolfarbstoffe für die Baumwollfärberei*. Färben u. Entwickeln der Indigosole; Vorzüge dieser Farbstoffklasse. Aufzählung der Indigosole mit Angabe ihrer Nuance im unentwickelten Zustande. (Z. ges. Textilind. 38. 16—17. 2/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**Siegfried Kosche**, *Zweifarbeneffekte auf Baumwollstoffen*. Genaue Vorschrift für das Färben u. die Buntbleiche. (Z. ges. Textilind. 38. 58—59. 23/1. 1935. La Paz, Bolivia.) SÜVERN.

**S. M. Neale und A. M. Patel**, *Die Absorption von Farbstoffen durch Cellulose*. Teil V. *Die Wirkung verschiedener Elektrolyte auf die Absorption*. (IV. vgl. C. 1934. II. 135; vgl. auch C. 1934. II. 3844.) Färbverss. mit Benzopurpurin 4B u. Chlorazolhimmelblau FF, die durch Fällen mit Na-Acetat aus wss. Lsg. u. Umkrystallisieren aus 50%ig. A. gereinigt waren, auf Cellulosefolien in kochenden Bädern mit verschiedenen Elektrolyten werden beschrieben. Die Absorption ist zuerst am schnellsten u. wird dann langsamer, wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die dazu nötige

Zeit nimmt langsam mit wachsender Konz. des zugesetzten Elektrolyten ab, erreicht ein Minimum u. nimmt dann wieder zu mit Zusatz größerer Salzmengen. Ist die Elektrolytkonz. niedrig, so wächst die Absorption mit zunehmender Valenz des Kations. Die Wrkg. der verschiedenen Elektrolyten auf die Farbstoffabsorption ist analog ihrem Verh. bei der Destabilisierung von Koll. (Trans. Faraday Soc. 30. 905—14. Okt. 1934. Manchester.)

SÜVERN.

**John Boulton und Barbara Reading**, *Einteilung der substantiven Farbstoffe nach ihrer Egalisierungsfähigkeit beim Färben von Viscose*. Affinitätsunterschiede beruhen auf verschiedener Absorptionsgeschwindigkeit des Farbstoffes durch die Faser. Eine gleichmäßige Anfärbung tritt erst ein, wenn das Gleichgewicht zwischen Faser u. Flotte erreicht ist. Je weniger Zeit hierzu erforderlich ist, desto besser ist die Egalisierungsfähigkeit eines Farbstoffes. — Vff. bestimmen in Färbervers. mit verschiedenen Konz. an reinem Benzopurpurin 4 B u. Himmelblau FF. die zur Erreichung eines bestimmten Gleichgewichtes (ausgedrückt in % der Flottenschöpfung) erforderlichen Zeiten mit möglicher Genauigkeit. Aus den asymptot. Zeit-Konz.-Kurven wird die Hälfte der zur völligen Einstellung des Gleichgewichtes benötigten Zeit ermittelt. Diese Halbfärbungszeiten dienen nun als Maß für die Egalisierungsfähigkeit. Es zeigte sich, daß innerhalb gewisser Konz.-Grenzen von Farbstoff u. Salz die Halbfärbungszeiten für bestimmte Gleichgewichtslagen zwischen Faser u. Flotte annähernd konstant sind. Die Halbfärbungszeiten wurden sodann nach einem dem üblichen Färbeprozess angeglichenen Verf. für zahlreiche Handelsfarbstoffe bestimmt u. diese nach steigenden Zeiten u. somit abnehmender Egalisierungsfähigkeit angeordnet, wobei zwischen den Endgliedern der Reihe Unterschiede um mehr als 2200 Einheiten zutage traten. — Arbeitsvorschrift zur Best. der Halbfärbungszeit. (J. Soc. Dyers Colourists 50. 381—89. Dez. 1934.)

MAURACH.

**J. Rolland**, *Einfluß der Bleich- und Färbebedingungen auf die Lichtechtheit von Albènefärbungen*. Beim Färben von Albène (Celluloseacetatmattseide) in Beige- u. Grautönen für Lacostehemden ist Bleichen vor dem Färben angezeigt. Dabei ist wesentlich, daß jede Spur SO<sub>2</sub>, die z. B. bei der KMnO<sub>4</sub>-Bleiche zur Entfernung von MnO<sub>2</sub> verwendet worden ist, entfernt wird. Besonders ist C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> zur Entfernung des MnO<sub>2</sub> geeignet. Arbeitsvorschrift. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 927—29. Dez. 1934.)

SÜVERN.

**Conmar Robinson**, *Über die Natur wässriger Farbstofflösungen*. Verwendet werden die sorgfältigst gereinigten Farbstoffe: Benzopurpurin 4 B, Metabenzopurpurin (aus m-Tolidin hergestellt), Bordeaux extra, Congorot, Methylenblau. Die Lsgg. waren opt. leer u. in ihren Eigg. reproduzierbar. Durch Messung des osmot. Druckes in Ggw. eines Überschusses an NaCl wurde gefunden, daß eine 1/2%ig. Lsg. von Metabenzopurpurin Ionenaggregate von mindestens 10 Anionen enthält. Das Ergebnis wurde bestätigt durch Messung des Diffusionskoeff. (gleichfalls in Ggw. von überschüssigem NaCl); während bei Bordeaux extra in weniger als 0,5%ig. Lsg. nur eine geringe Aggregation bemerkbar ist. Denselben Befund ergab die Best. der Ionenbeweglichkeit. Da die Best. ohne Zusatz fremder Elektrolyten ausgeführt wurde, konnte sie auf das leicht koagulierende Benzopurpurin 4 B ausgedehnt werden u. zeigte, daß dieses verhältnismäßig am stärksten aggregiert ist. Die Partikel des Metabenzopurpurins enthalten in 0,5%ig. Lsg. ca. 25% Na-Ionen, die Micellen des Bordeaux extra enthalten weniger Na-Ionen. Auch bei Methylenblau deutet die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve auf Micellenbildg. — Aus den Eigg. der Lsgg. von Benzopurpurin 4 B u. Metabenzopurpurin wird geschlossen, daß jenes größere u. mit steigender Verd. weniger leicht dissoziierende Partikel bildet als dieses. — Zwischen den Ergebnissen der osmot. u. Diffusionsmessungen u. den Beweglichkeitsbest. bestehen noch ungeklärte Unstimmigkeiten. — Allgemein nimmt Vf. an, daß für einen Farbstoff ein Hauptmicellentypus kennzeichnend ist, mit dem event. andere Micellenformen im Gleichgewicht stehen. Die eine Micelle aufbauenden Ionen besitzen eine bestimmte Orientierung, die für Form u. Eigg. der Micelle konstitutiv ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Micellen von Benzopurpurin 4 B langgestreckt, die von Metabenzopurpurin kugelförmig sind. (Trans. Faraday Soc. 31. 245—53. Jan. 1935.)

MAURACH.

**E. Valkó**, *Diffusionsmessungen an Farbstoffen*. Der Diffusionskoeffizient eines Farbstoffes, gemessen unter genau definierten Bedingungen, ist die zuverlässigste Grundlage zur Best. der Teilchengröße. Mit Hilfe der Methode der porösen Platten (C. 1931. I. 2181), die so ausgestaltet wurde, daß die Vers. unter Luftabschluß oder in beliebiger Gasatmosphäre ausgeführt werden konnten, wurde die Diffusion von

*Orange II*, *Azogrenadin S*, *Benzopurpurin 4 B*, *Congorot* u. *Chicagoblau 6 B* sowohl in reinem W., als auch in überschüssiges NaCl enthaltenden Lsgg. gemessen. Die Berücksichtigung der elektr. Kräfte führt zur Folgerung, daß nur die in Ggw. eines Salzüberschusses gemessenen Werte zur Berechnung der Teilchengröße dienen können. Während die Ionen von *Orange II* u. *Azogrenadin S* prakt. nicht assoziiert sind, bilden die anderen untersuchten Farbstoffe in Lsg. Ionenmicellen. Die Aggregation nimmt mit steigender Salzkonz. zu. Vf. vermutet, daß zwischen der Teilchengröße u. der Affinität eines Farbstoffes kein unmittelbarer causaler Zusammenhang besteht, sondern die beobachtete gleichsinnige Beeinflussung der beiden Egg. durch Salzzusatz auf eine gemeinsame Ursache (Aussalzung) zurückzuführen ist. — Eine Diskrepanz zwischen den Werten des experimentell bestimmten u. des aus der Ionenbeweglichkeit berechneten Diffusionskoeff. wird in Parallele gesetzt zu einer ähnlichen Anomalie beim Eieralbumin u. führt zu der Annahme, daß kolloide Ionen gegenüber elektr. Kräften einen größeren Reibungswiderstand zeigen, als gegenüber osmot. Kräften. — In der Diskussion teilt Vf. Messungen der Teilchengröße von Indanthrenbrillantgrün als Leukosalz u. die starke Erhöhung der Aggregation dieses Farbstoffes durch Zusatz des Egalisiermittels Peregol O mit. (Trans. Faraday Soc. 31. 230—45. Jan. 1935.) MAUR.

—, *Neue Farbstoffe und Chemikalien*. Ein neuer Acetatsidefarbstoff der J. R. GEIGY A.-G. ist *Setacyldirektrubin B konz. Pulver*, die damit erzielten bläulich-roten Töne sind sehr gut kalander-, W.- u. licht- u. gut wasch-, säure-, reib- u. schweißecht u. genügend bis gut überfärberecht. Der Farbstoff ist sehr gut l., eignet sich für helle Töne u. die Apparatfärberei u. läßt sich in 3%<sub>0</sub>ig. Färbung vollkommen weiß ätzen. Gut deckende Granattöne liefert *Eriochromgranat L* der Firma, auf Rohwolle, Kammgut u. Stück kann es nach dem Nachchromier- oder auf Cr-Beize gefärbt werden. — Zwei neue Fastusolfarbstoffe der GENERAL DYESTUFF CORPORATION (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.) sind *Fastusolblau LFFGL* u. *-orange L 3 RA*; sie färben pflanzliche Fasern, Kunstseide u. Seide u. zeigen gute Echtheiten. (Text. Colorist 57. 59. Jan. 1935.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Für die Strangfärberei erschwerter Seide bewährte Farbstoffe aller Töne u. Echtheitseigg. zeigt die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. in einer Musterkarte. (Appretur-Ztg. 26. 190—91. 15/12. 1934.) SÜVERN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Henry Alfred Piggott**, Blackley, England, *Herstellung von Sulfonsäuren quartärer Ammoniumverbindungen*. Man erhitzt *Cetylbromid* mit einer methylalkoh. Lsg. von *Dimethylamin* im Autoklaven 14 Stdn. auf 120°. Das entstandene *Dimethylhexadecylamin* (Kp.<sub>15</sub> 202—205°) wird mit *Benzylchlorid* (I) 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann löst man das erhaltene *Benzyl-dimethylhexadecylammoniumchlorid* in Tetrachloräthan u. sulfoniert durch allmähliche Zugabe von *SO<sub>2</sub>HCl*, wobei die Temp. 30° nicht übersteigen soll. Nach dem Aufarbeiten erhält man eine Gallerte, die in W., verd. Säuren u. verd. Alkalien ll. ist. Durch Behandeln von *Diäthylamin* mit I u. Alkylierung mit *Cetyl-p-toluolsulfonat* entsteht das *Benzyl-diäthylhexadecylammonium-p-toluolsulfonat*, das bei der Sulfonierung ein ähnliches Prod. liefert. Die Verbb. dienen als *Textilhilfsmittel*. (E. P. 419 942 vom 15/5. 1933, ausg. 20/12. 1934.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Textilhilfsmittel*. Man läßt auf Aminosäuregemische mit Peptidbindungen, z. B. Eiweißabbauprodukt, gegebenenfalls nach vorheriger Oxyalkylierung, acylierend wirkende Mittel wirken. Z. B. wird *Alanylglycylglycin* in 10%<sub>0</sub>ig. NaOH mit *Laurinsäurechlorid* behandelt. Ähnlich lassen sich aus *Lederabfall* durch Druckerhitzung mit *Ca(OH)<sub>2</sub>* erhaltene Prodd., *Chromlederabbauprodukt* usw. mit z. B. *Cocofettsäure*-, *Harzsäure*-, *Naphthensäure*-, *Ölsäurechlorid* umsetzen. (F. P. 770 636 vom 24/3. 1934, ausg. 17/9. 1934. D. Priorr. 24/3. u. 2/9. 1933 u. 18/1. 1934.) ALTPETER.

**Eli Lurie**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Netzmitteln* durch Kondensation von *Naphthalin* (I) mit einem *Alkyl-* oder *Arylchlorid* in Ggw. von *AlCl<sub>3</sub>* u. durch anschließende Sulfonierung des Kondensationsprod. — 64 g I werden mit 107 ccm *tert. Butylchlorid* in Ggw. von 0,5 g *AlCl<sub>3</sub>* kondensiert. 5 g des Kondensationsprod. werden mit 5 ccm *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (98%<sub>0</sub>ig) 1 Stde. bei 100° u. anschließend 1 Stde. bei 130° sulfoniert. Nach dem Abkühlen wird das dunkle Sulfonierungsgemisch in 40 ccm W. gegossen u. mit NaOH neutralisiert. Die Lsg. wird zur Trockne gebracht, wobei ein dunkelgraues Prod. erhalten wird, das starke Netzwrkg. besitzt. In weiteren Beispielen wird I mit *tert. Amylchlorid* kondensiert u. mit *Oleum* sulfoniert. Zur Kondensation

werden insbesondere Alkylchloride mit 4—16 C-Atomen benutzt. (A. P. 1 980 543 vom 13/6. 1931, ausg. 13/11. 1934.) M. F. MÜLLER.

**John W. Orelup**, Summit, N. J., V. St. A., *Herstellung von Netz-, Dispergier- und Emulgiermitteln* durch Kondensation von *Fettsäuren* mit 12—14 C-Atomen mit *Monoäthanolamin* (I) u. durch anschließende *Sulfonierung*. — 210 (Pfund) *Cocosfett-säuren* u. 67 I werden einige Stdn. erhitzt. Anschließend wird das W. u. das überschüssige I abdest. Beim Abkühlen bleibt eine schwach gelbe wachsähnliche M. zurück. Davon werden 100 unter Rühren bei 30—35° in 100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Monohydrat eingetragen. Das in W. l. Sulfonierungsprod. wird mit 75 Eis gemischt u. unter Kühlung mit 50%ig. NaOH neutralisiert. (A. P. 1 981 792 vom 17/6. 1933, ausg. 20/11. 1934.) F. M. MÜ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Lucas P. Kyrides**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Rhodaminfarbstoffen*. Mono-sek.-alkylarylamine, wie Isopropylanilin, -o-toluidin, sek.-Butylanilin, Isopropylamino-o-äthylbenzol usw., sulfoniert man mit Oleum, verschmilzt das erhaltene Gemisch von Sulfonsäuren mit Atzalkalien, kondensiert das erhaltene m-Mono-sek.-alkylaminophenol mit *Phthalsäureanhydrid* (I), hydrolysiert das Prod., führt die erhaltene Verb. durch Verestern in den Rhodaminfarbstoff über; die neuen Farbstoffe färben blautrichiger u. lebhafter als die bekannten Rhodaminfarbstoffe. *Monoisopropyl-o-toluidin* (darstellbar aus o-Toluidin u. Isopropylhalid, Kp. 215—220°) trägt man in 26%ig. Oleum bei Temp. nicht über 30° ein, man erwärmt auf 75°, gibt 60%ig. Oleum zu, gießt auf Eis u. läßt kristallisieren; man erhält eine vorwiegend aus *3-Isopropylamino-4-methylbenzolsulfonsäure* u. *4-Isopropylamino-3-methylbenzolsulfonsäure* bestehende Mischung, die unmittelbar mit Alkali verschmolzen werden kann. Man kann die Mischung auch trocknen u. die einzelnen Bestandteile durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen. Die Isopropylaminobenzolsulfonsäure verwendet man allein zur Farbstoffherst. — Isopropylchlorid gibt man zu einer Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. dem Na-Salz der Metanilsäure u. Isopropylalkohol u. erhitzt im geschlossenen Gefäß auf 130—150°, nach 24 Stdn. verdampft man zur Trockne u. verschm. das Na-Salz der *Monoisopropylmetanilsäure* zu dem entsprechenden Phenol. Das *Isopropylaminokresol* erhitzt man unter Ausschluß von Luft mit I auf 180—190°; nach 3 Stdn. läßt man abkühlen, pulverisiert u. behandelt unter Erwärmen mit verd. Alkali, filtriert, wäscht u. trocknet. Die erhaltene Rhodaminbase erhitzt man mit CH<sub>3</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach Beendigung der Veresterung gießt man in k. W. u. salzt aus, gießt ab u. wäscht mit 10%ig. NaCl-Lsg., man erhitzt den Farbstoff mit W., filtriert, versetzt das Filtrat mit HCl, trennt den ausgeschiedenen Farbstoff, *Methylester* des *Diisopropylrhodamins*, ab; er färbt blauer u. lebhafter als Rhodamin 6 G. (A. P. 1 981 515 vom 1/12. 1928, ausg. 20/11. 1934.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Lucas P. Kyrides**, Buffalo, N. Y., *Herstellung von Rhodaminfarbstoffen*. Als Ausgangsstoff benutzt man Mono-sek.-butylaminoaryphenole. — *o-Toluidin* erhitzt man 24 Stdn. mit sek.-*Butylbromid* unter Rückfluß, macht alkal., trennt die abgeschiedene ölige Schicht ab, wäscht mit W. u. fraktioniert. Der zwischen 230—240° übergehende Teil besteht aus rohem *o-Mono-sek.-butylaminotoluol*, das durch wiederholte Fraktionierung gereinigt werden kann, das reine Prod. hat Kp. 235°. Das aus Anilin erhaltene sek.-*Butylanilin* hat Kp. 228—230°. Das rohe o-Mono-sek.-butylaminotoluol trägt man in Monohydrat bei Temp. unter 50° ein, kühlt auf 0°, gibt 65%ig. Oleum zu, nach Beendigung der Sulfonierung gießt man auf Eiswasser, läßt kristallisieren, filtriert u. wäscht säurefrei, man erhält eine Mischung, die vorwiegend aus *3-sek.-Butylamino-4-methylbenzolsulfonsäure* u. *4-sek.-Butylamino-3-methylbenzolsulfonsäure* besteht. Das Gemisch kann erforderlichenfalls durch fraktionierte Kristallisation getrennt u. die *3-Butylaminobenzolsulfonsäure* allein verarbeitet werden. Durch Verschmelzen des Gemisches der Sulfonsäuren mit KOH erhält man *Mono-sek.-butylaminokresol*, dickes Öl, Kp.<sub>30</sub> 180 bis 189°, das durch fraktionierte Dest. gereinigte Prod. hat Kp.<sub>30</sub> 180—182°. Das erhaltene *3-Mono-sek.-butylamino-4-methylphenol* erhitzt man mit Phthalsäureanhydrid auf 180—190°, läßt nach 3 Stdn. erkalten, pulverisiert, erwärmt mit verd. Alkali, filtriert die Rhodaminbase u. erwärmt sie mit CH<sub>3</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückfluß. Man erhält den *Methylester* des *Di-sek.-butylrhodamins*, es färbt tannierte Baumwolle blauer u. lebhafter als Rhodamin 6 G. (A. P. 1 981 516 vom 1/12. 1928, ausg. 20/11. 1934.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Ralph B. Payne**, Elma, und **Carl Friedrich Conrad**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Farb-*

stoffen aus Pyrazolonen. Man läßt auf Farbstoffe mit sauren Gruppen, wie SO<sub>2</sub>H, in Ggw. einer Säure oder Alkalis in W. Pyrazolone einwirken. Die in W. unl. Farbstoffe dienen als Pigmente oder Lacke, die in A., Äthylacetat, Amylacetat, Aceton usw. l. Farbstoffe dienen zum Färben von Lacken, Kunststoffen usw. Zu einer sd. Lsg. des Na-Salzes des 4-Benzolazo-1-(2'-chlor-5'-sulphophenyl)-3-methyl-5-oxypyrazols gibt man eine wss. Lsg. von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. HCl, nach Beendigung der Farbstoffbildg. filtriert man, wäscht u. trocknet, der Farbstoff ist l. in A., Aceton, Amylacetat u. Äthylacetat. In ähnlicher Weise behandelt man andere saure Farbstoffe. (A. P. 1 983 045 vom 26/5. 1930, ausg. 4/12. 1934.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Raymond W. Hess, Buffalo, N. Y., V. St. A., Herstellung von Schwefelfarbstoffen. Man erhitzt Indophenole mit solchen Mengen Alkalipentasulfid, daß nach Beendigung der Schwefelung das nicht verbrauchte Alkalisulfid als Tetrasulfid vorliegt. Man erhält

Farbstoffe mit vermindertem S-Geh. u. in erhöhter Ausbeute. Man erhitzt das nebenst. Indophenol mit einer 90—95° w. Lsg. von etwa 3,5 Moll. Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, man erhitzt auf 100—110° u. dann 12 Stdn. auf 115°, bis kein Indophenol mehr nachweisbar ist. Man verd. mit W. u. gibt unter Einleiten von Luft allmählich NaOH zu; der gefällte Farbstoff färbt Baumwolle aus dem Na<sub>2</sub>S-Bade blau. (A. P. 1 978 083 vom 30/10. 1929, ausg. 23/10. 1934.) FRANZ.

I. L. Chmelnitzkaja, B. E. Bonwetsch und W. A. Werchowskaja, U. S. S. R., Wiedergewinnung von Schwefelfarbstoffen. Weiterbildg. des Verf. nach Russ. P. 13 035, darin bestehend, daß die Lsgg. der Schwefelfarbstoffe zunächst mit Na<sub>2</sub>S u. dann erst mit Disulfiten behandelt werden. (Russ. P. 34 665 vom 30/1. 1932, ausg. 28/2. 1934. Zus. zu Russ. P. 13 035; C. 1931. I. 3615.) RICHTER.

J. Martinet, Matières colorantes. Les indigoïdes. Rédigé avec la collaboration de Stolz-Roux. Paris: J.-B. Baillière et fils 1934. (486 S.) 8°. 120 fr.

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Mario Schivazappa, Untersuchungen über das Trocknen der fetten Öle. Der Verlauf der mit der Filmbildg. einhergehenden Autoxydationsrk. wird mittels Best. der O<sub>2</sub>-Aufnahme verfolgt. (An. Soc. cient. Santa Fe 5. 61—65.) WILLSTÄDT.

S. Marks und P. J. Gay, Trocknende Öle, Trockenstoffe, Öl- und Celluloseesterlacke. Literaturzusammenstellung über die Fortschritte 1932/1933. (Rep. Progress appl. Chem. 18. 437—46. 1933. Sep.) WILBORN.

C. D. Ryder, Industrielle chemische Lösungsmittel. Fortschritte in ihrer Herstellung; ihre Bedeutung für die Produktion der Celluloselacke. (Ind. Austral. Min. Standard 89. 277—78. 294. 331—32. 1934.) PANGRITZ.

L. Kern, Über Mattierungen und Polituren. Als Ölzusatz für Mattierungen kann statt Leinöl die halbe Menge Knochenöl verwendet werden. Rezeptmäßige Angaben. (Farbe u. Lack 1934. 621. 27/12.) SCHEIFELE.

A. Herrmann, Wetterschutz von Holz und Sperrholz. Ergebnisse eines einjährigen Bewitterungsverf. der Forschungs- u. Beratungsstelle für Sperrholz mit Schutzanstrichen auf Sperrholzplatten aus Birke, Kiefer u. Gabun. Gut geeignet sind danach insbesondere Bootslacke. Der Schutzanstrich muß der Holzart angepaßt werden. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 2. 249—53. Nov. 1934.) SCHEIFELE.

N. J. L. Megson und E. L. Holmes, Harze und Lösungsmittel. Literaturzusammenstellung über die Fortschritte 1932/1933. (Rep. Progress appl. Chem. 18. 422—37. 1933. Sep.) WILBORN.

J. Bojanowski, Br. Giziński und T. Rabek, Über Cumaronharz und dessen Anwendung. Verss. zur Gewinnung von hellfarbigem Cumaronharz aus der zwischen 155—200° sd. arom. Neutralölfraction in Kokereien. Bei der Verfärbung des Harzes spielt eine wesentliche Rolle die Dauer u. Temp. der Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die ungesätt., in der Ölfraction enthaltenen Verb., aus denen das Harz durch Polymerisation gebildet wird. Die Polymerisation zum Cumaronharz ist eine stark exotherme Rk., u. ohne Ableitung der Wärme steigt die Temp. recht hoch, so daß bei der Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teilweise Sulfonierung des Harzes stattfindet. Wird die Rk. bei Temp. bis 10° durchgeführt, so dunkelt das Harz bei der Dest. nicht nach. Um die Bldg. von Sulfoverb. auszuschließen, wurde versucht, der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antikatalyt. wirkende Stoffe zuzusetzen.

Als bestes Polymerisationsmittel hat sich ein Gemisch von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure erwiesen; dieses Gemisch liefert selbst bei höheren Temp. ein beinahe farbloses Harz. Ähnlich verhalten sich Gemische von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit ClCH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, die Sulfate der Pyridinbasen; etwas weniger wirksam ist (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dgl. (Przemysl Chem. 18. 321—25. 1934.)  
SCHÖNFELD.

**Fritz Ohl**, *Konstruktions- und Baumaterial aus Kunstharzpreßmassen*. Vf. empfiehlt die Herst. von Preßartikeln mit Drahtgewebeeinlagen. (Plast. Massen Wiss. Techn. 4. 281—83. 312—15. 1934.)  
W. WOLFF.

**K. Brandenburger**, *Kunstharzpreßmassen und ihre Reaktionsgeschwindigkeit*. Einfluß von Katalysatormenge u. -art, sowie der Rk.-Führung auf die bei der Kondensation von Phenolen bzw. Harnstoff mit Formaldehyd entstehenden Prodd. Bedeutung der Erwärmungsperiode für die Brennzeit beim Formungsvorgang. Erörterung verschiedener preßtechn. Verff. zur Verkürzung der Preßdauer. (Kunststoffe 25. 8—11. 29—31. 1935.)  
W. WOLFF.

**Walter Meyer**, *Gesundheitsschädigungen durch Kunstharze?* (Vgl. C. 1934. II. 146.) Vf. hält die Verwendung von Geräten aus Kunstharzen für nicht unbedenklich. (Pharmaz. Ztg. 79. 1148—51. 14/11. 1934.)  
W. WOLFF.

**L. Lowen und H. K. Benson**, *Die Herstellung plastischer Massen aus Holzschliff*. Zur Ausnutzung der *Pentosane* des Holzes bei der Herst. plast. Massen wird Holzschliff mit ungefähr dem gleichen Gewicht *Phenol* oder *Kresol* unter Zusatz von HCl als Katalysator 6 Stdn. auf 70° erhitzt u. das entstehende Prod. nach vorheriger Mahlung verpreßt. Die elektr. Eigg. der Preßlinge entsprechen den handelsüblichen Erzeugnissen. (Ind. Engng. Chem. 26. 1273. Dez. 1934. Seattle, V. St. A., Univ.)  
W. WOLFF.

—, *Ein neues plastisches Holz: Ballit*. Eigg. u. Verwendung dieses von der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. hergestellten u. von der BERLINER HOLZBEDARFS G. m. b. H. vertriebenen Prod. (Kunststoffe 25. 13—14. Jan. 1935.)  
W. WOLFF.

—, *Die Plastizität von Preßmassen*. Beschreibung der Fließprobe der BRITISH PLASTICS FEDERATION. (Brit. Plastics moulded Products Trader 6. Nr. 62. 54—56. 1934.)  
SCHEIFELE.

**Wilfred Thomas George Hobbs und Harry Goodman**, London, England, *Herstellung von Schablonen*. Ein Gewebestück (Deckfolie) aus Organdy oder Seide wird mit einer M. aus 2 (Teilen) Harz, 4 A., 4 Schellack, 6 Methylalkohol, 1 Leinöl u. 1/2 Amylacetat überzogen. Dann werden die Muster eingeschnitten u. die so behandelte Deckfolie wird auf ein anderes, in einem Rahmen befindliches gleichartiges Gewebe unter Anwendung von Hitze aufgepreßt. Anschließend wird die Deckfolie entfernt. (E. P. 416 951 vom 24/8. 1933, ausg. 25/10. 1934.)  
BRAUNS.

**Tillets Ltd., Apsley House, und George Hadlow Tillet**, London, England, *Herstellung von Seidenschablonen*. Ein eingespanntes Seidengewebe wird auf der einen Seite mit einem wasserlöslichen Überzug versehen u. dann wird auf die andere Seite mit einer Wasserfarbe, der Fett (Butter) oder Glycerin zugesetzt ist, das Muster aufgetragen, sowie schließlich die ganze Seite mit einer Celluloselackfarbe überzogen. Beim Abwaschen werden die gemusterten Stellen von jeglicher Überzugsmasse befreit u. die Schablone ist fertig. Zus. der Fettfarbe: 15% Butter u. 85% Wasserfarbe bzw. 10% Glycerin u. 90% Wasserfarbe. (E. P. 418 719 vom 8/2. 1934, ausg. 29/11. 1934.)  
BRAUNS.

**Kaumagraph Co.**, übert. von: **W. S. Lawrence**, New York, N. Y., V. St. A., *Plattmuster*. Die abplättbare Druckfarbe besteht zum größeren Teil aus einem Phenolformaldehydkunstharz, das in Ggw. eines Harzes kondensiert wurde, zum kleineren Teil aus Wachs u. geblasenem Öl, z. B. Rüböl. (A. P. 1 977 680 vom 19/4. 1929, ausg. 23/10. 1934.)  
KITTLER.

**Palm Bros. Decalomania Co.**, übert. von: **William Hepp**, Cincinnati, O., V. St. A., *Abziehbild*, bestehend aus Papier o. dgl. als vorübergehendem Träger, einer in W. l. Klebschicht, einer durchsichtigen Lackschicht, z. B. auf Basis von Nitrocellulose, mustergemäß aufgedruckten Buchstaben o. dgl., einer undurchsichtigen Lackschicht, die auch nur mustergemäß die Buchstaben usw. abdecken kann, einer nochmaligen Lackschicht u. einer Klebschicht zum Aufkleben des Bildes auf die zu schmückende Unterlage. Das Abziehbild kann auch auf der durchsichtigen Lackschicht einen mustergemäßen Lackdruck, einen entsprechenden Bronze- o. dgl. Druck, eine durchsichtige Lackschicht, einen den ersten Druck ergänzenden farbigen Druck u. dann die undurch-

sichtige Lackschicht usw. wie oben besitzen. (A. P. 1 968 394 vom 17/8. 1931, ausg. 31/7. 1934.) SARRE.

**Thomas S. Reese**, Cleveland, O., *Abziehverfahren*. Die zu verzierende Unterlage aus Pappe, Sperrholz, Holz usw. erhält einen Grundauftrag aus einem Öl oder Öl-Kunstharzlack, der beispielsweise folgende Zus. hat: 1 (Pfund) Kreide, 1 Lithopone, 1 Quarzmehl, 1½ Nitrocellulose R·S·1½), ¾ Ricinusöl, 1½ (pints) Äthylacetat, 1 Butylacetat, ½ Butanol u. 3 Toluol. — Der Auftrag wird kurz getrocknet u. event. mehrmals wiederholt. Dann wird die Oberfläche mit einem Erweichungsmittel, bestehend aus einem Gemisch von W. u. einem Lösungsm., wie Diacetonalkohol, Äthylacetat, Äthylen-glykolmonomethyläther u. a. bestrichen u. das Abziehbild aufgepreßt, sowie längere Zeit erhitzt. Nach Übertragung des Bildes wird der Papierträger abgewaschen. (A. P. 1 932 927 vom 4/1. 1933, ausg. 4/12. 1934.) BRAUNS.

**Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Chemische Fabriken**, Deutschland, *Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen*. Malein- oder Fumarsäure, z. B. 0,8 Grammoll, wird zuerst mit etwas Glykol oder einem seiner Homologen, z. B. 0,2 Grammoll, bei ca. 150° kondensiert, worauf man mit Kolophonium oder einem Kolophoniumester bei Temp. von 110—210° weiterkondensiert. Das entstandene saure Harz wird dann noch einer restlichen Kondensation mit einem mehrwertigen Alkohol, z. B. Glycerin, in Ggw. eines trocknenden Öls oder einer, einem trocknenden Öl zugrundeliegenden Fettsäure bei ca. 250° unterworfen. Die Prodd., die in KW-stoffen l. sind, werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Trockenstoffen, als Lacke verwendet. — Z. B. werden 90 Maleinsäure mit 27 Diäthylenglykol unter Rühren 2 Stdn. auf ca. 150° erhitzt, worauf, zweckmäßig in N<sub>2</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, mit 150 Kolophonium langsam während 1 Stde. auf 200° erhitzt wird. Man hält dann diese Temp. ca. 2 Stdn. Darauf werden 225 Leinölfettsäure u. 72 Glycerin zugesetzt, wobei die Temp. auf ca. 170° fällt. Letztere wird darauf innerhalb von 1 Stde. auf ca. 250° gebracht u. dann noch ca. 2½ Stdn. aufrechterhalten. Der entstandene braune Sirup mit einer SZ. 9—10 ist ll. in Toluol oder Lackbenzin. Mit einem geringen Sikkativ-zusatz gibt er bei der Trocknung, die zweckmäßig in der Wärme erfolgt, einen festhaftenden, gleichmäßigen Film. (F. P. 770 203 vom 15/3. 1934, ausg. 11/9. 1934. A. Prior. 23/3. 1933.) EBEN.

**Ellis Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Streichbarer Nitrocellulose-Harzlack*, enthält Diacetonalkohol (I), sowie einen gecrackten KW-stoff (II) von bestimmtem Kp. u. einen sekundären Alkohol. Beispiel: 40 (Teile) I werden mit 30 II (Kp. 70—130°) u. 30 sekundärem Butylalkohol gemischt u. darin werden 12 Nitrocellulose (½ Sekunde Viscosität), sowie 12 Teile eines Öl-Glyptalharzes gel. Pigmente u. Weichmachungsmittel können zugesetzt werden. (A. P. 1 984 061 vom 19/6. 1926, ausg. 11/12. 1934.) BRAUNS.

**Bakelite Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Myron E. Delaney**, East Orange, N. Y., V. St. A., *Wasserfester Lack*, hergestellt durch Erhitzen u. Entwässern von einer Mischung aus Kresol, Holzöl, HCHO u. chloriertem Naphthalin. Beispiel: 100 (Teile) Holzöl, 120 Kresol, 120 HCHO, 50 Harz, 1 Hexamethylentetramin u. 70—120 chloriertes Naphthalin werden im Rückflußkühler erhitzt u. dann entwässert. Als Lösungsm. dient ein Gemisch von 90 Toluol u. 250 Xylol. (A. P. 1 980 258 vom 6/9. 1928, ausg. 13/11. 1934.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schladebach** und **Herbert Hähle**, Dessau), *Kombinationlack*, insbesondere für poröse Flächen, bestehend aus der Lsg. des Celluloseesters einer organ. Säure mit mehr als 7 C-Atomen, z. B. Laurinsäure, Naphthensäure oder einer Harzsäure in trocknenden Ölen, wie Leinöl, Holzöl usw. Beispiel: 1,5 Teile Celluloselaurat werden bei 140° in 100 Teilen Leinöl oder Holzöl gel. (A. P. 1 979 645 vom 28/6. 1930, ausg. 6/11. 1934. D. Prior. 5/5. 1928.) BRAUNS.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Robert A. Dunham**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Lösliches Trockenmittel für Lacke*, bestehend aus dem Cu, Co, Pb, Mn oder Zn-Salz der Fettsäuren des Cocosnußöles oder anderer niedrigmolekularer Fettsäuren. Beispiel: In einem mit Rührwerk versehenen Kessel werden 100 (Pfund) Cocosnußölfettsäure u. 400—500 Naphtha, sowie soviel CoCO<sub>3</sub>, wie einer Menge von 14,1 Co entspricht, eingefüllt u. unter Rühren erwärmt. Das Naphtha wird bis auf eine rückbleibende Menge von 50—60 Pfund abgedampft. (A. P. 1 982 048 vom 16/9. 1933, ausg. 27/11. 1934.) BRAUNS.

**British Resin Products Ltd.**, Kingston on Thames, und **Horace Edwin Mabey**, Sidecup, England, *Lacke aus Phenolaldehydharzen, Naturharzen und trocknendem Öl*. Phenole oder Kresole werden mit Aldehyd in Abwesenheit oder Anwesenheit eines bas. Kondensationsmittels kondensiert. In dem Augenblick, wenn die Mischung sich in zwei Schichten trennt, werden ein Naturharz u. Fettsäure bei Temp. unter 110° zugefügt. Beispiel: 100 (Teile) Kresol, 100 HCHO (40%ig) u. 3 wss. NH<sub>3</sub> werden am Rückflüßkühler gekocht, bis die Mischung sich scheidet, dann werden 100 Harz u. danach 30 Holzöl zugesetzt u. 2—4 Stdn. auf 95—110° gehalten. (E. P. 419 883 vom 18/5. 1933, ausg. 20/12. 1934.)

BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Binapfl**, Krefeld), *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Naturharzen in Ggw. von Kondensationsmitteln nach dem Verf. des Patents 581 956*, dad. gek., daß man die Kondensation in Ggw. von BF<sub>3</sub> oder Verbb. des BF<sub>3</sub> bei Temp., die die gewöhnliche Raumtemp. wesentlich überschreiten, durchführt. Z. B. gibt man 60 g Acidatofluorborsäure bei 50° innerhalb von 1—2 Stdn. zu einer Mischung von 300 g *Kolophonium* (I) (SZ. 168, JZ. 170, F. 69°), 150 g Bzl. u. 75 g *Kresol*. Nach 20 Stdn. wird aufgearbeitet. Man erhält ein klares Harz (SZ. 134, AZ. 68, F. 106—107°). Bei 8-std. Einleiten von BF<sub>3</sub> in eine auf 70—80° erhitzte Lsg. von 30 g I in 15 g Phenol entsteht ein gelbbraunes Harz (SZ. 87,5, AZ. 62,9, JZ. 77,7, VZ. 113,6, F. 117—118°). (D. R. P. 605 688 Kl. 12 q vom 7/5. 1932, ausg. 16/11. 1934. Zus. zu D. R. P. 581 956; G. 1933. II. 3771.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von öllösl. Phenolaldehydharzen* durch Behandeln derselben mit Alkylenoxyden. Z. B. kondensiert man *Kresol* mit CH<sub>2</sub>O in Ggw. von HCl, entwässert das Harz u. leitet in die Schmelze bei 150—170° *Athylenoxyd* ein. Es entsteht ein in A. u. Bzl. l. Harz, das sich mit *Leinöl* oder *Holzöl* verkochen läßt. Nicht nur *Novolake*, sondern auch *Resole* lassen sich in der angegebenen Weise behandeln. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken*. (Oe. P. 139 855 vom 7/8. 1933, ausg. 27/12. 1934.)

NOUVEL.

**Maddalena Maggioni**, Mailand, *Herstellung von Phenolaldehydharzen*. Man erhitzt 210 g *Phenol* u. 240 g 40%ig. CH<sub>2</sub>O in Ggw. von 5,5 g NaOH u. gibt zu dem Kondensationsprod. 30 g Glycerin u. 30 g Essigsäure (oder ein Gemisch von Essig- u. Milchsäure) als Entfärbungsmittel zu. Nach dem Entwässern erhält man ein durchsichtiges farbloses Harz. Hierzu vgl. auch F. P. 686 085; C. 1931. I. 169. (It. P. 271 330 vom 19/7. 1928.)

NOUVEL.

**Soc. an. Ledoga, Prodotti Chimici e Farmaceutici** und **Max Hotz**, Mailand, *Herstellung von Phenolaldehydkondensationsprodukten*. Man erhitzt 21,7 kg *Kresol* mit 24 kg Na<sub>2</sub>S u. 25 kg W., gibt 11 kg CH<sub>2</sub>O u. 45 kg *Bisulfit* zu, führt die Kondensation zu Endo, konz. die Lsg. u. salzt aus. Das erhaltene Prod. wird als *Gerbstoff* oder als *Beize* für bas. Farbstoffe verwendet. (It. P. 271 743 vom 10/7. 1928.) NOUVEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **James Augustus Arvin**, Del., V. St. A., *Herstellung von synthetischen Harzen*. Mehrwertige Phenole werden mit aliphat. Dihalogenverbb. in Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien kondensiert. Z. B. werden 220 g *Resorcin*, 286 g *Dichlordiäthyläther*, 328 g 50%ig. NaOH u. 380 g W. 48 Stdn. unter Rückflüß gekocht. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein rotbraunes, nicht härtpbares Harz, l. in Äthylendichlorid, unl. in A. Als Phenole sind ferner brauchbar: *Alkyl- u. Chlorideriv.* des *Brenzcatechins*, *Resorcins* u. *Hydrochinons*; *Bis-(4-oxyphenyl)-alkyl- u. -arylmethane*; *Bis-(4-oxyphenyl)-sulfon* oder *-dimethylmethan*, sowie deren *Methyl- u. Chlorideriv.*; *4,4'-Dioxydiphenyl*, *Dioxynaphthalin* u. *α,α'-Dioxyppyridin*. Als Dihalogenide sind geeignet: *Äthylen- u. Amylendichlorid*; *Dichlordipropyl- u. -diamyläther*; *Dichlordiäthylsulfid*; *1,4-Dichlorcyclohexan* u. *1,4-(Dichlormethyl)-benzol*. Die Harze werden als Überzugsmassen u. Imprägniermittel verwendet. (Aust. P. 15 886/1934 vom 10/1. 1934, ausg. 6/12. 1934. A. Prior. 13/1. 1933. F. P. 772 615 vom 30/4. 1934, ausg. 2/11. 1934.)

NOUVEL.

**British Celanese Ltd.**, London, *Herstellung von synthetischen Harzen*. Man erhitzt 10 kg *Anisolsulfonsäureamid* mit 25 kg wss. CH<sub>2</sub>O unter Rückflüß 6 Stdn. auf 120°. Das erhaltene Harz dient als Zusatz zu *Celluloseesterlacken*. (E. P. 417 798 vom 18/4. 1933, ausg. 8/11. 1934. A. Prior. 16/4. 1932.)

NOUVEL.

**Economy Fuse & Mfg. Co.**, übert. von: **Franz Kurath**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Phenolfurfuroharzen*. Die Kondensation erfolgt unter gleichzeitigem Abdest. von W. Z. B. erhitzt man 188 Teile *Phenol* u. 10 Teile 10%ig. NaOH, bis das W. abdest. ist, gibt 184 Teile *Furfuro*l zu, dest. weiter, versetzt nach 1 Stde. nochmals mit 17 Teilen *Furfuro*l u. fährt mit der Dest. bei 184° fort, bis alles W. u. etwa 24 Teile

Furfurol abgetrieben sind. Man erhält ein l. u. schmelzbares Harz, das mit Hexamethylentetramin gehärtet werden kann. (A. P. 1 969 890 vom 24/1. 1929, ausg. 14/8. 1934.)

**Industrial Sugar Products Corp.**, übert. von: **Arthur S. Ford**, New York, V. St. A., *Zucker-Aldehydkondensationsprodukte*. Zucker, vorzugsweise Rohrzucker, werden mit Aldehyden, vorzugsweise *uss. CH<sub>2</sub>O-Lsg.*, in der Hitze bis zum Aufhören der Gasentw. zur Rk. gebracht, worauf, gegebenenfalls nach Zusatz eines Härtungsmittels, z. B. *Hexamethylentetramin*, bei noch erhöhter Temp. unter Rühren mit einer mehrbas. aliphat. Säure, z. B. *Weinsäure, Apfelsäure* oder *Bernsteinsäure*, bis zur Ausbildg. gießbarer, in Formen erhärtender Massen kondensiert wird. Diese werden gegebenenfalls zu einem Preßpulver zerkleinert, das unter Druck u. Hitze zu *Formkörpern* verpreßt werden kann. Ohne Zusatz des Härtungsmittels muß das Harz zu Bändern oder Stäben, damit eine möglichst große Fläche desselben der Luft ausgesetzt wird, geformt werden, worauf die Weiterverarbeitung auf Preßpulver erfolgt. — Z. B. werden 300 gekörnter Zucker im Al-Gefäß in 250 ccm 36%<sub>v/v</sub> CH<sub>2</sub>O-Lsg. vorsichtig unter Hintanhaltung der Karamelbildg. unter Erwärmen gel. u. darauf bei allmählich steigender Temp. bis zum Aufhören der Gasentw. zum Sieden erhitzt. Dann wird die Temp. noch gesteigert, u. in die sd. Fl. werden 10 Hexamethylentetramin unter Rühren eingetragen. Nach Lsg. desselben wird das Sieden noch verstärkt. Unter weiterem Rühren werden 350 Weinsäure in 10 gleichen Teilen durch Aufstäuben auf die Oberfläche der Fl. eingetragen, wobei mit dem Eintragen erst fortgefahren wird, wenn völlige Lsg. eingetreten ist. Nachdem alles gel. ist, wird in Formen gegossen. (A. P. 1 974 064 vom 10/6. 1931, ausg. 18/9. 1934.)

NOUVEL.

EBEN.

**M. K. Mischev** und **M. W. Sobolewski**, U. S. S. R., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus technischem Anthracen und Aldehyden*. Techn. Anthracen wird sulfoniert; die erhaltenen Anthracensulfonsäuren oder die daraus durch Alkalibehandlung gewonnenen Oxyderivv. werden mit Aldehyden oder Ketonen unter Zusatz von Phenol in der Wärme kondensiert. Das harzartige Prod. wird gepulvert u. für sich oder mit Füllmitteln gepreßt. (Russ. P. 35 370 vom 14/7. 1933, ausg. 31/3. 1934.) Rr.

**Bushing Co. Ltd.**, Hebburn-on-Tyne, und **Geoffrey Harold Gardner**, Low Fell, England, *Herstellung von Schichtkörpern mit Kunstharz als Bindemittel*. Man imprägniert Asbestpapier oder -gewebe mit härtbarem Kunstharz, schichtet das imprägnierte Papier o. dgl. aufeinander, legt oben u. unten auf den Stapel ein mit Kunstharz getränktes Holzurnier auf u. preßt h. Man kann auch mit Kunstharz vermischte lose Asbestfasern in einer Form h. verpressen, wobei zugleich die Holzurniere mit aufgepreßt werden. (E. P. 413 727 vom 19/1. 1933, ausg. 16/8. 1934.)

SARRE.

**N. V. Rotterdamsche Handelens Crediet Maatschappij**, Kootwijk, *Herstellung von Kunstmassen*. Man verpreßt gleichmäßig nach allen Seiten verteilte Fasern, z. B. cardiertes Gewebe aus Wolle, Baumwolle, Jute, Kunstseide, Asbest mit einem Bindemittel aus Kunstharz (*Bakelit*), *Kautschuk* (Revertex), Na-Silicat, Casein, *Teer*, *Cellulose* u. härtet (vulkanisiert). Man kann auch im Vakuum zur Entfernung von Luftblasen pressen. Die Preßmassen können an einer oder beiden Seiten mit Klebstoffen (Reifenherst.), Lacken, Farbüberzügen, Mustern versehen, Blöcke daraus nach dem Rundschälverf. bearbeitet werden. (E. P. 413 290 vom 18/1. 1933, ausg. 22/11. 1934.)

PANKOW.

**P. B. Maljan**, U. S. S. R., *Herstellung plastischer Massen*. Nitrocellulose wird auf Walzen mit Lederpulver, Gips, Holzmehl, Kautschukabfällen u. gegebenenfalls S vermisch u. darauf bei 100—150° unter einem Druck von bis zu 300 Atm. gepreßt. (Russ. P. 34 515 vom 18/2. 1932, ausg. 28/2. 1934.)

RICHTER.

**I. I. Wasilewski**, **L. W. Krilow** und **B. A. Kanonnikow**, U. S. S. S., *Herstellung plastischer Massen*. Die Abfälle der Papierfabrikation werden mit Sulfitablaugen gekocht u. in üblicher Weise geformt. (Russ. P. 35 548 vom 19/6. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

**Geigy Colour Co. Ltd.**, England, *Herstellung von gefärbten verpreßbaren plastischen Massen*. Man färbt feinerkleinerte Füllstoffe vorzugsweise in *uss. Medium*, z. B. mit Küpen-, Schwefelfarbstoffen oder in *W. schwer* oder unl. Farbstoffen, wie Azofarbstoffen oder Metallacken, gegebenenfalls unter Zusatz eines Netzmittels, trocknet die Füllstoffe u. vermisch sie in üblicher Weise mit einem synthet. Bindemittel, z. B. einem Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harz. — Z. B. befeuchtet man 100 g Holzmehl (I) mit 1 l *W.*, erwärmt auf 90°, löst 5 g S-Farbstoff „Eclipse Blau B“ (Color-Index Nr. 958) in einer kochenden Lsg. von 10 g kryst. Na<sub>2</sub>S u. 10 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gibt die Farbstofflg. zu I, rührt 1 Stde.

bei 99°, unter Zusatz von 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch 1/2 Stde., filtriert I ab, wäscht gründlich aus u. trocknet. (F. P. 771 231 vom 5/4. 1934, ausg. 3/10. 1934. E. Prior. 8/4. 1933.) SARRE.

**B. W. Maxorow** und **K. A. Andrianow**, U. S. S. R., *Herstellung plastischer Massen*. Holzabfälle, wie z. B. Holzmehl, werden in Ggw. von Ätzalkalien mit Chlorbenzol behandelt; das erhaltene Prod. wird mit festen arom. KW-stoffen, Campher, Kunstharzen o. dgl. auf Walzen vermischt. Gegebenenfalls kann noch Kautschuk zugesetzt u. die M. vulkanisiert werden. (Russ. P. 35 163 vom 22/6. 1933, ausg. 31/3. 1934.) RICHTER.

**Paul C. Haas**, Mendon, Mich., V. St. A., *Lagermischung*. Das Lagermaterial besteht aus einem gewirkten Gewebe, das mit *Cumaronharz* imprägniert ist u. zwar 73% Cellulose, z. B. *Baumwolle*, 27% *Cumaronharz*. (A. P. 1 946 790 vom 18/1. 1932, ausg. 13/2. 1934.) SCHLITT.

**Charles F. Nofftger**, Chicago, Ill., V. St. A., *Material für Lagerschalen*. 19% Harz u. 58% Schiefermehl werden zusammengeschmolzen u. nach Abkühlung fein gemahlen. Zu dem Gemisch werden 14% Zn-Staub (oder Pb- oder Bronzepulver) gegeben u. das ganze mit A. oder Amylalkohol gel. Cernaubawachs (5%) verknetet. Zum besseren inneren Halt werden noch 4% Baumwollflock zugegeben. Durch Erhitzen wird dann das Lösungsm. ausgetrieben; nach dem Erkalten wird das Gemisch zu einer sandähnlichen M. vermahlen, die sich dann unter Hitze u. Druck verpressen läßt. (A. P. 1 983 184 vom 12/2. 1932, ausg. 4/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**F. Harriss Cotton**, *Besondere Eigenschaften des Latex*. Latex als ein kolloidales System, Oberflächenphänomene, Stabilisierung von kolloidalen Systemen u. von Latex, Koagulation. (India Rubber J. 89. Nr. 4. 11—15. Jan. 1935.) H. MÜLLER.

**Freitag**, *Konservierung von Latex*. Da Latex im Sommer infolge der Einw. von Schimmelpilzen (*Penicillium glaucum*) besonders zers. ist, hat sich in der Praxis als unschädliches u. zweckmäßiges Konservierungsmittel ein Zusatz einer 0,1%ig. wss. Parantropfenollsg. gezeigt. (Seifensieder-Ztg. 61. 972. 5/12. 1934.) H. MÜLLER.

**P. Bourgois**, *Verwendung von Knochenleim in Latexmischungen*. Beschreibung, wie man den Leim den Latexmischungen einverleibt u. welche Ansprüche an Knochenleim gestellt werden. (Ind. chim. belge [2] 5. 448—50. Nov. 1934.) H. MÜLLER.

**Rudolf Ditmar**, *Lösungsmittel für Rohkautschuk zur Herstellung von Kautschuklösungen*. Beschreibung der Eigg. u. Angabe der chem. Zus. der bekanntesten Kautschuklösungsmm. (Caoutchouc et Guttapercha 31. 16 953—16 956. 15/11. 1934.) H. MÜLLER.

**M. Jacobs**, *Vulkanisationsbeschleunigung durch Thiazole*. Vf. wendet sich gegen die Bemerkung von DITMAR (C. 1935. I. 808), daß Mercaptobenzothiazol ohne Zugabe von Zinkoxyd inakt. sei, da er schon häufiger ein Anbrennen von Mercaptomasterbatches beobachtet hat, die weder Schwefel noch Zinkweiß enthielten. (Caoutchouc et Guttapercha 31. 16 991. 15/12. 1934.) H. MÜLLER.

**D. F. Twiss** und **F. A. Jones**, *Die Verzögerung der Vulkanisation bei der Gummierstellung*. Angabe einer Reihe von Beschleunigern mit verzögerter Wrkg. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 13—18. 18/1. 1935.) H. MÜLLER.

**T. L. Garner**, *Prüfung von Zinkoxyd für die Kautschukindustrie*. Zweck u. Eigg. des Zinkoxyds in Kautschukmischungen. Chem. Prüfung auf wasserlösliche Bestandteile, auf Bleigh. u. Cadmium; Prüfung auf Chlor u. freie Säure. (Caoutchouc et Guttapercha 31. 16 961—62. 15/11. 1934.) H. MÜLLER.

**Yoshio Tanaka**, **Shū Kambara** und **Hironosuke Fujita**, *Studien über den Jouleeffekt bei Gummi*. I. *Thermischer Effekt bei gestrecktem vulkanisiertem Gummi*. Eine Erhöhung der Heizzeit des Gummis vermindert die Dehnung sowie die Dehnung in der Wärme u. erhöht den Jouleeffekt. Eine Zunahme des Vulkanisationskoeff. bewirkt eine Abnahme der Dehnung, der Dehnung in der Wärme u. eine Zunahme des Jouleeffektes. Die Zunahme des Jouleeffektes hat jedoch eine Grenze. Ein höherer Grad der Mastizierung bewirkt größere Dehnung u. Dehnung in der Wärme u. geringeren Jouleeffekt. Füllstoffe bewirken Zunahme der Dehnung in der Wärme, Abnahme der gewöhnlichen Dehnung u. des Jouleeffektes. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 522 B—25 B. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) H. MÜLLER.

**W. B. Wiegand** und **J. W. Snyder**, *Das Gummipendel, der Jouleeffekt und die dynamische Zug-Dehnungskurve*. Beschreibung des Jouleeffektes u. Anwendung auf das

„Gummipendel“. Vf. zieht eine Parallele zum *Carnotschen Kreisprozeß* u. stellt thermodynam. Berechnungen an. Auf Grund dieser Berechnungen läßt sich das Gebiet der Zug-Dehnungskurve in drei Gebiete unterteilen. Diese Gebiete entsprechen Änderungen in den physikal. Eig. des vulkanisierten Gummis. Die Zug-Dehnungskurve, die man durch eine Folge von streng reversiblen Dehnungen erhält, wird dynam. Zug-Dehnungskurve genannt. Die einzelnen Abschnitte dieser Kurve trennen sich scharf, wenn man von dem Gebiet A in das Gebiet B übergeht. Die Wrkg. zunehmender Temp. auf die dynam. Zug-Dehnungskurve ist zweifacher Natur, erstens wird sie aufgerichtet infolge des Jouleeffekts u. zweitens wird die Trennung zwischen Gebiet A u. B nach höheren Dehnungen verschoben, was als Folge des thermoplast. Effektes angesehen werden kann. Das Gebiet C ist charakterisiert durch fast vollkommene Abwesenheit von reversiblen Vorgängen. Der Jouleeffekt macht sich in diesem Gebiet nicht mehr geltend. Das Gebiet C wird das Gebiet der Reibung, des Gleitens u. des Zerreißen genannt. — Der Einfluß von Lösungsm. auf den Gummi wird im Zusammenhang mit der Zug-Dehnungskurve diskutiert. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 234—62. Okt. 1934.)

H. MÜLLER.

**Wilfred E. Thibodeau** und **Archibald T. McPherson**, *Photoelastische Eigenschaften von vulkanisiertem Weichgummi*. Eine Studie der Doppelbrechung wurde bei Dehnung an transparentem Gummi bis etwa 25<sup>0</sup> mittels eines BABINET-Kompensators unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 5461 Å ausgeführt. Man fand, daß die relative Verzögerung pro Dickeneinheit u. der Zug-opt. Koeff. dem Zuge bei Gleichungen der Form:  $\Delta n = aT + bT^2 + cT^3$  u.  $C = a + bT + cT^2$  verwandt sind, wo  $\Delta n$  der Verzögerungskoeff.,  $C$  der Zug-opt. Koeff.,  $T$  der Zug u.  $a, b$  u.  $c$  die Konstanten für irgendeine gegebene Mischung sind. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 887—96. Dez. 1934.)

H. MÜLLER.

**A. Kusoff**, *Zur Bestimmung des Vulkanisationsoptimums mittels der bleibenden Dehnung*. Beschreibung einer Methode, die erlaubt, mittels der bleibenden Dehnung die Best. des Vulkanisationsoptimums zu ermitteln. Im Verlaufe der Unters. einiger Gummisorten wurde die Beobachtung gemacht, daß die bleibende Dehnung sowohl mit der Reißfestigkeit als auch mit der relativen Dehnung in Zusammenhang gebracht werden kann. Die bleibende Dehnung hat Vf. bei einer bestimmten Reißfestigkeit ermittelt u. zwar bei 2 kg/qmm. Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\text{Reduzierte bleibende Dehnung} = \frac{\text{bleibende Dehnung in Prozenten zur ursprünglichen Länge}}{\text{Reißfestigkeit in kg/cm}^2} \times 2.$$

Diese willkürlich gewählte Größe entspricht der bleibenden Dehnung des Gummis, die sie bei einer Belastung von 2 kg/qcm haben würde. Zur Best. des Vulkanisationsoptimums ist es notwendig, die Dauer zu ermitteln, bei der das Minimum der reduzierten bleibenden Dehnung erreicht wird. (Kautschuk 11. Nr. 2. 24—27. Febr. 1935.) H. MÜ.

**Umberto Gualtiero Bellini delle Stelle**, Frankreich, *Sammeln von Pflanzensäften*. Um an der Einschnittstelle am Baum wirksame aktin., Wärme- oder Lichtstrahlen auf den Pflanzensaft einwirken zu lassen, ist das Sammelgefäß (Flasche) mit einem durchsichtigen, grün oder gelbgrün gefärbten Stopfen an die Zapfstelle angeschlossen. Hierdurch sollen an äth. Ölen reichere Pflanzensäfte erzielt werden. (F. P. 725 773 vom 9/1. 1931, ausg. 18/5. 1932.)

GRÄGER.

**Umberto Gualtiero Bellini delle Stelle**, Frankreich, *Sammeln von Pflanzensäften*. In das Sammelgefäß werden zur Konservierung der aufzufangenden Pflanzensäfte geeignete Mittel getan, um die Säfte sofort in eine haltbare Form überzuführen. Bei harzigen oder balsamartigen Säften ist Terpentinöl, eine alkal. Lsg. oder ein fl. Fett, für gummiartige Baumsäfte, wie Latex, ist Ameisen- oder Essigsäure oder auch NH<sub>3</sub> geeignet. (F. P. 725 774 vom 9/1. 1931, ausg. 18/5. 1932.)

GRÄGER.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernsey (Erfinder: **Fayette Dudley Chittenden**), *Herstellung von Kautschukpulver*. Man vulkanisiert ein Gemisch aus Kautschuk mit der zur Herst. von Hartkautschuk nötigen Menge Vulkanisiermittel u. W. unter hohem Druck, bis sich der Hartkautschuk gebildet hat, worauf man den Druck plötzlich entspannt. — 100 (Teile) Kautschuk in Form von Kautschukmilch werden mit 60 S in wss. Pastenform gemischt u. die Mischung mit Leim, Dextrin, Alginat, Silicagel, B(OH)<sub>3</sub> u. a. Verdickungsmitteln verdickt. Die Mischung wird in einer Bombe 1/2 Stde. bei 1000 Pfund je Quadratzoll gehalten, worauf man durch

rasches Öffnen des Ventils den Druck entspannt, wobei die Hartkautschukmasse in ein geeignetes Gefäß gedrückt wird. Statt Kautschukmilch kann man auch frisches wasserhaltiges Koagulat anwenden oder Kautschuk mit W. mischen. (E. P. 417 031 vom 1/3. 1934, ausg. 25/10. 1934. F. P. 770 749 vom 8/3. 1934, ausg. 20/9. 1934.) PANK.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernsey, **Douglas Frank Twiss** und **William Mc Cowan**, Birmingham, *Herstellung von porösem Kautschuk*. Man mischt Kautschukmilch mit Teilchen (z. B. von Weizenkorngroße) eines oder mehrerer verfestigter wss. Gele hydrophiler Kolloide (Gelatine, Agar Agar, Stärke, Stärkeacetat, Traganth, Algin, Pektin, Isländ. Moos), koaguliert, vulkanisiert nach BECKMANN unter Vermeidung der W.-Verdampfung u. entfernt schließlich das hydrophile Kolloid. Das hydrophile Kolloid kann geringe Mengen Koagulationsmittel enthalten (z. B. ZnSO<sub>4</sub>, das allein oder mit Thymol gleichzeitig Zers. der Kautschukmilch verhindert). — Man mischt 10 (g) 50%<sub>ig</sub>. S-Dispersion, 6 50%<sub>ig</sub>. Zn-Diäthylthiocarbamatdispersion, 3 Piperidylpentamethylendithiocarbamat, 10 ZnO, 3 RuB, 75 cem W., 600 cem 60%<sub>ig</sub>. zentrifugierte Kautschukmilch. Ferner löst man 60 g Gelatine in 1800 cem W., kühlt ab, zerkleinert die M. in einem Sieb, mischt schnell mit 175 cem W., gibt die Kautschukmilchmischung zu u. rührt kräftig. Die halbf. M. wird in eine Form für eine Sitzunterlage gegossen, über Nacht k. stehen gelassen, am nächsten Tag im Heißwasserkessel 65 Minuten bei 204° F vulkanisiert, das Vulkanisat aus der Form entfernt, mit w. W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. (E. P. 418 757 vom 18/5. 1933, ausg. 29/11. 1934.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, **Albert Edward Toney Neale**, **Eric William Bower Owen**, **John Alexander Wilson** und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Herstellung gasdichter Überzüge auf Kautschukwaren*. Man überzieht Kautschukwaren (Schläuche, Bälle, Gewebe, Luftkissen) mit einem Glycerin-Phthalsäureanhydridharz. Statt *Glycerin* (I) kann man ganz oder teilweise Glykol, Äthanolamin oder mit Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator erhitztes I, statt *Phthalsäureanhydrid* (II) andere aliphatic. mehrbas. Säuren, wie Adipin- oder Bernsteinsäure, verwenden. Trocknende Öle, Agar, Gelatine, Stärkeacetat, Celluloseester können zu dem Kunstharz gegeben u. letzteres nach dem Aufbringen auf den Kautschuk von oder nach dem Vulkanisieren mit HCHO gehärtet werden. Die Haftfestigkeit des Kunstharzüberzuges kann durch eine Zwischenschicht aus einem Umwandlungsprod. von Kautschukharzen nach E. P. 395430; C. 1933. II. 4374 verbessert werden. — Man erhitzt eine Mischung aus 9 (g) I, 30 Triäthanolamin, 50 II u. 25 n-Butan-1,4-dicarbonsäure 1/2 Stde. auf 180° u. 25 Minuten auf 110°. Das gelartige Harz wird bei 220° in 114 Glycerin gel. u. nach dem Abkühlen mit einer Lsg. von 114 Gelatine in 456 W. gemischt u. nach dem Erwärmen zum Überziehen von Schläuchen verwendet. (E. P. 416 679 vom 21/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) PANK.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, übert. von: **George Livings**, Manchester, und **Bernard William Deacon Lacey**, Erdington, England, *Aufbringen von Kautschuk auf Metall, Glas, Gewebe bzw. Verkleben verschiedener Stoffe*, z. B. Metall u. Holz mit Kautschuk, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kautschukmassen oder Folien, die zuvor der Einw. von ultravioletten Strahlen ausgesetzt wurden. Z. B.: Eine unvulkanisierte Kautschukfolie wird 1/4 Stde. in Abstand von 18 inches mit Uviollicht bestimmter Stärke bestrahlt u. dann unter Druck u. Hitze u. gleichzeitiger Vulkanisierung auf eine Eisenplatte gepreßt. (E. P. 418 035 vom 18/7. 1933, ausg. 15/11. 1934.) BRAUNS.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, **Douglas Frank Twiss** und **John Alexander Wilson**, Birmingham, *Herstellung von Mischungen aus Chlorkautschuk mit Phenolformaldehyd oder Glyptalharzen*. Eine Lsg. von *Chlorkautschuk* (I) in einem organ. Lösungsm. wird mit einer wss. Lsg. einer oder mehrerer der Komponenten, aus denen das Kunstharz erhalten wird, gemischt, die weitere Komponente zugesetzt u. event. in Ggw. eines Katalysators das Kunstharz kondensiert. Man kann HCHO mit Phenol, Carbamid, Thiocarbamid oder Casein umsetzen. Es entsteht eine Emulsion, in der die Rk. erfolgt. Die Komponenten können auch bereits so weit vorkondensiert werden, daß sie noch in W. l. sind. — 250 g I in 200 cem Bzl. u. 200 cem CCl<sub>4</sub> werden mit 200 cem Formalinlsg. emulgiert u. mit 220 g Phenol u. 20 g Hexamethylentetramin (II) am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Rk. wird die untere Schicht aus der I-Harzmischung mit 400 g mit CCl<sub>4</sub> befeuchtetem Holzmehl gemischt. Die Mischung wird mit W. gewaschen u. gekocht, danach gepulvert u. getrocknet. Zu dem Pulver gibt man 25 g II u. 10 g Al-Palmitat u. formt 5 Minuten bei 60 Pfund Dampfdruck. (E. P. 417 273 vom 26/5. 1933, ausg. 1/11. 1934.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, übert. von: Edward Arthur Murphy, Erdington, Birmingham, England, *Straßenbaumischung*. Der aus einer Kautschukdispersion aufgefällt fein verteilte Kautschuk wird mit mehr oder weniger stark zerkleinertem Gestein vermischt; Mischungsverhältnis 7:95. (A. P. 1970 470 vom 15/12. 1933, ausg. 14/8. 1934. E. Prior. 23/11. 1932.)

HOFFMANN.

**Henry Walter Cowling**, Redhill, Surrey, England, *Herstellung einer Straßenbaumasse*. Kautschuklatex wird mit kalkfreien Füllstoffen, S oder anderen Vulkanisierungsmitteln, einem Beschleunigungsmittel u. 1—2% gelöschtem oder anderem Kalk vermischt, welcher die Latexmilch ausflockt. Beispielsweise werden 60—64 (Teile) Kaolin, 32—36 gepulverter Koks, 1½—2 S, 2—2¼ ZnO u. ¼—½ Ca(OH)<sub>2</sub> mit 14 Kautschuk in Form von Latex vermischt. (Ind. P. 20 758 vom 6/4. 1934, ausg. 6/10. 1934. E. Prior. 29/5. 1933.)

HOFFMANN.

**Patent and Licensing Corp.**, New York, übert. von: Lester Kirschbraun, Leonia, N. J., V. St. A., *Kautschuk-Asphalldispersionen*. Es wird zunächst eine wss. Kautschukdispersion in Form einer dicken Paste durch Dispergierung von plastiziertem Kautschuk mit *Bentonit* als Dispergator, die auf 1 Bentonit 3—10 Kautschuk u. außerdem 40—60% W. enthält, in einer geeigneten Mischvorr. hergestellt. In dieser Kautschukdispersion wird in derselben oder in einer anderen Dispergiervorr. geschmolzener Asphalt vom F. 100—200° F dispergiert. Die Dispersion enthält nun 20—30% Kautschuk, 20—30% Asphalt u. 40—60% W. Beim Verdampfen des W. entsteht eine fl. Dispersion von Kautschuk in Bitumen, die nach Vermischen mit Fasermaterial zur Herst. von *wasserdichtem Schichtmaterial* oder wasserdichtem Papier verwendet werden kann. (A. P. 1 978 022 vom 15/11. 1930, ausg. 23/10. 1934.)

EBEN.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**G. Louveau**, *Die Sandelholzarten und ihre ätherischen Öle*. Abhandlung über Gewinnung u. Zus. der Öle von *Santalum album*, *Fusanus spicatus* u. *Amyris balsamifera*. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 22—28. Jan. 1935.)

ELLMER.

**Fred. W. Freise**, *Brasilianisches „Cedro“-Holzöl*. Das in Brasilien unter dem Sammelnamen „Cedro“ bekannte, von *Meliaceen* stammende Holz liefert mit W.-Dampf, je nach der botan. Herkunft, verschiedene äth. Öle. — Öl von *Cedrela fissilis*. 1. Öl aus jungen Wurzeln: Ausbeute 3,37%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,933; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = 11° 15' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4985; SZ. 1,55; EZ. 26,5; Hauptbestandteile *Cadinen*, ferner *Cineol* u. α-*Pinen*. — 2. Öl aus Holzspänen: Ausbeute 2,86%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,922; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -5° 35' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5055; SZ. 2,51; EZ. 38,3; Hauptbestandteile *Cadinen*, *Cineol* u. Spuren *Pinen*. — 3. Öl aus Blättern: Ausbeute 0,13%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,896; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -2° 50' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4826; SZ. 1,82; EZ. 41,5; Hauptbestandteil *Camphen*. — Öl von *Cedrela odorata*. 1. Öl von frischem Sägemehl: Ausbeute 0,22%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,911; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -13° 30' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5210. 2. Öl von Sägespänen: Ausbeute 0,31%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,921; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -9° 30' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4955; SZ. 1,93; EZ. 38,8; nachgewiesene Bestandteile: hauptsächlich *Cadinen*, ferner *Borneol*. — Öl von *Cedrela montana*. 1. Wurzelöl: Ausbeute 2,72%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,944; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -14° 10' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4474; SZ. 2,11; EZ. 44,4. 2. Öl aus Spänen: Ausbeute 1,88%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,931; SZ. 3,13; EZ. 38,3. 3. Öl aus alten Holzschnitzeln: Ausbeute 0,92%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,915; SZ. 2,83; EZ. 44,5. In den Ölen von *Cedrela montana* wurden nachgewiesen: als Hauptbestandteil *Cadinen*, ferner α- u. β-*Pinen* u. Spuren von *Cineol*. — Öl der unreifen Fruchtschalen von *Cedrela macrocarpa*. Ausbeute 0,09%; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,927; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = -4° 35' (l = 100 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5228; SZ. 1,06; EZ. 26,8; enthält als Hauptbestandteil *Camphen*, ferner α-*Pinen*. In reifen Schalen sind keine nennbaren Mengen äth. Öle enthalten, die Samen enthalten nur nichtflüchtiges Öl in geringer Menge. Alle genannten äth. „Cedro“-Öle sind in 4 Voll. u. mehr 90%ig. A. I. — Die „Cedro“-Öle werden gegen Hautentzündungen, bei Tieren innerlich als wurmtreibende Mittel, u. ferner als Insektenabwehrmittel angewandt. (Perfum. essent. Oil Rec. 26. 11—12. 22/1. 1935.)

ELLMER.

—, *Mlanje-Cedernöl von Nyassaland*. Aus dem Holz von *Widdringtonia Whytei* wird durch Dampfdest. ein braungelbes Öl von Cedernholzgeruch gewonnen. D.<sub>15,5</sub><sup>15,5</sup> 0,9614—0,9682; α<sub>D</sub> = -24,98 bis -40,82°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5088—1,5100; SZ. 4,4—7,2; EZ. 10,0—20,8; EZ. nach Acetylierung 49,2—76,7; l. in 0,35—7 Voll. 90%ig. A. bei 15,5° (Perfum. essent. Oil Rec. 25. 271—73. 25/9. 1934.)

ELLMER.

**Laboratorium Naarden**, *Das Angelicaöl in der Parfümerie*. Die Kultur von *Archangelica officinalis* u. die Bereitung einer die riechenden Prinzipien enthaltenden

Tinktur werden beschrieben. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 37—41. Jan. 1935.) ELLMER.

**Hans Schwarz**, *Peroxyde in der Kosmetik*. Es finden Verwendung H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. zu Mundwässern, zur Desinfektion u. Hautbehandlung (z. B. gegen Mitesser u. Sommersprossen) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltige Eucerincremes zur Enthaarung — *Natriumperborat* in wss. Lsg. als Oxydationsmittel bei *Diaminhaarfärbungen*, zusammen mit *Wismutoxychlorid* in Crèmeform gegen Sommersprossen, mit *Borsäure*, *Stärke*, *Talkum*, MgCO<sub>3</sub> u. ZnO als Puder gegen Schweißblddg., mit katalyt. O-bspaltenden Mitteln zur Sauerstoffbädern — *Magnesiumsuperoxyd* zu Schweißpudern u. Zahnpulvern. Ferner werden *natriumsuperoxydhaltige Seifen* gegen verhornte Mitesser u. indolente Aknenarben u. *Natriumsuperoxydsalben* zur Entfernung von Warzen u. Pigmentmälern verwendet. Zur Mundpflege werden auch organ. Superoxyde („Harnstoffsuperoxyde“) gebraucht. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 373—74. 21. 6—7. 10/1. 1935.) ELLMER.

**R. Sornet**, *Die Anwendungen von Cholesterin in der Kosmetik*. Verwendung in Lotions u. Hautcremes. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 29—32. Jan. 1935.) ELLM.

**Willibald Rehder**, *Die Kamille als wertsteigernder Bestandteil in kosmetischen Präparaten*. Abhandlung über die Herst. von Infusionen, „homöopath. Essenz“ u. Extrakten aus Kamillenblüten u. ihre Verwendung in Gesichtswässern, Crèmes u. Puder (Vorschriften). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 3—6. 19—20. 36—38. 10/2. 1935.) ELLM.

**Salamon und Seaber**, *Paraffin im Cassiöl*. Um einen Zusatz von Paraffin im Cassiöl festzustellen, bestimmen Vff. nach Entfernung der Aldehyde mit Bisulfit den Brechungsindex der nicht absorbierten Anteile. Bei n<sub>D</sub><sup>20</sup> > 1,5300 ist die Ggw. von Paraffin wahrscheinlich. (Perfum. essent. Oil Rec. 25. 277. 1934.) ELLMER.

—, *Nachweis von Petroleum in ätherischen Ölen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2837 referierten Arbeit von J. ZIMMERMANN. (Perfum. essent. Oil Rec. 25. 249. 21/8. 1934.) ELLMER.

**H. Ronald Fleck**, *Nachweis und Bestimmung von Triäthanolamin*. Das Material (Toilettencrem, Emulsionen) wird verseift mit CaO zur Trockne verdampft u. mit absol. A. sd. ausgezogen. 0,5 g des Rückstandes werden mit 0,5 ccm konstant sd. 57%ig. HJ u. 5 ccm W. im Glasschälchen verdampft. Der Rückstand wird mit 5 ccm Isopropylalkohol verrieben, durch 1 G 3-Sinterglastiegel filtriert u. 3-mal mit je 5 ccm des Isopropylalkohols unter jedesmaligem Absaugen gewaschen. Dann wird getrocknet u. für je 1 ccm Isopropylalkohol 1 mg als Löslichkeitskorrektur addiert. Gewicht mal 0,536 ergibt das vorhandene Triäthanolamin. Der F. der HJ-Verb. (169°) dient zur Identifizierung. (Analyst 60. 77—79. Febr. 1935. London, E. C. Jewry Street, Sir JOHN CASS Technical Inst.) GROSZFELD.

**Heinrich Mack Nachf.**, Ulm a. D., *Herstellung eines enthärtend wirkenden kosmetischen Reinigungsmittels*. Man mischt z. B. 1/2 kg reines Na-Metaphosphat mit 1,5 kg Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, mischt dann stufenweise 80 kg Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O u. 18 kg Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu. Der teilweise entwässerte Borax kann auch durch andere Salze, wie z. B. Carbonate, Phosphate, Salze der SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Thioschwefelsäure, ersetzt werden. (Oe. P. 139 863 vom 12/2. 1934, ausg. 27/12. 1934.) ALTPEPETER.

**Henri Jean Claverie und Élie Soussa**, Frankreich, *Kopfwaschmittel*. Lsg. A: 2 l fl. Seife, 50 g Na-Perborat, 50 g HOCl (?; „acide muriatique oxygéné“), 50 g Ca-Hypochlorit, 10 g NaHSO<sub>3</sub>, 100 g Weinessig, 20 g NH<sub>3</sub>, 2730 g W., alles zusammen verkochen u. 10 g Parfüm zugeben, hierauf filtrieren. — Lsg. B: 750 g SO<sub>2</sub>, 250 g Weinessig, 1 g Gentianagrün, 1 g Säureblau, mit W. auf 10 l auffüllen. Die Lsgg. werden nacheinander zum Waschen verwendet. (F. P. 771 670 vom 12/7. 1933, ausg. 13/10. 1934.) ALTPEPETER.

**Alfredo Saltarelli**, Bologna, Italien, *Haarwasch- und -festlegemittel*, bestehend aus 100 g Traganth, 150 g Borax, 250 g Glycerin, 125 g Rosenextrakt o. dgl. Duftstoff u. 15 l W. (It. P. 271 814 vom 14/7. 1928.) SALZMANN.

**Henri Jean Claverie und Élie Soussa**, Frankreich, *Haarfärbemittel*. Um Haaren einen bläulichsilbrigen Schimmer zu geben, benutzt man folgende Lsgg.: 1. 2 g Methylviolett u. 1000 g NaHSO<sub>3</sub> in 5 l W. 2. 2 g Säureblau, 750 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder SO<sub>2</sub>, in 5 l W. Zum Gebrauch wäscht man das Haar erst mit 25 Tropfen Lsg. 1 in 250 ccm w. W., u. dann mit einer gleichen Verdünnung der Lsg. 2, worauf man das Haar trocknet. (F. P. 771 671 vom 12/7. 1933, ausg. 13/10. 1934.) ALTPEPETER.

**Henri Jean Claverie** und **Élie Soussa**, Frankreich, *Mittel zum Reinigen gefärbter Haare*, besonders mit p-Phenylendiamin oder AgNO<sub>3</sub> gefärbter Haare. Man mischt 10 (g) Na-Perborat, 10 Ca-Hypochlorit, 2 K<sub>2</sub>O, 7 MgCO<sub>3</sub>, 10 Mehl, 10 Henna. Dieses Pulver wird kurz vor dem Gebrauch in sehr h. W. gel. u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach Aufhören des Aufbrausens bringt man die pastenartige M. auf das Haar, wo sie 25—45 Min. vorbleibt. Bei Ag-Färbungen setzt man auch noch Jod zu. (F. P. 771 569 vom 12/7. 1933, ausg. 12/10. 1934.)

ALTPETER.

**Emery Roth** und **Leo Spira**, Chicago, Ill., V. St. A., *Enthaarungsseife*. Man mischt trocken ein Erdalkalisulfid mit einer Seife. Die M. wirkt beim Lösen in W. z. B. gemäß:  

$$4 C_{15}H_{31} \cdot COONa + 2 SrS + 2 H_2O \longrightarrow 2 (C_{15}H_{31}COO)_2Sr + 2 NaSH + 2 NaOH.$$
 Man kann noch etwa 2 Gewichts-% Borsäure zusetzen, um das freiwerdende Alkali zu binden. (A. P. 1 982 268 vom 11/7. 1931, ausg. 27/11. 1934.)

ALTPETER.

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

**V. Sázarvský** und **K. Šandera**, *Wärmetechnologische und rechnerische Kontrolle der Arbeit in einer Verdampfanlage*. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 233—40. 22/2. 1935.)

PANGRITZ.

**O. Spengler** und **F. Tödt**, *Die Kontrolle des Verkochens von Zuckersäften unter Benutzung der elektrischen Leitfähigkeit*. 6. Mitt. Über die Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Zähigkeit, Brixgehalt und Quotient beim Kochprozeß. (5. vgl. C. 1934. II. 2760.) Aus Messungen der spezif. Leitfähigkeiten, Tempp., Quotienten u. Brixgehh. einer Reihe von Suden mit Quotienten von 85—99 Reinheiten wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Brixgeh. bei verschiedenen Quotienten u. ebenso vom Quotienten bei verschiedenen Brixgehh. unter den beim Kochprozeß obwaltenden Bedingungen abgeleitet. Aus Vergleichen zwischen den Leitfähigkeits- u. Zähigkeitsänderungen ergab sich, daß erstere während des Verkochens ein brauchbares Maß für die Zähigkeitsänderungen darstellt. Aus dem Zahlenmaterial läßt sich mit bemerkenswerter Genauigkeit die Abhängigkeit der Übersättigung u. des Brixgeh. von der Leitfähigkeit erkennen. Der Einfluß des Krystallgeh. auf die Leitfähigkeit von Füllmassen ist bedeutend; es besteht jedoch keine strenge Parallelität zwischen Leitfähigkeitserniedrigung u. Krystallgeh. (Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 84. 789—805. Nov. 1934.)

TAEGENER.

**H. Claassen**, *Schweflige Säure in der Melasse*. Erwiderung zu Bemerkungen der Versuchsanstalt der Hefeindustrie im Institut für Gärungsgewerbe betr. Verss. von DREWS (vgl. C. 1935. I. 489). (Zbl. Zuckerind. 43. 54—55. 19/1. 1935.)

GROSZFELD.

**L. M. Baeta Neves**, *Die Inversion der Saccharose*. (Chimica e Ind. 2. 97—99. 1934.)

WILLSTAEDT.

**B. L. Herrington**, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Lactose*. VI. Die Löslichkeit der Lactose in Salzlösungen; die Isolierung einer Verbindung von Lactose und Calciumchlorid. (V. vgl. C. 1935. I. 1877.) Lactose ist in molaren Lsgg. von CaCl<sub>2</sub> oder Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mehr l. als in W. Erhöhung der Salzkonz. bringt weitere Zunahme der Löslichkeit. Die Erscheinung steht im Zusammenhang mit der anormalen Drehung von Lactose in Salzlsgg. u. beruht auf Bldg. einer Molekülverb. von α-Lactose u. CaCl<sub>2</sub> in Lsg. Bei 25° liegt nur eine Verb. Lactose-CaCl<sub>2</sub>·7 H<sub>2</sub>O vor, die aus W. isoliert wurde: Krystalle, Mutarotationskonstante  $k_1 + k_2 = 0,523$ , Löslichkeitsangaben in einer Dreieckszeichnung im Original. Lactosehydrat ist außerordentlich l. in konz. Lsgg. von CaCl<sub>2</sub> (oder CaBr<sub>2</sub>), diese Lsgg. sind übersättigt u. doch sehr beständig. Das Vorliegen von Molekülverb. trägt möglicherweise zur Stabilität übersätt. Lactoselsgg., wie sie in Eiskrem u. Milchpulver gefunden wurden, bei. (J. Dairy Sci. 17. 805—14. 1934. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GROSZFELD.

**O. Spengler**, **W. Matthies** und **F. Tödt**, *Die Wasserbestimmung von Trocken- und Zuckerschnitzeln durch Schnellmethoden, insbesondere durch Messung der Dielektrizitätskonstanten*. Vff. prüften einige Methoden der Schnell-W.-Best. (Dest. mit Xylol, Anwendung von CaC<sub>2</sub>, Vakuumtrocknung, Messung der elektr. Leitfähigkeit, W.-Entziehung durch absol. A. u. Best. der spezif. Gewichtsänderung). Alle genannten Methoden eignen sich nicht für eine prakt. u. einwandfreie Überwachung der Trocknung von Schnitzeln u. Rüben, da sie zu lange dauern u. eine Unters. des Materiales im ursprünglichen Zustand nicht erlauben. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche die Best. des W.-Geh. durch die Prüfung der dielektr. Eigg. (Messung der DE.) mit Hilfe einer Röhrenapparatur ermöglicht. Beschreibung der Einrichtung u. Arbeitsweise. Inner-

halb von 10 Min. kann damit eine orientierende Unters. über den W.-Geh. von Schnitzeln durchgeführt werden. (Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 84. 941—53. Dez. 1934.) TAEGENER.

**E. Landt**, *Über die Verwendung der Quecksilberlampe zur Farbbestimmung*. In Verb. mit einer Quecksilberlampe als Lichtquelle hat sich das Stufenphotometer von ZEISS als einfacher u. leicht zu bedienender Farbmeßapp. für die Zwecke der Zuckerindustrie bewährt. (Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 84. 954—57. Dez. 1934.) TAEGENER.

## XV. Gärungsindustrie.

**Fernand Modiano**, *Alkoholverluste beim Lagern durch Verdampfen*. Je öfter Luftdruck u. Temp. schwanken u. je öfter ungefüllt wird, um so größer sind die Verluste. Die Verwendung von akt. Kohle in entsprechenden Vorr. zur Rückgewinnung verdampften A. sind nur in großen Anlagen rentabel. Kleinere Betriebe schützen sich entweder durch einen starken Anstrich von Aluminiumfarbe oder besser durch sog. Atmungsventile, wie sie bei der Lagerung von fl. Brennstoffen verwendet werden. (Bull. Ass. Chimistes Sucr. Dist. Ind. Agric. France Colonies 51. 511—13. Dez. 1934.)

SCHINDLER.

**M. van Laer**, *Das Oxydations-Reduktionspotential und seine Anwendung in der Brauerei*. Nach Definition von  $r_H$  u. dessen Best. worden die bisher gefundenen  $r_H$ -Werte für Maischen, Würzen u. Biere angegeben. Für Hefen ergeben sich z. B. folgende Werte: engl. obergärige Hefe (untergärige Hefe): vor der Gärung 21,24 (24,36), nach der Gärung 11,06 (11,77). (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand 36. 5—9. Jan. 1935.)

SCHINDLER.

**J. Raux**, *Beobachtungen an Gersten der Ernte 1934*. Gegenüberstellung der physikal. u. chem. Eigg. der Gersten von den verschiedenen französ. Anbaugebieten u. Vergleich mit der Ernte 1933. (Brasserie et Malterie 24. 262—69. 286—89. 5/12. 1934.) SCHINDL.

**A. Schmal**, *Die Hopfen der Ernte 1934*. Gegenüberstellung der Analysenwerte der Säuren, Harze u. des Gesamtharzgeh. von Hopfen verschiedener Provenienz (der Jahre 1932, 1933 u. 1934). Auffallend niedrig ist für 1934 der  $\alpha$ -Säuregeh., wodurch sowohl der Bitterwert als auch die antisept. Kraft um etwa  $\frac{1}{3}$  geringer sind. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 45. 283—84. 20/12. 1934.)

SCHINDLER.

**M. H. van Laer**, *Beitrag zum Studium der Hopfenextrakte*. Bestst. der antisept. Kraft von Extrakten verschieden alter Hopfen ergaben, daß diese bei Extrakten aus 2—3 Jahre alten Hopfen nicht höher ist als bei dem Naturhopfen. Bei einigen Extrakten war die antisept. Kraft sogar nicht höher als bei dem Originalhopfen. Aus dieser großen Ungleichmäßigkeit erklärt sich die immer noch seltene Verwendung von Hopfenextrakten, zumal der Biergeschmack in irgendeiner Richtung immer beeinflußt wird. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] 1. 388—90. Dez. 1934.)

SCHINDLER.

**Kjell Bengtsson**, *Die diastatische Kraft des Malzes*. Vortrag. (Svenska Brygarrefören. Månadsbl. 49. 353—69. Nov. 1934.)

WILLSTAEDT.

**Willi Wolfrum**, *Nebelmalz*. Erwiderung auf die Arbeiten von HAMBURG u. HAUSMANN (C. 1934. II. 3325 u. 4032), worin der Verbleib der auf das Grünmalz versprühten  $HNO_3$  erklärt wird. Die  $HNO_3$ -Gabe wirkt ähnlich einem Dünger u. ist beim Abräumen der unteren Darrhorde nicht mehr nachweisbar. (Brauer- u. Hopfenztg. Gambrinus 61. 141. Böhm. Bierbrauer 61. 458—59. 19/12. 1934.) SCHINDLER.

**Gérard Vanlaer**, *Tabellen und graphische Darstellungen der technischen Kontrolle*. Insbesondere für Brauereizwecke. (Brasserie et Malterie 24. 299—306. 314—20. 5/1. 1935.)

SCHINDLER.

**J. Ribéreau-Gayon** und **E. Peynaud**, *Untersuchungen über die Schönung der Weine*. Darst. im Zusammenhange mit folgenden Schlußfolgerungen: Zusatz von Gelatine oder Protein zu einer Tanninlg. von der bei Weißweinen vorliegenden Konz. erzeugt nur bei Ggw. von Metallsalzen Fällung (Bedeutung der Lüftung des Weines zur Erzeugung von  $Fe^{III}$ -Ionen). Besonders junge Weine enthalten Schleimstoffe, die als Schutzkolloide die Fällung verhindern; auch Erhitzung des Weines erzeugt Kolloide von gleicher Wrkg. Die Fällung der Proteine durch Tannin ist nicht vollständig, je nach Tanningeh. des Weines stellt sich Gleichgewicht ein. Das gel. Restprotein, die „Überschönung“ wird nur dann gefährlich, wenn spätere Erhöhungen des Gerbstoffgeh. einen Nd. hervorrufen können (seltener bei Rotweinen). Die Überschönung ist verbunden mit schlechter Flockung u. Klärung. Oft aufgestellte Behauptungen, daß bestimmte Tanninmengen bestimmte Proteinmengen koagulieren sollen, entbehren der Grundlagen. Übergelatinierte Weine werden

vorteilhaft mit Kaolin behandelt, das den Proteinüberschuß adsorbiert (besser als neuer Tanninzusatz). Auch genügend lange fortgesetzte Gärung vermag das überschüssige Protein zu beseitigen. Die  $[H]$  spielt eine überragende Rolle; Säureabnahme bedeutet Tanninzugabe, je saurer der Wein, um so mehr ist er überschönt, um so mangelhafter sind die Fällungen u. um so kleiner ist die Tanninmenge, die durch ein gegebenes Gewicht Protein ausgefällt wird. Für Casein u. Albumin ist die Flockung bei  $p_H = 3$  optimal.  $SO_2$  hat dabei nur Säurewrkg. Erhöhte Temp. (25—30°) bewirkt bei Tanninmangel oder zuviel Säure schwache Flockung u. Klärung sowie Überschönung. Abkühlung kann daher bei überschöntem Wein Nd. hervorrufen. Bei 70—80° tritt kein Nd. ein, u. eine Ausscheidung kann sich wieder lösen. Bei der Schönung trüber Weine ist der Trub nicht passiv. Negativ geladene Teilchen geben mit positiv geladenen nicht koagulierten Proteinen in Abwesenheit von Tannin Nd. (z. B. Kaolin u. kolloides Ferriphosphat). — Prakt. verwendet man für Rotweine 10—15 g Gelatine/hl oder Eiklar mit geringem Salzzusatz, um Globulin in Lsg. zu halten. Bei Weißwein eignet sich nur längere Zeit über 100° erhitzt gewesene Gelatine, höchstens 2—3 g/hl bei vorherigem Zusatz von 15—20 g Tannin. Empfehlenswert ist bei Weißwein Verwendung von 1—2 g Fischleim oder 10 g Casein/hl ohne Zugabe von Tannin. Weißwein mit weniger als 100 mg/l Tannin wird vorteilhaft auf diesen Geh. gebracht, besonders bei Geh. an natürlichem Protein. Die Mischung von Wein u. Klärmittel muß so rasch erfolgen, daß vorzeitige Ausscheidung vermieden wird. Im Laboratorium lassen sich Weißweine (Rotweine) mit 6 ccm einer Lsg. von 2,5 g/l Fischleim (25 g/l Gelatine) schönen. — Über zahlreiche weitere Einzelheiten vgl. Original. (Rev. Viticulture 81 (41). 5. 70 Seiten bis 411. 82. 8—13. 3/1. 1935.)

GROSZFIELD.

**Victor Sébastian**, *Aufbesserung der Weine durch teilweise Entwässerung*. Vf. bespricht die Vorteile der Zulassung einer Weinverbesserung durch Zusatz von Weindestillat. (Progrès agric. viticole 102 (51). 550—53. 619—26. 29/12. 1934.) GD.

**Mader**, *Der Einfluß der Veredlung auf die chemische Zusammensetzung des Mostes und des Weines*. Analysenergebnisse. Nach den Mittelwerten der Weine aus 9 unveredelten u. 13 veredelten Weinen ist bei ersteren der Geh. an  $P_2O_5$  erhöht, an N erniedrigt. Doch sind die Unterschiede nicht regelmäßig wiederkehrende. Besprechung von früheren Literaturangaben, nach denen Weine von veredelten Reben geschmacklich eher besser ausfallen, als von unveredelten. (Wein u. Rebe 16. 259—72. Jan. 1935. Mainz.)

GROSZFIELD.

**D. W. Steuart**, *Die Säuren des Apfelweines*. Angaben über Abnahme der Äpfelsäure u. Zunahme der Milchsäure u. Essigsäure bei Gärvers. sowie über Geh. von Handelsprodd. an diesen Säuren. Stets wurde ein Rest von Äpfelsäure in den Prodd. gefunden. Ausführliche Beschreibung der Untersuchungsmethoden. (Analyst 60. 88—90. Febr. 1935. Attleborough, WM. GAYMER & SON LTD.)

GROSZFIELD.

—, *Der Säuregehalt der Apfelweine*. Es wird über die bakterielle Aufspaltung der Äpfelsäure in Milchsäure u.  $CO_2$  berichtet, die durch zu geringen Säuregeh. des Mostes bedingt ist u. den Milchsäurestich hervorruft. Angaben über die Verhütung durch Erhöhung des Säuregeh. mit Milchsäure in den gesetzlich festgelegten Grenzen, Verwendung gärkräftiger Reinzuchtheffen u. Vergärung bei möglichst niedriger Temp. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 56. 23—24. 15/1. 1935.)

SCHINDLER.

**Paul Jaulmes**, *Über die flüchtige Säure der Weine*. Bei französ. Rotweinen ist die Korrektur der Säure für gebundenes  $SO_2$  in dem Destillat, in dem man die flüchtigen Säuren bestimmt hat, bei laufenden Arbeiten unzuweckmäßig, ebenso wie Anwendung einer Rektifizierkolonne zur Verhinderung des Übergehens von Milchsäure, anders bei Weinen mit hohem Milchsäuregeh. oder bei Weißweinen mit hohem  $SO_2$  u. Aldehydgeh. Eine amtliche Methode muß nicht allein in den häufigsten Fällen brauchbar sein, sondern darf gerade in Ausnahmefällen nicht versagen, weil gerade diese meistens zur Unters. gelangen. (Bull. Pharm. Sud-Est. 38. 452—56. 1934. Montpellier, Faculté de Pharm.)

GROSZFIELD.

**P. Jaulmes**, *Die Bestimmung der flüchtigen Säure in Weinen*. Die Störung durch mit übergahende Milchsäure ist nicht vernachlässigbar klein u. wird am besten durch eine vereinfachte Rektifikation nach näherer Angabe vermieden. Zur Best. des freien u. an Aldehyde im Destillat gebundenen  $SO_2$  neutralisiert Vf. sofort nach Best. der flüchtigen Säuren u. des freien  $SO_2$  nahezu mit  $Na_2CO_3$ , fügt dann zur Pufferung 20 ccm gesätt. Boraxlsg. zu u. titriert dann bei  $p_H = 9,5$  mit Jodlsg. Zu beachten ist, daß  $CH_3 \cdot CHO \cdot SO_3H$  einwertig ist u. daher für die acidimetr. Titration nur  $\frac{1}{2}$  des mit

Jodlsg. für SO<sub>2</sub> erhaltenen Wertes abzuziehen ist. (Ann. Falsificat. Fraudes 27. 547 bis 550. 1934. Montpellier, Faculté de Pharm.) GROSZFIELD.

**Comp. des Produits Chimiques et Charbons actifs Édouard Urbain**, Frankreich, *Gärbeschleunigung*. Der zu vergärenden Fl. wird soviel akt. Kohle zugesetzt, daß die Gärung beschleunigt wird, aber die Sterilisation der Fl. nicht in Erscheinung tritt. Es können nach diesem Verf. höhere Ausgangskonz. gewählt werden, die ohne Verwendung der akt. Kohle nur schwer gären würden. (F. P. 772 375 vom 29/7. 1933, ausg. 27/10. 1934.) SCHINDLER.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Ralph B. Derr**, Oakmont, und **Charles B. Willmore**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Herstellung von wasserfreiem Alkohol*. Die Alkoholdämpfe werden bei einer Temp. von 130—135° über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet, das zwischen 300—800°, vorzugsweise bei 350° durch Calcinieren aktiviert u. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF oder MnSO<sub>4</sub> als hygroskop. Stoffe imprägniert ist. Letzteres wird durch Mischen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer 5—20%ig. Lsg. dieser Salze u. anschließendes Trocknen bei 150—175° erreicht. Bei gleicher Temp. erfolgt die Regeneration der verbrauchten u. feuchten M<sub>1</sub>Vorr. (A. PP. 1 985 204 u. 1 985 205 vom 28/5. 1932, ausg. 18/12. 1934.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Vincent Toscani** und **Paul Reznikoff**, *Über den Eisengehalt von Lebensmitteln in einem Gemeindecrankenhaus*. (J. Nutrit. 7. 79—87. 1934. New York, Bellevue Hosp. Dep. Pathol.) SCHWAIBOLD.

**M. Patnaik**, *Der Jodgehalt indischer Nahrungsmittel*. Prüfung von 100 Nahrungsmitteln auf Jodgeh. Ergebnisse in Tabelle (vgl. Original). Angaben über Zusammenhang des Jodgeh. nationaler Kostarten in Indien mit dem dortigen Kropfvork. (Indian J. med. Res. 22. 249—62. 1934. Coonoor, S. India, Indian Research. Fund Association.) GROSZFIELD.

**F. E. Atkinson** und **C. C. Strachan**, *Kirschenbehandlung*. Teil I. *Schwefeldioxydbehandlung mit besonderer Berücksichtigung eines brauchbaren Säuregenerators*. Beschreibung der Behandlung, Zeichnungen der Anlage u. des Generators. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 136—37. Jan. 1935. Summerland, B. C., Dominion Experim. Station.) GROSZFIELD.

**Kochs** und **G. Siegel**, *Reifung der Tomaten durch Äthylenbegasung*. Gesunde grüne Tomaten lassen sich sehr gut sowohl nur mit Wärme u. genügend Feuchtigkeit, als auch einige Tage schneller durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nachreifen. Die mit u. ohne C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nachgereiften Tomaten sind den naturgeröteten ebenbürtig u. auslând. Prodd. überlegen. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 22. 83—85. 102—03. 31/1. 1935.) GROSZFIELD.

**F. T. Adriano**, **A. Valenzuela**, **E. C. Yonzon** und **C. G. Ramos**, *Die Behandlung einiger Früchte der Philippinen mit besonderer Berücksichtigung der Behandlung mit Äthylen, Borax und Paraffin*. Bericht über günstig verlaufene Reifungsverss. (Trop. Agriculturist 83. 161—64. Sept. 1934. Manila, Bureau of Plant Industrie.) GROSZFIELD.

**G. Krumbholz**, *Rhabarbersaft*. Prakt. Angaben zur Gewinnung des Saftes durch Auspressen der rohen Stiele u. Abscheidung der Oxalsäure durch CaCO<sub>3</sub>. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 22. 116—18. 7/2. 1935. Wageningen, Lab. v. Tuinbouwplantenteelt.) GROSZFIELD.

**E. C. Smith**, *Die Kühlhauslagerung von Geflügel*. I. *Gaseinkühlung von Hühnern*. Nach Verss. können bei unverzüglicher Einkühlung Hühner bei 30° F in Luft 2 Monate ohne ernstliche Schädigung gekühlt werden. Für längere Perioden ist Einfrieren nötig. Eine beobachtete grüne Verfärbung beruht nicht auf Fäulnis (kein Fäulnisgeruch, Fehlen von Bakterien). Die rechte Seite beim Pankreas wird schneller weich als die linke. Der besondere Mißstand in CO<sub>2</sub>, die Anschwellung des Ernährungskanals durch Gas, beruht auf Semipermeabilität des Traktes. Der Inhalt enthielt 95,5% CO<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit der 99%ig. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, was nur bei Permeabilität gegen CO<sub>2</sub>, nicht gegen Luft, möglich ist. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 345—47. 2/11. 1934.) GROSZFIELD.

**Colin H. Lea**, *Die Kühlhauslagerung von Geflügel*. II. *Chemische Veränderungen im Fett gaseingekühlter Hühner*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Vers. verhindert CO<sub>2</sub> prakt. Schimmel- u. Bakterienfäulnis in Hühnern bei 0°. Die Autolyse der Gewebe durch Enzyme läßt aber eine längere Lagerung der nicht ausgenommenen Vögel nicht

zu. Auch Fettoxydation kann (außer bei nahezu 100% CO<sub>2</sub>) Verderben nach längerer Dauer veranlassen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 347—49. 2/11. 1934. Cambridge, Low Temp. Research Station.) GROSFELD.

**Karl Struve**, *Über die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd bei Kochmarinaden.* 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur Höchstgabe von 100 g auf 100 l Aufguß hat sich zur Bekämpfung von Geleebakterien bewährt, die jedoch bei Abwesenheit von Zucker (Süßung mit künstlichem Süßstoff) an sich nicht mehr auftreten. (Dtsch. Fischerei-Rdsch. 1935. 33. 23/1. Wesermünde, Inst. f. Seefischerei.) GROSFELD.

**H. E. Cox**, *Die Zusammensetzung von Fischpasten.* Tabellen u. Einzelangaben. Über Einzelheiten vgl. Original. (Analyst 60. 71—75. Febr. 1935. London E. C. 3, 11 Billiter Square.) GROSFELD.

**C. H. Manley**, *Bemerkungen zu Fischpasten.* Eine Probe Lachspaste (potted salmon) enthielt 80% Lachs u. 20% Stärkefüllung (6,6% wasserfreie Stärke). (Analyst 60. 76—77. Febr. 1935. Roundhay, Leeds, 86, Shaftesbury Avenue.) GROSFELD.

**Tr. Baumgärtel**, *Rohe oder pasteurisierte Milch?* Besprechung des Nutzens der Pasteurisierung im Zusammenhange. Abwägung der Vor- u. Nachteile von pasteurisierter Milch gegenüber Rohmilch. (Milchwirtschaftl. Zbl. 63. 317—25. 1934. München.) GROSFELD.

**G. Génin**, *Die Korrosion der Metalle bei der Herstellung der kondensierten Milch.* Nach Verss. mit Metallplättchen, die einige Stunden oder Tage, selbst 40—60 Tage, an verschiedenen Stellen der Apparatur ausgesetzt wurden, ist Korrosion besonders an den Stellen bedeutend, wo die Milch auf eine bestimmte Temp. gebracht wird. Im Verdampfer ist die Korrosion bei n. Milch stärker als bei gezuckerter. Besonders stark wird Cu angegriffen. In kontinuierlich arbeitenden Apparaten ist sie besonders in bezug auf Monelmetall u. Ni viel geringer als in solchen mit Unterbrechung. In der Praxis stellt sich bei den Metallen bald automat. Schutz gegen Korrosion durch Überziehen mit einer Schutzhaut ein, die aber bei Cu weniger wirksam ist. (Lait 15. 159—67. Febr. 1935. Paris.) GROSFELD.

**W. Ritter**, *Untersuchungen über das Fischigwerden der Butter. I. Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse.* Literaturbesprechung. (Schweiz. Milch-Ztg. 1934. Nr. 101/05. 36 Seiten. Liebfeld-Bern. Sep.) GROSFELD.

**W. Ritter** und **M. Christen**, *Untersuchungen über das Fischigwerden der Butter. II. Der Metallgehalt von Rahm und Butter.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus Bestst. des Cu- u. Fe-Geh. von Milch, Rahm u. Butter ergab sich, daß mit steigendem Cu-Geh. die Neigung zum Auftreten chem. Fehler, wie Fischigwerden, Metallschaltalgieerden im allgemeinen zunimmt. Das Ausbleiben einer exakten Beziehung deutet aber darauf hin, daß neben der Metallwrkg. auch andere Vorgänge, insbesondere Bakterientätigkeit, im Spiele sind. (Schweiz. Milch-Ztg. 1935. Nr. 5. 9 Seiten. Liebfeld-Bern. Sep.) GROSFELD.

**T. Storgårds**, *Einwirkung der Fütterung auf die Qualität der Butter.* Die Verfütterung von verdorbenem bzw. gegorenem Futter (gewöhnliche Silage, Rübenschnitzel usw.), sowie von größeren Mengen frischen Futters (Grummet, Hackfrucht- u. Zuckerrübenblätter, Futtermarkkohl usw.) verursacht Geruch- u. Geschmacksfehler in der Butter. Die harte Konsistenz der Winterbutter rührt in Finnland vor allem von der Verfütterung von Heu, Hafer u. Sojaschrot her. Auch eine reichliche Fütterung von richtigem A. I. V.-Futter übt keine nachteilige, sondern im Gegenteil eine günstige Einw. auf die Qualität der Butter aus. (Karjalainen 11. 12—15. 11/1. 1935. Jokioinen, Staatl. Milchwirtschaftl. Vers.-Stat.) KARSTRÖM.

**F. Kieferle**, *Der gegenwärtige Stand der Technik der Schmelzkäserei.* Bei hochwertigem Schmelzkäse hat sich Zusatz von Citronensäure als Geschmackskorrigens u. zur Haltbarmachung bewährt. Besondere Ausführung des Schmelzvorganges (Erhitzungsdauer bis zu 20 Min., kräftige Bearbeitung durch Rührwerk, Zugabe von W.) führt zu Prodd. von eigenartiger butterartiger Konsistenz u. sahnähnlicher Steifheit. Angaben über Verpackungsmaterial. Erörterung der Zulassungsfrage von Konservierungsmitteln. (Milchwirtschaftl. Zbl. 64. 19—23. Jan. 1935. Weihenstephan, Südd. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GROSFELD.

**Otto Gratz**, *Neue Wege der Schmelzkäsefabrikation.* Nach Verss. ließ sich durch Zusatz einer Milchsäurebakterienkultur zum Schmelzgut die Gefahr der Schmelzkäseblähung mehr oder weniger vermindern. (Milchwirtschaftl. Zbl. 64. 23—26. Jan. 1935. Budapest.) GROSFELD.

—, *Zur Chemotechnik der Schmelzkäsefabrikation.* Hervorhebung der Vorteile der *Johansalze* (Alkalisalze der Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäure) als Schmelzmittel.

(Milchwirtschaftl. Zbl. 64. 32—34. Jan. 1935. Ludwigshafen a. Rh., Chem. Fabrik J. A. BENCKISER G. m. b. H.) GROSZFELD.

**G. Guittonneau, J. Keilling und E. Lancelot**, *Stärke und Lochbildung der Käse aus gekochter Käsemasse*. Hinweis auf Vork. von Stärke in Käseemilch u. dadurch bedingte fehlerhafte Lochbildg. durch Buttersäuregärung. Vermeidung durch Sauberkeitsmaßnahmen im Stalle u. Abscheidung der Stärke aus der Milch durch Absetzenlassen oder Schleudern. (Ind. laitière 58. Nr. 8. 1—3. 1934. Lab. National des Industries.) GROSZFELD.

**J. Keilling**, *Das Rot der Tablards*. Der Käsefehler beruht nach Verss. (Prüfungen auf Nitrate) darauf, daß Nitrate in die Paste eindringen u. durch Oberflächenmikroben zu Nitriten reduziert werden, die dann Rosafärbung hervorrufen. (Ann. Falsificat. Fraudes 27. 600—602. Dez. 1934. Polygny, Station régionale de Recherches laitières.) GROSZFELD.

**Hilde Zschäbitz**, *Das Tomatenrefraktometer in der Praxis*. Der Unterschied zwischen Refraktometeranzeige u. Eintrocknungsmethode nimmt mit abnehmender Reife der Tomaten zu. Bei grünen harten Tomaten zeigte erstere 3,4—3,6, letztere 5,0—5,5% Trockenmasse an. Erklärung durch den höheren Geh. der unreifen Früchte an Säuren, den geringeren an Zucker. Die Skala des Tomatenrefraktometers bezieht sich nur auf die Messung reifer Früchte u. liefert dann prakt. richtige Werte. (Obst- u. Gemüse-Verwertg. Ind. 22. 103—04. 31/1. 1935. Braunschweig, Konserverversuchstation.) GROSZFELD.

**J. Ch. Kotljar**, *Abänderung der Kjeldahl-Preglschen Stickstoffbestimmungsmethode und ihre Anwendung auf Konserven*. Beschreibung der Abänderung u. Erläuterung durch Zeichnung, vgl. Original. Nach vergleichenden Verss. lieferte das Halbmikroverf. mit 0,02—0,04 g Substanz ebenso genaue Ergebnisse wie das Mikroverf. (Z. analyt. Chem. 100. 104—12. 1935. Odessa, Zentrales wissenschaftliches Forschungsinstitut für Konserven- u. Obst-Gemüseindustrie.) GROSZFELD.

**Arthur W. Thomas und Marguerite A. van Hauwaert**, *Genauere Methode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in Eiern*. Beschreibung u. Zeichnung eines App. (vgl. Original). Wichtig ist die Messung des durchgeleiteten Luftvol. 1200 l Luft (240 l/Stde.) genügen, um den lose gebundenen N aus Eiprüben mit 1,3—6,1 mg für 100 g davon quantitativ auszutreiben. Dabei soll p<sub>H</sub> des Eiinhaltes mindestens 9,5, aber nicht über 10,7 (Zers. sonst nichtflüchtiger N-Verbb.) betragen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 338—42. 15/9. 1934.) GROSZFELD.

**Carl Urbach**, *Die Methoden der Photometrie mittels Absorptionsgraden bei der Prüfung von Milch und Molkereiprodukten*. Beschreibung der colorimetr. Milchzuckerbest. mit dem Stufenphotometer von PULFRICH: 10 ccm Milch werden nach CARREZ geklärt u. auf 100 ccm verd. Vom Filtrat werden 10 ccm abermals auf 100 ccm verd. Man gibt 2 ccm davon in ein FOLIN-Röhrchen, fügt 2 ccm Cu-Reagens (15 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 300—400 ccm W. + 3 g Alanin + 2 g Seignettesalz. Ferner 3 g kryst. CuSO<sub>4</sub> in 50—75 ccm W. u. beides nach Mischung auf 500 ccm gebracht), 2 Tropfen 10%ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. zu u. hält genau 5 Min. im sd. W.-Bad. Nach Abkühlen unter dem Wasserhahn in 1—2 Min. fügt man 2 ccm Farbreagens (150 g Molybdänsäure, 75 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf besondere Weise mit W. u. 300 ccm 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 1 l gel.) zu, bringt nach 1 Min. mit W. auf 25 ccm u. kann nach 10 Min. in einer Dicke von 5 mm mit Farbfilter S 61 messen. Die Färbung bleibt 1 Stde. konstant, um dann langsam abzunehmen. Der Zuckerwert wird aus einer Tabelle im Original entnommen. (Lait 15. 129—41. Febr. 1935. Prag, Deutsche Univ.) GROSZFELD.

**K. Jeschki**, *Über die Peroxydasereaktion bei hoch- und momenterhitzter Milch*. Bemerkungen zu ZÄCH (vgl. C. 1934. II. 860). Entgegnung dazu von ZÄCH. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 324—25. 1934. Wien, Bundesanstalt f. Lebensmittelunters.) GROSZFELD.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges. und Albert Datz**, Frankfurt a. M., *Lecithinerzeugnis*. Man mischt frischen Sojaschlamm mit einem Trägerstoff, z. B. Casein, Gelatine, Pflanzeneiweiß, Traubenzucker, u. trocknet die M. durch Zerstäuben mit Hilfe von w. Luft. Die wss. Lecithinemulsion kann auch vor der Vermischung vom Öl befreit werden. (E. P. 417 552 vom 18/12. 1933, ausg. 1/11. 1934.) BIBERSTEIN.

**Lacto-Yeast Co., Inc.**, übert. von: **William Ludwell Owen**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Acidophilus- und Hefekulturen in Symbiose*. Eine mit Milchsäure angesäuerte dünne Malzwürze wird mit einer aus Milch gezüchteten Reinkultur von *Lactobacillus*

*acidophilus* beimpft. Nach der Entw. bei 30—34° während 1—2 Tagen wird zu dieser Würze Hefe (*Saccharomyces cerevisiae* oder ellipsoideus) hinzugefügt u. unter starker Belüftung 24 Stdn. wachsen gelassen. Nach der üblichen Würzelfiltration wird die M. wie Preßhefe weiter verarbeitet. Sie dient als *Nahrungsmittel* u. zu therapeut. Zwecken. (A. P. 1 980 083 vom 16/2. 1932, ausg. 6/11. 1934.) SCHINDLER.

Sharp & Dohme, Inc., übert. von: John Reichel und Harry A. Cheplin, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Milchsäurebakterien enthaltende Fruchtsäfte*. Die nach A. P. 1 957 555; C. 1934. II. 3452 gewonnenen haltbaren *Acidophilus*-Reinkulturen werden Frucht- u. Pflanzensäften zur Herst. von Getränken ohne vorhergehende Pasteurisation bei 1—5° zugesetzt u. zwar in solcher Konz., daß in 1 cem des fertigen Prod. je nach der gewünschten Wrkg. 200—1000 Millionen Bakterien enthalten sind. Die Eigg. des Prod. können durch Gärenlassen beliebig verändert werden. (A. P. 1 985 622 vom 10/6. 1931, ausg. 25/12. 1934.) SCHINDLER.

Alfred Behre, *Kurzgefaßtes Handbuch der Lebensmittelkontrolle für Lebensmittelchemiker, Verwaltungs- und Gerichtsbehörden sowie Erzeuger, Verkäufer und Verbraucher von Lebensmitteln*. Tl. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1935. 8°.

2. Lebensmittelkunde. (VIII, 228 S.) Lw. M. 7.60.

E. Alvarez Ullan, *El aceite de oliva como alimento y condimento*. Madrid: Unión Poligráfica 1934. (66 S.) 4°.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

M. K. Thornton jr. und F. F. Bishop, *Mahlversuche mit Ölsaaten*. Angaben über Ausbeuten bei wechselndem W.-Geh., bei verschiedenen Temp. u. kürzerer oder längerer Erhitzungsdauer. Tierfütterungsverss. mit Preßkuchen aus Ansätzen, denen vor dem Erwärmen CaCO<sub>3</sub> bzw. FeSO<sub>4</sub> zugegeben war. (Cotton Oil Press 18. Nr. 4. 25. 1934.) LIMBACH.

F. Turner, *Sojabohnen und Sojabohnenöl*. Übersicht. (Oil Colour Trades J. 87. 311—14. 1/2. 1935.) PANGRITZ.

Seiichi Ueno und Haruichi Ikuta, *Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren des japanischen Chrysalidenöles*. Die gesätt. Fettsäuren des Chrysalidenöles (25,7% der Gesamtsäuren) bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure, neben Stearinsäure; außerdem enthalten sie eine C<sub>20</sub>- oder C<sub>22</sub>-Säure. Die von KAWASE (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 40 [1921]. 664 T.) isolierte „*Isopalmitinsäure*“ konnte nicht gefunden werden. Eine Säure der Zus. C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (F. 58,5°) hat sich als ein kaum trennbares Gemisch der C<sub>16</sub>- u. C<sub>18</sub>-Säure erwiesen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 124 B bis 126 B. 1934. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

S. Neogi, *Eine Schnellmikrobromidprobe zum Nachweis von Leinöl in Senfsamenöl*. 1 Tropfen Öl wird auf einem fettfreien Objektträger mit der Kante eines zweiten Objektträgers nach näherer Angabe ausgestrichen u. 20—25 Min. einer Br<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt, dann kurze Zeit zur Entfernung des Bromüberschusses gelüftet u. nach Feststellung des physikal. Aussehens mit einer Mischung gleicher Teile Ä. + PAe. verrührt. Aus der Menge eines weißen quargähnlichen (curdy) Nd. läßt sich auf die Menge von vorhandenem Leinöl schließen. Die Probe verlief negativ bei 10 Proben Senfsamenöl, Baumwoll-, Arachis-, Kapok- u. Mowrahöl, stark positiv bei Leinöl, auch gekocht, u. Fischöl. Mischungen von 5—50% Leinöl mit Senfsamenöl lieferten noch Nd., 2% nicht mehr. (Analyst 60. 91—92. Febr. 1935. Khulna, Bengal, Public Health Lab.) GROSZFELD.

Fa-Wu Cheng, *Weitere Notizen über die vorgeschlagene Methode zur Reinheitsprüfung von chinesischem Holzöl*. Das vom Vf. (Trans. Science Soc. China 8 [1934]. 97. Science [China] 18 [1934]. 758) vorgeschlagene Verf. zur Ermittlung von Verfälschungen von chines. Holzöl beruht auf der Best. einer „Differenzkonstante“ D, die als die Differenz der mit 10 000 multiplizierten Brechungsindices des ursprünglichen Öls u. seines unpolymerisierbaren Anteils definiert ist. Sie hat den Wert 155—158; z. B. n<sub>D</sub><sup>25</sup> für reines Öl 1,5192; für den unpolymerisierbaren Anteil 1,5036; D. 156. — Die Zugabe von chines. vegetabil. Talg als Verfälschungsmittel wird in einer Erhöhung von D erkannt. Durch Best. auch der SZ. des unpolymerisierbaren Anteils läßt sich das Verf. verbessern, um gleichzeitige Verfälschung mit Kolophonium u. pflanzlichen Ölen zu erkennen. (J. Chin. chem. Soc. 2. 351—53. Dez. 1934.) BEHRLE.

**Carl van Overstraeten**, Belgien, *Reinigungsmittel*, das zur Verstärkung der Reinigungs- u. Bleichwrg. von Seifensgg. bestimmt ist, bestehend aus 63,5—64 (Teilen)  $\text{NH}_3$ , 30 Terpentin, 5 Na-Perborat u. 1—1,5 Olein. (F. P. 773 840 vom 16/5. 1934, ausg. 16/11. 1934. Belg. Prior. 16/5. 1933.) SCHREIBER.

**Loro Émile Baroni**, Frankreich, *Reinigungsmittel*, bestehend aus 33—35 (‰) Ätzalkali, dem als Geruchsstoff z. B. Nitrobenzol zugegeben ist, 17—20  $\text{NaOCl}$  u. 45 bis 50 W. — Der Geruchsstoff soll den Cl-Geruch der Lauge überdecken. (F. P. 771 737 vom 4/4. 1934, ausg. 15/10. 1934.) SCHREIBER.

**N. V. Koninklijke Vereenigde Tapijfabrieken**, Rotterdam, Holland, *Reinigungsmittel für gefärbte Gewebe*, bestehend aus wasserlöslichem Alkohol, Essigsäure u. dem Salz einer gegen Säuren, Kalk u. Magnesiumverbb. beständigen, sulfonierten organ. Verb. — Z. B. finden sulfonierte Öle, Fettalkohole, arom. Verb. Anwendung. (E. P. 419 846 vom 3/1. 1934, ausg. 20/12. 1934. Holl. Prior. 1/6. 1933.) SCHREIBER.

**Albert E. Hale** und **Georges L. Hale**, Montreal, Quebec, Canada, *Teppichreinigungsmittel*, bestehend aus  $\text{A}$ ,  $\text{CCl}_4$ , einem fein verteilten festen, wasserunl. Stoff, wie gemahlenem Bimsstein,  $\text{NH}_3$ , Seife u. W. (Can. P. 335 693 vom 13/8. 1932, ausg. 19/9. 1933.) R. HERBST.

**R. Fulda** und **J. Max**, Paris, *Fleckenentfernung*. Zur Entfernung von *Fettflecken* trinkt man am Fleckbild das Gewebe mit einem flüchtigen fettlösenden organ. Lösungsm., worauf das Fleckbild mit einem adsorbierenden Pulver bestreut wird u. so Lösungsm. wie Fett entfernt werden. (Belg. P. 388 971 vom 3/6. 1932, Auszug veröff. 14/1. 1933.) R. HERBST.

**René Dalivoust**, Frankreich, *Auffrischungsmittel* für beschlagene oder mit Anstrichen, Lacken versehene Oberflächen von Metallen o. dgl., bestehend aus 30—50 (Teilen) Kaolin, 10—20 Talkum, 18—30 künstlichem oder natürlichem Harz, 4—15 A., 5—18  $\text{NH}_3$ , 1—10 Aceton. (F. P. 772 648 vom 1/8. 1933, ausg. 2/11. 1934.) SCHREIBER.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

—, *Die Zukunft der Seife in der Textilindustrie ist unsicher*. Seife wird neuerdings vielfach durch die sulfonierten Öle, Fettalkoholderiv. usw. ersetzt; für die Wollwäsche haben STOTT u. MENGI (C. 1935. I. 978) die Verwendung von *Wollschweiß* empfohlen; es wurde festgestellt (RHODES u. BASCOM, C. 1931. II. 3562), daß Seife bereits in  $\frac{1}{4}\%$  Lsg. mit  $\text{pH} = 10,7$  bei einer Temp. von  $40^\circ$  ihr höchstes Reinigungsvermögen erreicht; zur Erhöhung der Waschkraft, namentlich bei der Tuchwäsche, ist ein Zusatz von *Na-Silicat* sehr wirksam (CARTER, C. 1932. II. 1715); es besteht die Möglichkeit, gute, seifenfreie *Shampoos* herzustellen. Allerdings sollen die *Fettalkoholsulfonate* auf Eisen u. Stahl korrodierend, auf die Haut, in *Rasierseifen*, reizend wirken (WELWART, C. 1933. II. 1748). (Text. Colorist 56. 765—66. 1934.) FRIEDEMANN.

—, *Korrektur des Gebrauchswassers in den Arbeitsbädern selbst*. Empfehlung der W.-Enthärtung mit *Calgon* (Herst.: CHEM. FABRIK JOS. A. BENCKISER, Ludwigs-hafen a. Rh.). (Appretur-Ztg. 26. 197—99. 31/12. 1934.) FRIEDEMANN.

**H. D. Martin**, *Die fleckenlose moderne Bleicherei*. Angaben über Anlagen u. Arbeitsweise zur Erzielung tadelloser Bleichware. (Text. Colorist 57. 53—54. Jan. 1935.) SÜVERN.

**L. Bonnet**, *Notizen über die Zersetzung von Hypochloriten*. Über die Zers. von *Hypochloritlsgg.* durch erhöhte Temp., Sonnenlicht u. katalyt. wirkende Oxyde ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ) im Dunkeln u. am Licht. Ein Gelbfärben der Bleichlsgg. mit alkal. Bichromatlsg. zum Schutz gegen UV-Strahlen ist zwecklos. Am besten halten sich Hypochloritlsgg., die chlorometr.  $12^\circ$  messen, weshalb man konzentriertere auf diesen Grad verdünnen soll. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 39. 29—30. Jan. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Beachtenswertes aus der Schlichterei*. Prakt. Ratschläge. (Z. ges. Textilind. 38. 34—35. 9/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**A. Schaarschmidt**, *Die Ursache der gefürchteten Carbonisierflecken*. Bemerkungen zu der C. 1935. I. 331 ref. Arbeit von RYCZYNSKI. Vf. vermutet als häufige Ursache der Carbonisierflecke ungeeignete Schlichten u. unvollkommenes Entschlichten. (Z. ges. Textilind. 38. 35—36. 9/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**H. Boxser**, *Kautschuklatex als Mittel beim Fertigmachen von Textilien*. Vorschriften für die Verwendung von Latexmischungen, die Verwendung von Latex mit Stärke

u. von Netzmitteln zusammen mit Latex. Die Hände dürfen mit Rohlatex nicht in Berührung gebracht werden, Häute auf der Latexoberfläche müssen durch Abseihen entfernt werden, ungewöhnliche Tempp. sind zu vermeiden, ebenso Cu-Gefäße u. Ca-, Ba- u. Al-Salze, die koagulierend wirken. (Text. Colorist 57. 24—26. Jan. 1935.)  
SÜVERN.

**Gordon M. Kline**, *Feuchtigkeitsaufnahme durch aeronautische Textilien*. Vf. hat eine Reihe derartiger Gewebe auf ihre W.-Aufnahme untersucht. Er bediente sich dazu verschiedener Hygrostaten mit 0% Feuchtigkeit (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 86% (gesätt. KCl-Lsg.), 94% (gesätt. KNO<sub>3</sub>-Lsg.), 97% (gesätt. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg.) u. 100% (W.). Es fand sich, daß mercerisierte u. unmercerisierte Baumwollstoffe steigende Mengen von W., bis rund 20% bei 100% relativer Feuchtigkeit, aufnehmen. Mit *Cellulosenitrat* imprägnierte Gewebe nehmen höchstens 12% auf; mit *Acetat* imprägnierte Stoffe verhalten sich bis einschließlich 97% relativer Feuchtigkeit ähnlich, bei 100% aber nehmen sie 30—55% W. auf. Die W.-Aufnahme erreicht erst nach rund 4 Wochen ihr Maximum. Die W.-Aufnahme von *Nitro-* u. *Acetylcellulose* ist angesichts der großen Brennbarkeit der Nitrocellulose sehr bedeutsam. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 4—7. 14/1. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**W. Pflumm**, *Entfetten und Spülen von Wollstückware*. (Vgl. hierzu C. 1934. II. 3566.) (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 869. Nov. 1934.) SÜV.

—, *Farbausbluten bei Wollwaren*. Bei weißbunten Geweben tritt Ausbluten ins Weiß häufig ein, wenn zu scharf, besonders zu alkal., gewaschen wird. Vertragen die Farben ein leicht saures Bad, so sind als neutrale Mittel *Gardinol*, *Lissapol*, *Igepon* oder *Praestabilol* zu empfehlen. Zum Aufhellen angeschmutzter Weißen ist *Biancal* oder auch *ionisiertes Öl* brauchbar. (Wool Rec. Text. Wld. 47. 153—55. 17/1. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**F. Kollmann**, *Neue Erfahrungen mit der künstlichen Holztrecknung*. Allgemeine techn. Bemerkungen. (Holztechn. 15. 5. 5/1. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**Ernest A. Rudge**, *Studien über die Zersetzung von Holz unter technischen Bedingungen*. VI. *Zementverkleidungen*. (V. vgl. C. 1935. I. 174.) Vf. untersucht die Einw. von verschiedenen Zementen auf Bauholz u. findet, daß die Einw. an die Ggw. von Feuchtigkeit geknüpft ist. *Zemente auf Ca-Basis* (Portlandzement usw.) wirken ungünstig auf Holz ein, während dies bei *Al-Zementen* (*Gießzement*, *Ciment fondu*) nicht der Fall ist. Bei *Kalkzementen* ist die Holzzerz. mit der Einwanderung von Ca-Verbb. in das Holz verbunden. Die Wanderung anorgan. Ionen aus dem Holz, namentlich an solchen Stellen, die freier W.-Verdunstung ausgesetzt sind, scheint eine wesentliche Ursache der „*Grundflächen-Erosion*“ von Pfosten, die in Zement eingelassen sind, zu sein. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 125—26. 1934.)  
FRIEDEMANN.

**Ernest A. Rudge**, *Studien über die Zersetzung von Holz unter technischen Bedingungen*. VII. *Telegraphenpfähle*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Studien an Telegraphenpfählen zeigten, daß für die Zers. neben genügender Feuchtigkeit die Wanderung anorgan. Ionen im Holz nach Stellen hoher Konz. wesentlich ist (vgl. C. 1934. I. 479). Die Stellen mit hohem Geh. an anorgan. Stoffen liegen konzentriert mit den Jahresringen u. geben zu Faserschwächung durch Bldg. von Verbb. der Cellulose u. ihrer Abbauprod. mit anorgan. Stoffen, vor allem Ca, Anlaß. Das *Kreosotieren* verhindert diesen Abbau nicht oder doch nur durch Porenverstopfung, sondern nur den Zerfall durch Mikroben. Da der zur Holzzerz. nötige W.-Geh. nur durch grobe Feuchtigkeit erreicht werden kann, so ist ein Schutzanstrich das beste Hilfsmittel. Der durch Ionenwanderung hervorgerufene Festigkeitsabfall ist äußerlich nicht erkennbar u. daher ist gelegentliche Probeentnahme u. Prüfung auf hohen u. unregelmäßigen Aschengeh. ratsam. Die Tatsache, daß Holz stets anorgan. Salze (vor allem Ca) enthält, spricht nach Vf. nicht gegen die Zerstörung des Holzes durch diese Salze beim Lagern unter der Wrkg. hoher Feuchtigkeit. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 208—11. 1934.)  
FRIEDEMANN.

**Judson A. de Cew**, *Die schädliche Wirkung von Gasen bei der Papierfabrikation*. Luft an u. in der Faser erschwert die Benetzung, die mitgerissene Luft läßt den Stoff im Holländer stark anschwellen, besonders, wenn alkal. gearbeitet wird; Alaunzusatz behebt durch Erhöhung der Oberflächenspannung diesen Mißstand. Sauerstoff kann zu Oxydation der Cellulose u. Faserschwächung führen, besonders, wenn im *Jordan* bei erhöhtem Druck gearbeitet wird. Vf. rät, dem Stoffbrei die Gase durch Vakuum zu entziehen. Wiederholung dieses Arbeitsganges vor dem Eintritt des Stoffes in die

Papiermaschine verhütet Schäumen u. schlechtes Entwässern des Stoffes. (Paper Trade J. 100. Nr. 5. 31—32. Jan. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Chemische Behandlung und Filtration von Flußwässern für Papierfabriken.* Allgemeine Übersicht. (Papeterie 57. 10—17. 10/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**Maurice Déribéré**, *Saure Farbstoffe für die Papierfabrikation.* Obgleich die sauren Farbstoffe auf der Cellulosefaser nicht ziehen, finden sie doch in Kombinationen wegen ihrer guten Löslichkeit u. ihres guten Egalisierens Verwendung. Vf. nennt u. a.: *Chinolingelb NJ Naphtholgelb S, Tartrazin Orange MNO, Echlichtorange WJ, Brillant-crocein Ponceau R, Eosin, Erythrosin, Phloxin u. Rose bengale.* (Papeterie 57. 2—9. 10/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**Wayne A. Sisson**, *Röntgenstrahlenuntersuchung der Krystallorientierung in Cellulosefasern. Natürliche Fasern.* (Vgl. Sisson u. Clark, C. 1934. I. 1133.) Bei gut orientierten Fasern ist es nicht möglich zu bestimmen, ob die Krystalle immer mit einer bestimmten kristallograph. Ebene || zur Vorderfläche der Zellwand angeordnet oder beliebig um ihre eigenen Achsen gedreht sind. Bei Fasern mit starker Abweichung von der Parallelorientierung oder großem Spiralwinkeldurchmesser lassen sich dagegen diesbzgl. Feststellungen machen. Bei beliebiger Drehung der Krystallite um ihre eigenen Achsen werden die Interferenzflecken von den Ebenen parallel zur Faserachse [(101), (10 $\bar{1}$ ) u. (002)] gleich, bei beschränkter Drehbarkeit ungleich sein. Die theoret. selektiven Spiralfaserdiagramme werden für verschiedene Durchmesserwerte abgeleitet. Diagramme, die selektive Spiralstruktur zeigen, werden synthetisiert, indem *Valonia*-Schnitte während der Aufnahme um eine den Winkel zwischen den Celluloseketten habierende Achse gedreht wurden, ferner, indem Drehaufnahmen unter Spannung getrockneter Filme von *Bakteriencellulose* bei verschiedenem Winkel zwischen Spannungsachse bzw. Filmebene u. Strahlenrichtung gemacht wurden. Zur Synthese von Diagrammen, die nichtselektive Spiralstruktur zeigen, wurde ein Bündel unter verschiedenen Winkeln verdrehter *Hanf*fasern aufgenommen, oder ein Bündel von Hanffasern wurde unter verschiedenen Winkeln gegen den Strahl geneigt u. während der Aufnahme gedreht. Vf. schließt, daß die Krystallite der natürlichen Fasern nichtselektive Orientierung aufweisen. Wenn in der wachsenden Faser die Neigung zur selektiven Ablagerung der Cellulosekrystallite in der Zellmembran besteht, dann ist in reifen Fasern die Abweichung vom idealisierten Zustand so groß, um zusammen mit der verzerrten Gestalt Röntgenstrahlen gegenüber einer nichtselektiven Orientierung äquivalent zu sein. Die bei Spiralfasern gefundene nichtselektive Orientierung steht mit dem Vork. von Cellulose als mehr oder weniger konz. Schichten in der Zellwand nicht im Widerspruch, erfordert aber Diskontinuität der kristallinen Struktur dieser Schichten. Diese müssen aus kleineren Unterteilungen oder Krystalliten bestehen, die in der Zellwand der reifen Faser so angeordnet sind, daß sie in bezug auf die Zellwand nichtselektive Orientierung aufweisen. (Ind. Engng. Chem. 27. 51—56. Jan. 1935. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) KRÜGER.

**G. V. Palmrose**, *Betriebsprobe zur genauen Bestimmung von gebundenem Schwefeldioxyd.* Die Methode beruht auf der quantitativen Oxydation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> durch KJO<sub>3</sub>. Im Gegensatz zu älteren Methoden läßt sich die Titration auch in Ggw. von Ligninprodd. durchführen. In einen kleinen Erlenmeyer gibt man 75 cem dest. W., 2—4 Tropfen Methylrot u. einige Tropfen KJ-Stärke, dann 2 cem der Prüflsg. u. titriert mit  $\frac{1}{8}$ -n. KJO<sub>3</sub>; die Gesamt-SO<sub>2</sub> wird durch Multiplikation der verbrauchten cem KJO<sub>3</sub> mit 0,2 erhalten. Enthält die Lsg. kein Lignin, so wird mit  $\frac{1}{8}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entfärbt, anderenfalls nicht. Dann wird mit  $\frac{1}{8}$ -n. NaOH auf Gelb titriert; die verbrauchten cem NaOH mal 0,2 geben die freie SO<sub>2</sub>. War Lignin zugegen, so gibt man 2 cem etwa 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu u. titriert nochmals mit KJO<sub>3</sub>; die cem mal 0,1 geben die reversible SO<sub>2</sub>, die von der freien abzuziehen ist. Gesamtsäure minus freie Säure ergibt die gebundene SO<sub>2</sub>. (Paper Trade J. 100. Nr. 3. 38—39. Jan. 1935.) FRIEDEMANN.

**Fritz Haury und Hans Bömcke**, *Papieruntersuchungen mit dem neuen Durchreißprüfgerät nach Brecht-Imset.* Mit dem Durchreißprüfgerät nach BRECHT-IMSET (C. 1933. II. 2610) haben Vf. im papiertechn. Laboratorium des Werkes PAPHYRUS (Waldhof) an einer Reihe von Papieren gute Erfahrungen gemacht; Einfluß der Stoffmischung u. der Mahlzeit trat klar hervor. (Wbl. Papierfabrikat. 66. 64—68. 26/1. 1935.) FRIEDE.

**E. Waldschmidt**, *Die dielektrische Verfolgung des Trocknungs- und Imprägnierungsprozesses bei Papier.* Beschreibung eines Geräts zur Kontrolle der Trocknung u. Imprägnierung von Papieren. Das Meßgerät ist ein Überlagerungsgerät (Dielkometer von HAARDT U. CO., Düsseldorf), die im Rk.-Raum angebrachte Meßzelle besteht aus

einem mit mehreren Lagen Papier umwickelten Metallstreifen, der zwischen Metallplatten eingeschraubt ist. Die Zelle stellt einen Kondensator dar, dessen Kapazitätsänderungen ein Bild der im Rk.-Raum stattfindenden Trocken- bzw. Imprägnierungsvorgänge geben. Das Papier der Meßzelle muß dasselbe sein, wie das zu prüfende Papier. (Elektrotechn. Z. 56. 83—84. 24/1. 1935.)

FRIEDEMANN.

**Rolf Rau**, *Die Mikrophotographie in der Drucktechnik*. Vt. weist darauf hin, daß in Fällen, wo der Druck Mängel zeigt, z. B. langsames Trocknen, Kleben, Durchschlagen etc., die mkr. Betrachtung von Querschnitten durch das betreffende Papier Aufschluß darüber geben kann, wieweit die Viscosität u. der Geh. an flüchtigen Verdünnungsmitteln in der Druckfarbe der Eigenart des Papiers (Porosität, Leimung, Oberflächenpräparation) angepaßt werden muß. (Le Papier 37. 903—08. 15/10. 1934.)

RÖLL.

**Bruno Ventisette**, Prato, Italien, *Gewinnung von tierischen und pflanzlichen Fasern*, einschließlich solcher aus Seidenabfällen, Lumpen u. dgl., gek. durch eine Behandlung des Materials mit  $\text{CCl}_2\text{CHCl}$  in Dampfform, wss. ( $15\frac{0}{100}$ ig.) oder alkal. Lsg. bei Temp. bis zu  $80^\circ$ . Hierdurch werden alle Fettstoffe, Wachse, Harze u. dgl. entfernt, während gegebenenfalls zurückbleibende Mineral- u. ähnliche Fremdstoffe durch Klopfen der Fasern, Auswaschen mit W. oder schwacher Säure beseitigt werden können. (It. P. 271 491 vom 19/9. 1927.)

SALZMANN.

**Soc. Anon. Cellulosa**, Rom, *Verwollung von Hanf und Werg*, gek. durch eine Behandlung der Fasern 1. 12 Stdn. mit einem sd.  $1\frac{1}{2}\frac{0}{100}$ ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - u.  $1\%$  Türkischrotöl enthaltenden Bade, 2. 2 Stdn. mit k.  $10\frac{0}{100}$ ig.  $\text{NaOH}$  u. nach dem Waschen 3. mit einer  $1\frac{0}{100}$ ig. Cl-Lsg. mit einem Geh. von  $1\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (It. P. 271 274 vom 27/7. 1928.)

SALZMANN.

**Wilhelm Koreska**, Wien, *Gewebe und Wirkwaren von fellähnlichem Aussehen* gewinnt man durch Krempeln bzw. Kardieren u. gegebenenfalls Scheren oder Aufrauen der Stoffe u. anschließende Veresterung mit Pyridin u. dem Chlorid einer höheren Fettsäure bis zu einer Gewichtszunahme von  $25\%$  (berechnet auf den trockenen Stoff). Die Gewebe erhalten eine flaumige, samtartige, rehfellähnliche Oberfläche, welche sie besonders für die Verarbeitung zu Kleidungsstücken, Handschuhen, Hüten u. dgl. geeignet machen. (E. P. 412 067 vom 4/9. 1933, ausg. 12/7. 1934. Oe. Prior. 6/9. 1932.)

SALZMANN.

**Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén** (Erfinder: **Gustaf Haglund**), Stockholm, *Herstellung von Zellstoff* durch Kochen von zellstoffhaltigem Fasergut unter Verwertung der Abwärme, wobei die Kochlauge mittels einer von inkrustierenden Stoffen freien oder beinahe freien Fl. vom Zellstoff im Kocher abgetrennt, aus dem Kocher verdrängt u. zum Anwärmen der Verdrängungsfl. in eine Wärmeaustauschvorr. übergeführt wird, dad. gek., daß 1. die bereits vorgewärmte Verdrängungsfl. in dem Wärmeaustauscher mittels der vom Kocher bei der während der Kochung zur Anwendung gelangenden Kochtemp. verdrängt, ohne Temp.- u. Druckerniedrigung zugeführten Kochlauge noch weiter erwärmt wird u. dann durch einen Erhitzer geleitet wird, wo sie auf die zum Einführen in den Kocher geeignete, wenigstens der Temp. des Kocher-inhalts entsprechende Temp. erhitzt wird. — 2. die Verdrängung der Kochlauge aus dem Kocher, bevor die Aufschließung des Faserguts beendet ist, begonnen u. mittels der auf eine so hohe Temp. erwärmten, von inkrustierenden Stoffen freien oder beinahe freien Verdrängungsfl. bzw. während einer derartig bemessenen Zeit ausgeführt wird, daß der Kochvorgang aufrechterhalten wird, bzw. der Zellstoff den gewünschten Aufschließungsgrad erhalten hat, wenn die Verdrängung der Lauge beendet ist. — 3. die von inkrustierenden Stoffen freie oder nahezu freie Verdrängungsfl. vor dem Einführen in den Kocher mit die vollständige Aufschließung des zellstoffhaltigen Faserguts bewirkenden Chemikalien, z. B. bei der Herst. von Sulfizellstoff mit  $\text{SO}_2$ , versetzt wird. — Zeichnung. (D. R. P. 607 503 Kl. 55 b vom 27/9. 1932, ausg. 29/12. 1934.)

M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung säurefester Auskleidungen in Zellstoffkochern*, dad. gek., daß ein Mörtel verwendet wird, welcher als Bindemittel ein *Phenolaldehydkunstharz* enthält, welches entweder durch Zusatz eines erhärtend wirkenden Stoffes in der Kälte oder durch Erwärmen gehärtet wird. Als Härtungszusätze dienen Substanzen neutraler, bas. oder saurer Natur, z. B.  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NaHSO}_4$  oder arom. Sulfochloride. Die Erhärtung der Mörtelmasse kann auch durch Zugabe von Säuren oder Wärmeeinw. erfolgen. Geeignete Säuren sind

die anorgan. Säuren, z. B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, u. starke organ. Säuren, z. B. Oxal- säure oder Chloressigsäure. — Ein Mörtelmehl aus 90 (Gewichtsteilen) Quarzmehl u. 10 p-Toluolsulfochlorid wird mit 40 eines fl. Phenolaldehydkunstharzes (Bakelit A) angemischt u. zum Verlegen von Platten in Zellstoffkochern oder Entspannungskesseln u. Stoffgruben verwendet. (Oe. P. 139 849 vom 21/1. 1933, ausg. 10/12. 1934. D. Prior. 5/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kunst- seide aus Celluloseestern*, gek. durch die Anwendung von auf etwa 0° oder darunter abgekühlten Fällbädern (A., Toluol, Bzn., PAe., Cyclohexan u. dgl.). Die Festigkeit der Gebilde nimmt mit sinkender Temp. zu, die Dehnung entsprechend ab. (F. P. 768 499 vom 14/2. 1934, ausg. 7/8. 1934. D. Prior. 15/2. 1933.) SALZMANN.

Takashi Satow, Rangoon, Britisch-Indien, *Herstellung von Kunstseide oder Borsten* von verhältnismäßig großem Durchmesser, insbesondere für Zahnbürsten aus *Viscose*, gek. durch die fortlaufende Anwendung folgender Fällbäder: 1. 12 (Teile) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 Glucose, 78 W., 2. 10 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 W. u. 3. 4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (78%ig), 8 Glucose u. 88 W. (Ind. P. 20 714 vom 23/3. 1934, ausg. 10/11. 1934.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Rudolf Fingado, Leverkusen-Wiesdorf und Heinrich Kircher, Leverkusener-Schlebusch), *Verringern des Knitterns von Celluloseacetatseide*, dad. gek., daß in der Seide entweder durch Zusatz zur Spinnlsg. oder durch Nachbehandlung der Seide solche die Acetatseide lösende oder ihre Lsgg. nicht fällende Stoffe, wie z. B. *Acetondicarbonsäure*, *Malonsäure*, *Acetylbenzoylsuperoxyd*, *Azo-i-buttersäuremethylester* u. dgl. gleichmäßig zur Verteilung gelangen, die beim Erwärmen auf Temp., die unterhalb der für Acetatseide schädlichen liegen, entweder vollständig in für Acetatseide unschädliche Gase oder in ein Gas u. einen Stoff zerfallen, die beide für Acetatseide unschädlich sind, u. daß diese Acetat- seide über die Zerfalltemp. der eingemengten Stoffe erwärmt wird. (D. R. P. 606 711 Kl. 29 b vom 1/9. 1931, ausg. 8/12. 1934.)

SALZMANN.

Du Pont Rayon Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Philbert Joseph Jacquet, Champagne au Mont d'Or, Frankreich, *Vielfarbige Kunstseide* aus Cellulose- deriv. nach dem Trockenspinverf. erhält man durch Verspinnen mehrerer verschieden gefärbter u. getrennt zugeführter Lsgg. durch eine einzige Spinndüse. Angesichts der verschieden gefärbten Einzelfasern besitzt die Seide ein schillerndes Aussehen. (A. P. 1 975 153 vom 3/2. 1932, ausg. 2/10. 1934. F. Prior. 15/6. 1931.) SALZMANN.

B. S. Fedotow, U. S. S. R., *Wiedergewinnung der Ölsäure aus verbrauchten Seifen- laugen der Kunstseidefabrikation*. In die Seifenlaugen wird gegebenenfalls unter Zu- satz einer geringen Menge Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder NaHSO<sub>3</sub> Cl eingeleitet. Die an der Oberfläche abgeschiedene Ölsäure wird abgetrennt u. mit W. gewaschen. (Russ. P. 35 308 vom 11/6. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

Allgemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, Holland, *Schlichten von Kunst- seide*. Um die bekannten schädlichen Wrkgg. des Schlichtens mittels *trocknender Öle* auf Kunstseidefasern hintanzuhalten, wird das Fasergut einer Vorbehandlung mit wasserlöslichen, wenig flüchtigen organ. Basen, wie *Mono-, Di- oder Triäthanolamin*, unterworfen. Hierdurch werden die die Ursache der Faserschädigung bildenden organ. Säuren, die als Oxydationsprodd. der trocknenden Öle in die Erscheinung treten, unwirksam gemacht. Z. B. wird die Kunstseide vor dem Schlichten mit einer Lsg. aus 85% Bzn. u. 15% *Leinöl* mit einer 0,5—1%ig. wss. Lsg. von *Triäthanolamin* imprägniert u. getrocknet. (E. P. 419 119 vom 18/10. 1933, ausg. 6/12. 1934. D. Prior. 18/10. 1932.)

R. HERBST.

Celluloid Corp., übert. von: Bjorn Andersen, Maplewood, N. Y., V. St. A., *Filme aus Cellulosederivaten*. Zwecks Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Ober- fläche solcher Filme, die infolge des Weichmachungsmittelgeh. von 25—75% bezogen auf die Menge Cellulosederiv., insbesondere Celluloseacetat sehr weich sind, werden der Ausgangsmischung transparente Pigmente, wie Al(OH)<sub>3</sub>, amorphe Diatomeen- erde oder mercerisierte Cellulosefasern zugesetzt. Beispiel für die Zus. einer M. für Celluloseacetatfilme: Acetonlösliche Acetylcellulose 100, Dimethylphthalat 10, Dimeth- oxyäthylphthalat 25, Triphenylphosphat 10, Al(OH)<sub>3</sub> 1—5 u. Aceton 100. (A. P. 1 982 778 vom 12/5. 1932, ausg. 4/12. 1934.)

BRAUNS.

Du Pont Cellophane Co., New York, N. Y., übert. von: Julius Voss, Wiesbaden- Biebrich, *Behandlung von Filmen aus regenerierter Cellulose*. Die gefällten u. aus- gewaschenen Gebilde werden vor oder nach dem Trocknen mit einem Quellmittel, wie z. B. NaOH, Ca- oder Li-Thiocyanat oder ZnCl<sub>2</sub>, in wss., wss.-alkoh. oder Salzlgg.

u. gegebenenfalls anschließend mit *Glycerin* behandelt. Nach dem Auswaschen des Quellmittels wird der Film getrocknet u. schrumpft hierbei vorzugsweise in der Längsrichtung. (A. P. 1961268 vom 29/1. 1931, ausg. 5/6. 1934. D. Prior. 31/1. 1930.)

SALZMANN.

G. S. Petrow und I. J. Rigin, U. S. S. R., *Herstellung linoleumartiger Kunstmassen*. Gewebbahnen werden mittels einer Zwischenschicht aus Papier oder Geweben, die mit Resolen imprägniert u. Bakelit A bestreut oder mit einem entsprechenden Lack bestrichen sind, durch Heißpressen vereinigt. Die fertigen Kunstmassen können mit einem Kunstharzüberzug versehen werden. (Russ. P. 35161 vom 28/7. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

Chadeloid Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: Arthur M. Agnew, Maplewood, N. J., V. St. A., *Öltuch mit gerunzelter Oberfläche*, hergestellt durch Imprägnieren von Faserstoffbahnen mit einem bestimmten Öllack. Beispiel: 1 (Gallone) Holzöl,  $\frac{1}{2}$  Sojabohnen- oder Fischöl,  $1\frac{2}{3}$  Mennige u.  $1\frac{2}{3}$  Bleiglätte werden auf 540° F erhitzt u. sofort abgekühlt (Mischung I). — Eine gleichartig zusammengesetzte M. wird auf 540° F mehrere Stunden gehalten, bis sie dickfl. ist (Mischung II). Dann werden  $1\frac{1}{2}$  I. mit 1 II. zu III. gemischt. Mischung III. wird mit gleicher Menge ZnO u. der erforderlichen Menge Naphtha vermahlen. (A. P. 1980309 vom 22/1. 1929, ausg. 13/11. 1934.)

BRAUNS.

P. A. Gulkowski, U. S. S. R., *Herstellung von Wachtuch und Kunstleder*. Rohes Ozokerit mit niedrigem F. wird mit den üblichen Stoffen, wie Harz, Wachs, Paraffin u. dgl. vermischt, getrocknet u. nach Zusatz von Anilinfarben in alkoh. Lsg. auf Gewebe aufgetragen u. weiter in üblicher Weise behandelt. (Russ. P. 35371 vom 16/7. 1931, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

P. A. Gulkowski, U. S. S. R., *Herstellung von Kunstleder o. dgl.* Die Herst. erfolgt in üblicher Weise unter Verwendung von z. B. Cellulose, mineral. Fettstoffen u. Anilinfarben, wobei jedoch an Stelle von Ricinusöl als Weichmachungsmittel die bei der Paraffingewinnung entstehenden Abfälle verwendet werden. (Russ. P. 35372 vom 26/1. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

P. Gulkowski, U. S. S. R., *Herstellung von Kunstleder*. Kiefer- oder Birkenholzteer wird mit mineral. Farben u. Celluloseestern, gegebenenfalls unter Zusatz von Nitrobenzol, vermischt u. auf Gewebbahnen aufgetragen. Das erhaltene Kunstleder kann mit Celluloselacken überzogen werden. (Russ. P. 35165 vom 25/7. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

A. D. Raschkow, U. S. S. R., *Herstellung von Kunstleder*. Filz wird in der Wärme mit einer Lsg. von Pech u. Kolophonium in Bzl. imprägniert, getrocknet, darauf mit Bakelitlack erneut imprägniert u. in der Wärme bei 100 Atm. gepreßt. (Russ. P. 35166 vom 7/8. 1933, ausg. 31/3. 1934.)

RICHTER.

Brown Co., übert. von: Milton O. Schur und Walter L. Hearn, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von bituminierten verfilzten Faserstoffbahnen für Bauzwecke*. Man zerkleinert Lumpen im Holländer u. gibt zu dem wss. Faserbrei eine große Menge Cellulosefasern, z. B. Holzfasern hinzu, die zwecks Erhöhung des  $\alpha$ -Cellulosegehalt. mit NaOH-Lsg. behandelt worden sind, u. bis 10% eines Bindemittels, z. B. Kartoffelstärke, berechnet auf das Gewicht der trockenen Fasermischung. Man verfilzt die wss. Fasermasse, die z. B. 35% Lumpenfasern u. 65% Cellulosefasern enthält, in üblicher Weise zu Bahnen u. tränkt die trockenen Bahnen mit Bitumen. (A. P. 1961945 vom 19/11. 1932, ausg. 5/6. 1934.)

SARRE.

Brown Co., übert. von: Milton O. Schur und Walter L. Hearn, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von bituminierten verfilzten Faserstoffbahnen für Bauzwecke*. Man zerkleinert Lumpen im Holländer, gibt dem Faserbrei Holzfasern mit einem  $\alpha$ -Cellulosegehalt. von wenigstens 93% zu, formt die Fasermasse in üblicher Weise zu einer verfilzten Bahn u. imprägniert die Bahn mit geschmolzenem Asphalt. Die bituminierte Faserstoffbahn kann noch mit geblasenem Asphalt überzogen u. mit gefärbten Stücken aus Schiefer o. dgl. bestreut werden. Die Bahn soll aus 60–85% Lumpen- u. 40–15% Holzfasern bestehen. (A. P. 1961946 vom 12/1. 1933, ausg. 5/6. 1934.) SARRE.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

G. Allsop und R. V. Wheeler, *Die Entzündung schlagender Wetter durch zerbrochene elektrische Glühbirnen. Das Aussehen der Glühdrähte*. Aus dem Aussehen der Endstücke zerstörter Glühlampendrähte kann man darauf schließen, ob der Bruch rein

mechan. in k. Zustande, oder durch n. Verbrauch ohne Zerstörung der Birne oder infolge Durchbrennens an der Luft oder in einem Gemisch von Luft u. brennbaren Gasen, z. B. schlagenden Wetter, erfolgt ist. In letzterem Falle ist der Draht mit einem Belag bedeckt, der dicker u. dunkler gefärbt ist, wenn die Verbrennung in Luft allein stattfand, während bei Ggw. brennbarer Gase ein größerer Teil der Oberfläche stahlgrau gefärbt ist. Durch sorgfältigen Vergleich der Färbung mit solchen aus Verss. mit verschiedenen Gasgemischen kann vielleicht festgestellt werden, ob ein Glühdraht als Ursache einer Explosion schlagender Wetter in Frage kommt. (Mines Dep. Safety Mines Res. Board. Paper Nr. 89. 14 Seiten. 1935. Sheffield.) R. K. MÜLLER.

C. A. Naylor, W. Payman und R. V. Wheeler, *Die Entzündung schlagender Wetter durch Bergbausprenngstoffe. Sprengstoffe mit Schutzhülle.* Zur Verhütung von Explosionen schlagender Wetter wird die in Belgien vielfach angewandte Umhüllung der Patronen mit einer Flammenschuttschicht empfohlen. Besonders bewährt hat sich für solche Fälle  $\text{NaHCO}_3$ , das unter den verschiedensten Bedingungen wirksam ist. Noch wirksamer sind Fe-Feilspäne, die aber zuviel Raum beanspruchen. Bei  $\text{NaHCO}_3$  beruht die Wrkg. auf  $\text{CO}_2$ -Entw., bei Fe-Spänen liegt Kühlwrkg. vor. Die Ausführung des Verf. wird im einzelnen erörtert. (Mines Dep. Safety Mines Res. Board. Paper Nr. 90. 35 Seiten. 1935. Buxton.) R. K. MÜLLER.

Y. Oshima und Y. Fukuda, *Wirkung der Asche auf die Verbrennungsvorgänge der Kohle.* (Vgl. C. 1932. II. 137.) Es wird die Verbrennung verschiedener Koksarten (Hochtemp., Tieftemp.-Koks, Holzkohle) durch Verfolgung der Gewichtsabnahme mit Temp. u. Zeit verfolgt. Anfangs (bis 1500°) erfolgt W.-Abgabe, dann keine Abnahme, bis die Entzündung u. Abgabe fl. Anteile beginnen. Vor der Entzündungstemp. konnte eine bei Holzkohle u. Tieftemp.-Koks auftretende Gewichtszunahme (bis zu einigen Prozenten) beobachtet werden, die auf eine  $\text{O}_2$ -Aufnahme unter Bldg. von  $\text{C}_x\text{O}_y$  zurückzuführen ist. Auf Kokse übt der Aschegeh. eine geringe Verzögerung der Zündung aus, wohl infolge eines Kühleffektes. Bei Holzkohle indessen wirkt die Asche katalyt. u. setzt die Entzündungstemp. herab. Dies wird durch Vergleichsverss. mit entaschten Proben belegt. Die entaschten Proben zeigten die Bindung des  $\text{O}_2$  zu  $\text{C}_x\text{O}_y$  in stärkerem Maße, da hier die katalyt. Wrkg. der Aschenbestandteile auf dessen Zers. fehlte. Auf die Verbrennungsgeschwindigkeit nach erfolgter Zündung hat die Asche sehr geringen Einfluß, was auch die Verss. mit fast aschefreiem Ruß zeigten, dem zur Aktivierung Salze zugesetzt waren. Hier wirken K-Salze am besten, dann folgen Na-Salze (Temp.-Erniedrigung bis 130°). Auch die Art des Anions der Salze beeinflusst den Zündpunkt. Es wurde folgende fallende Wirkungsreihe gefunden: Hydroxyd, Carbonat, Acetat, Tartrate, weit schlechter Chlorid u. Sulfat. Auffällig gut war die Wrkg. von Bleiacetat. (Ind. Engng. Chem. 27. 212—17. Febr. 1935. Tokyo, Japan, Imp. Univ.) J. SCHMIDT.

H. Brückner und W. Ludewig, *Die Bedeutung der Kohlenpetrographie für die Gastechnik.* Die petrograph. Unters. der Kohle ist eine wertvolle Ergänzung zur chem. Kohlenunters. Die einzelnen Gefügebestandteile sind in ihrem Aussehen wie in ihrer Menge je nach dem Alter der Kohle verschieden, besonders stark ändert sich das Aussehen der Mattkohle, so daß aus verschiedenartiger Mattkohle auf Kohlemischungen geschlossen werden kann, was durch ein Beispiel belegt wird. (Gas- u. Wasserfach 78. 109—13. 16/2. 1935. Karlsruhe, Gasinst.) J. SCHMIDT.

W. Świętosławski und H. Brzustowska, *Über die Gesamtmenge von Dämpfen und Gasen, welche sich während der thermischen Zersetzung von Steinkohlen und ihren petrographischen Varietäten bilden.* Untersucht wurde das Gas- u. Dampfvol. bei der Zers. von Kohlen nach der Methode von V. MEYER (zur Best. der D. flüchtiger Stoffe) im Bereich von 380—530°. Beobachtet wurde, daß zu Beginn der Zers. das gebildete Dampf- + Gasvol. häufig größer ist als bei einer etwas höheren Temp. Die Kurven veranschaulichen deutlich, bei welcher Temp. die lebhafteste Zers. stattfindet. (Przemysł Chem. 18. 571—74. 1934. Warschau.) SCHÖNFELD.

W. Świętosławski und M. Chorąży, *Permeabilität des metallurgischen Kokes als ein charakteristisches Merkmal.* Ausgehend von der Voraussetzung, daß eine gute Gaspermeabilität die Arbeit des Ofens verbessert, wurde die Permeabilität von Koks aus verschieden backenden Kohlen untersucht. Kokse aus kokenden Kohlen zeigen eine mehr als 25-mal größere Durchlässigkeit für Gase, als backende Gaskohlen. Die Gasdurchlässigkeit hängt ab von der Stelle im Ofen, an der sich das Material befand. Die näher der Wände gelegenen Partien haben größere Permeabilität. Die Permeabilität betrug: für synthet. Koks aus nichtbackenden Kohlen 310, für Koks aus Briquets, dar-

gestellt aus Torfhalbkoks u. Pech 10,05, für Koks aus Torfbriketts 70,37, für Koks aus nichtgepreßtem Torf 1442, für eine Holzkohle 550. (Przemysł Chem. 18. 574—79. 1934.)

SCHÖNFELD.

**Hans Christian Gerdes**, *Die Gasentgiftungsanlage in Hameln*. Kurzer Bericht über die Gasentgiftungsanlage auf dem Gaswerk Hameln, die nach dem Verf. der GES. F. GASENTGIFTUNG (katalyt. CO-Oxydation) arbeitet. (Gas- u. Wasserfach 78. 86—87. 2/2. 1935. Hameln.)

J. SCHMIDT.

**Joh. Agthe**, *Die Gaswirtschaft in Sowjetrußland*. Es werden besprochen Gichtgas (teilweise aus Holzkohlenhochöfen mit hohem H<sub>2</sub>-Geh.), Generatorgas u. Koksofengas. (Gas- u. Wasserfach 78. 87—90. 2/2. 1935. Dortmund.)

J. SCHMIDT.

**A. Thau**, *Synthesegas aus niederwertigen Brennstoffen*. Es wird ein von SZIGETH angegebenes u. von der DIDIER-WERKE A.-G. entwickeltes Verf. zur Gewinnung von H<sub>2</sub>-reichen Gasen aus minderwertigen Brennstoffen beschrieben. Der Brennstoff wird in kontinuierlich arbeitenden Kammeröfen mit W.-Dampf vergast. Es kann nun der Geh. an KW-stoffen u. damit auch an H<sub>2</sub> in der Weise geregelt werden, daß das Gas zur gänzlichen oder teilweisen Zers. durch die h. Koksschicht geleitet wird. Es wird eine seit mehreren Jahren in Petfördö in Ungarn befriedigend arbeitende Anlage mit Betriebsergebnissen beschrieben. (Brennstoff-Chem. 16. 61—67. 15/2. 1935. Berlin.)

J. SCHMIDT.

**Fritz Schuster**, *Das Trocknen von Gasen*. Patentübersicht über die verschiedenen Gastrocknungsmethoden. — Physikal. Methoden (Kühlung, Verdichtung, Absorption), chem. Methoden u. ein- bzw. mehrstufige Kombinationsmethoden. (Gas- u. Wasserfach 78. 82—86. 2/2. 1935. Berlin.)

J. SCHMIDT.

**J. Wucherer**, *Benzolgewinnung und Gasreinigung durch Tiefkühlung*. Es werden Verff. beschrieben, die durch Anwendung von Tiefkühlung (auf —50°) unter erhöhtem Druck (bis 3,2 atü erwähnt) Benzolgewinnung, Naphthalinabscheidung u. Gastrocknung in einem Arbeitsgang ermöglichen. Unter weitgehendem Wärmeaustausch sind die Kosten trotz höheren Kraftbedarfs nicht größer als bei den bekannten Verff. Das anfallende Bzl. ist von guter Qualität. (Gas- u. Wasserfach 78. 118—21. 16/2. 1935. Wiesbaden.)

J. SCHMIDT.

**B. H. Sage, W. N. Lacey und J. G. Schaafsma**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. VI. *Thermodynamische Eigenschaften von Normalpentan*. (V. vgl. C. 1935. I. 830.) Es werden von fl. Pentan D. u. spezif. Wärme in Abhängigkeit von Druck (bis 204 at) u. Temp. (21—105°) gemessen u. graph. wiedergegeben. Berechnet werden Flüchtigkeit u. das Temp.-Entropiediagramm für obige Grenzen mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem. 27. 48—50. Jan. 1935. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.)

J. SCHMIDT.

**Ryohei Oda**, *Über die Gewinnung von Benzolkohlenwasserstoffen aus Methangas durch thermische Zersetzung*. I—II. Es wurden die Veress. von FISCHER (C. 1928. II. 2208) nachgearbeitet, wobei aber keine besseren Ausbeuten erzielt wurden. Veress. mit verdünntem CH<sub>4</sub> gaben sehr schlechte Ausbeuten an Öl u. Teer, ebenso O<sub>2</sub>-haltige Gase. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 630B—635B. Okt. 1934. Kyoto. Inst. of phys. and chem. Research. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

J. SCHMIDT.

**Z. Łahociński und Z. Tomasik**, *Zusammensetzung polnischer Gasoline*. Unters. einer größeren Reihe von Gasolinen u. Propan-Butanfraktionen im App. von PODBIELNIAK. Trotz verschiedener Gewinnungssysteme zeigen die Gase gewisse gemeinsame Eig.; so enthalten die nichtstabilisierten Gasoline 25—30% unter 0° sd. Bestandteile. (Przemysł Chem. 18. 473—78. 1934. Drohobycz, Mineralölfabrik „Polmin“.)

SCHÖNFELD.

**P. Stein**, *Über den Erdölbergbau in Pechelbrunn (Elsaß) und über die Zukunftsaussichten des Ölbergbaues im allgemeinen*. (Petroleum 30. Nr. 35. 3—4. 1934. — C. 1934. II. 3205.)

K. O. MÜLLER.

**L. C. Morgan**, *Säurebehandlung in den Ölfeldern von Kansas*. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von Säure zur Erhöhung der Ölausbringung werden an Hand von prakt. Beispielen u. Abbildungen besprochen. (Petrol. Engr. 6. Nr. 3. 48—50. Dez. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**K. Bunte und A. Lang**, *Über den Einfluß von Katalysatoren auf die thermische Spaltung von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Es wird die katalyt. Zers. von Paraffin-KW-stoffen (Paraffinöl u. Gasöle) zur Erzielung eines möglichst heizkräftigen Gases zwischen 700 u. 1000° bei verschiedenen Verweilzeiten untersucht. Als Katalysatoren wurden Bimsstein, Uran-(4)-oxyd, Schamotte, mit 1% Alkali alkalisiertes Uran-(4)-oxyd,

Gaskoks u. Nickel verwendet. Die Änderungen der Gasmenge u. -zus. in Abhängigkeit von Temp. u. Verweilzeit war bei allen Kontakten gleichartig. Der Temp.-Einfluß war stärker als der der Verweilzeit. Die Gasmenge steigt bei 100° Temp.-Erhöhung um etwa 25—35%. Eine Erhöhung der Verweilzeit vermehrt sie um 5—8%. Bei großen Verweilzeiten sinkt der Geh. an schweren KW-stoffen, weil diese Spaltungen unter Bldg. von CH<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub> erleiden, u. auch der Heizwert der schweren KW-stoffe — er schwankt zwischen 35 000 u. 15 000 kcal/cbm — sinkt. Mit steigender Temp. nimmt dieser zu, infolge Bzl.-Bldg. u. einer solchen von höheren Homologen des Äthylens. Die Heizwertzahl — kcal/kg Öl — zeigt, daß sie bei 700 u. 800° u. großen Verweilzeiten überwiegend von der Gasmenge abhängt, während sie bei 900° u. darüber durch den Heizwert stärker beeinflußt wird. Auch die Teerausbeute wird durch die Temp. stärker verändert als durch die Verweilzeit. (Gas- u. Wasserfach 78. 73—80. 2/2. 1935. Karlsruhe, Gasinst.) J. SCHMIDT.

**M. M. Konstantinow** und **I. A. Kasarnowski**, *Physikochemische Grundlagen der Aluminiumoxydgewinnung aus den Abgängen nach dem Cracken mit Aluminiumchlorid. I. Löslichkeit von Aluminiumchlorid und die Dichte seiner Lösungen.* Bestätigung der Dichtebest. von HEYDWEILLER (C. 1921. III. 392) u. der Löslichkeitsbest. von MALQUORI (C. 1928. II. 2094) sowie PALITZSCH (C. 1930. I. 656). Übersicht über die Arbeiten von G. JANDER. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 4. 740—44. 1933. Moskau, Karpow-Inst.) BERSIN.

**W. P. Kotow**, **M. M. Konstantinow** und **I. A. Kasarnowski**, *Physikochemische Grundlagen der Aluminiumoxydgewinnung aus den Abgängen nach dem Cracken mit Aluminiumchlorid. II. Elektrolytische Reinigung der Aluminiumchloridlösungen von Eisen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde ein Verf. zur Reinigung von FeCl<sub>2</sub>-haltigen wss. AlCl<sub>3</sub>-Lsgg. durch kathod. Abscheidung des Fe unter gleichzeitiger Gewinnung von Cl<sub>2</sub> ausgearbeitet. Die aus den gereinigten Lsgg. gewonnene Tonerde enthielt weniger als 0,1% Fe. Die Elektrolyse kann bei Raumtemp. ausgeführt werden. Bei Ggw. von HCl beginnt die Abscheidung von Fe an der Fe-Kathode erst nach Zers. der ersteren. Die Kathode muß zur Vermeidung der Autoxydation ganz unter der Oberfläche der Fl. liegen. Bei der durch Rühren an der Kathodenoberfläche erzielten linearen Geschwindigkeit der Lsg. von 3 cm/sek. beträgt die optimale Stromdichte 100 Amp./qm. Asbestdiaphragmen erhöhen gegenüber porösen keram. Platten den Energieverbrauch um 25%. Bei Ggw. von 5 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer Lsg. von AlCl<sub>3</sub> entsprechend 150 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l werden zur Reinigung 50 Amp.-Stunden (keram. Diaphragma) verbraucht. Es werden Leitfähigkeitsbest., sowie Best. der Zers.-Spannung wss. AlCl<sub>3</sub>-Lsgg. mitgeteilt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 4. 745—57. 1933.) BERSIN.

**I. A. Kasarnowski**, **G. P. Nikolski** und **A. P. Marajew**, *Physikochemische Grundlagen der Aluminiumoxydgewinnung aus den Abgängen nach dem Cracken mit Aluminiumchlorid. III. Thermische Zersetzung des Hexahydrats von Aluminiumchlorid.* (II. vgl. vorst. Ref.) Thermochem. Berechnungen über den Temp.-Effekt u. die Gleichgewichtskonstanten des Zerfalls von AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HCl u. H<sub>2</sub>O. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 4. 758—61. 1933.) BERSIN.

**Benjamin T. Brooks**, *Steigende Verwendung von wasserfreiem Ammoniak in der Raffinationstechnik.* Auszugsweise Wiedergabe der Arbeit von WOODWARD (vgl. C. 1934. II. 3876). (Nat. Petrol. News 26. Nr. 45. 53—56. 1934.) K. O. MÜLLER.

**N. K. Hopp**, *Raffinationspraxis in der Mc Pherson-Anlage der Globe Oil & Refining Co.* Das im Mc Pherson County-Rohöl enthaltene Salz bleibt, nachdem das Rohöl durch Erhitzen entwässert ist, in der Schwebe u. setzt sich nicht in den Wärmeaustauschern ab. Die Arbeitsweise der kombinierten Spalt- u. Raffinationsanlage wird beschrieben. (Petrol. Engr. 6. Nr. 3. 53—55. Dez. 1934.) K. O. MÜLLER.

**E. Vellinger** und **G. Radulesco**, *Eine wirtschaftliche Raffinationsmethode des Crackbenzins.* Auszugsweise Wiedergabe der C. 1933. II. 1952 ref. Arbeit. (Petroleum 31. Nr. 4. 13—14. 23/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

**G. N. Critchley**, *Raffination, Untersuchung und Verwendung von Erdöl. V. Raffination von Benzin.* (IV. vgl. C. 1934. II. 3702.) Vf. bespricht den Rk.-Verlauf bei der Entfernung niedrig- u. hochsd. Mercaptane aus Spaltbenzinen mit Hilfe des Plumbit- u. Hypochloritverf. Literaturübersicht. (Fuel Sci. Pract. 18. 240—42. 279—82. 1934.) K. O. MÜLLER.

**G. N. Critchley**, *Raffination, Untersuchung und Verwendung von Erdöl*. VI. *Behandlung von Leuchtölen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die die Brenn- u. Leuchteigg. von Leuchtölen beeinflussenden Verbb. werden aufgezählt u. das EDELEANU-Raffinationsverf. an Hand von prakt. Vers.-Ergebnissen u. einer schemat. Skizze besprochen. (Fuel Sci. Pract. 13. 314—18. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

—, *Der Schwefelgehalt von Motortreibstoffen*. Tabellar. Zusammenstellung der handelsüblichen american. Motortreibstoffe bzgl. des S-Geh. u. der Oktanzahl. Es wird der Nachweis geföhrt, daß ein S-Geh. bis 0,4%, keine Korrosion im Motor verursacht u. daß die niedrig sd. Anteile des Bzn. die Verdampfbarkeit der S-Verbb. erleichtern. (Rev. pétrolifère 1935. 52—53. 12/1.) K. O. MÜLLER.

**G. D. Boerlage** und **J. J. Broeze**, *Betrachtungen über die Güte von Dieseltreibstoffen*. Auszugsweise Wiedergabe der C. 1934. II. 2022 ref. Arbeit. (Chaleur et Ind. 15. 1406—11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**O. L. Maag**, *Schmierung und Schmiermittel in der Industrie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 832 ref. Arbeit. (Canad. Min. J. 55. 495—97. Paper Ind. 16. 565. Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 431—33. 1934.) K. O. MÜLLER.

**C. C. Wilch**, *Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung von modernen Schmierfetten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 1403 ref. Arbeit. (Nat. Petrol. News 26. Nr. 36. 26—32. 1934.) K. O. MÜLLER.

**S. Fischer jr.** und **Edward Marinoff**, *Die Bedeutung der Lichtdurchlässigkeit von dünnen, absorbierten Filmen von Schmierölen oder anderen ölhaltigen Stoffen*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 1481.) Vff. geben für die in ihren Arbeiten gefundenen neuen Erkenntnisse, hinsichtlich des Einflusses der Alterung, Viscosität, Ölinhaltsstoffe, Raffinationsmethode u. Schmierfähigkeit auf die Lichtdurchlässigkeit von dünnen, absorbierten Filmen eine Erklärung u. Zusammenstellung. (Petrol. Engr. 6. Nr. 2. 61 bis 65. Nov. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Boyd Guthrie**, **Ralph Higgins** und **Donald Morgan**, *Alterungsbeständigkeit von Schmierölen und eine neue Alterungsprüfung*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 2332.) Vff. untersuchen die Beziehungen zwischen Erhitzungszeit, Temp. u. Stabilitätszahl u. fanden bei 6 Vers.-Ölen, daß, wenn man die Stabilitätszahlen gegenüber den während der Vers. angewandten Temp. aufträgt, man gerade Linien erhält. Kennt man also die Stabilitätszahl eines Öles bei verschiedenen Temp., so kann man umgekehrt auf der Verbindungsgraden die notwendige Temp. ablesen, die erforderlich ist, eine bestimmte Ölalterung (ausgedrückt als Stabilitätszahl) hervorzurufen. Weiterhin untersuchen Vff. auch die Wrkg. der chem. Raffination auf die Stabilität u. fanden in Übereinstimmung mit früheren Befunden, daß bei steigender Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch der Widerstand des Öles gegenüber der Oxydation ansteigt. Bei pennsylvan.-, californ.- u. Mid-Continentölen wurden dieselben Beobachtungen gemacht, weiterhin wurde für californ. Schmieröle festgestellt, daß die Stabilitätsigg. nicht von dem Ursprung noch der Viscosität des Rohöls beeinflußt werden. (Nat. Petrol. News 26. Nr. 33. 22—26. 1934.) K. O. MÜLLER.

**W. B. McCluer** und **M. R. Fenske**, *Viscosität von Petroleumprodukten. Umwandlung von kinematischer Viscosität in Universal-Sayboltsekunden*. Auf Grund zahlreicher sehr sorgsamer Messungen der Viscosität mit einem verbesserten OSWALD-Viscosimeter u. einem Standard-SAYBOLT-Viscosimeter mit W. u. einem Standardöl wird zwischen kinemat. Viscosität (KV) u. SAYBOLT-Sekunden (S) folgende Formel abgeleitet:  $KV = 0,002042 S + 0,40$ . (Ind. Engng. Chem. 27. 82—86. Jan. 1935. Pennsylvania State College, State College, Pa.) J. SCHMIDT.

**Dana W. Bowers**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Reinigung von Rauchgas*. Das mit W. befeuchtete Gas wird durch die Blätter eines mit großer Geschwindigkeit laufenden Propellers geleitet, auf die die Waschl. aufgespritzt wird, so daß sich eine Fl.-Scheibe bildet, durch die das Gas hindurchtritt. (A. P. 1 979 189 vom 18/7. 1933, ausg. 30/10. 1934.) DERSIN.

**Rudolf Lessing**, Westminster, London, *Reinigung von Rauchgasen*. SO<sub>2</sub>-haltige Abgase werden in einem mit Prallplatten oder Füllwerk versehenen Waschturm mit einer Suspension von CaCO<sub>3</sub> gewaschen, das dabei in CaSO<sub>4</sub> neben CaSO<sub>4</sub> übergeföhrt wird. Um ein Festsetzen von CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O auf dem Füllwerk zu verhindern, wird von Zeit zu Zeit der Waschturm mit reinem W. berieselt. Die CaSO<sub>3</sub>-Lauge wird zur völligen Umwandlung in CaSO<sub>4</sub> mit Luft behandelt. (E. P. 416 671 vom 17/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) DERSIN.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verkoken von Öl*. Bevor das auf Verkokungstemp. erhitzte Öl in die Verkokungskammer gelangt, wird zur Erleichterung der Koksaustragung die Kammer mit einem aus vielen kurzen Holzstäben bestehenden Gitter ausgesetzt. Die Holzstäbe verkoken bei der in der Kammer herrschenden Temp. u. bilden dann die Stellen, an denen beim Austragen des Kokes dieser leicht bricht. (A. P. 1 980 218 vom 28/12. 1931, ausg. 13/11. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**Koppers Co. of Delaware**, übert. von: **Charles J. Ramsburg**, Edgeworth, Pa., V. St. A., *Verkoken von Rückstandsölen*. In einer Koksöfenbatterie sollen einzelne Kammern, die an eine besondere Gassammelleitung angeschlossen sind, zur Verkoken von schweren Rückstandsölen dienen, die in die Kammern eingesprüht werden. Die aufsteigenden Teerdämpfe werden durch Einführen von k. Öl in die Sammelleitung unter 200° F abgekühlt, so daß ständiger Rückfluß erfolgt u. nur Gas u. Koks erhalten werden. Wenn ein ausreichender Koksabsatz in der Kammer angesammelt ist, wird die Ölzugabe unterbrochen u. die Erhitzung so lange fortgesetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. (A. P. 1 971 834 vom 5/8. 1931, ausg. 28/8. 1934.) DERSIN.

**Young-Whitwell Gas Process Co.**, Tacoma, Wash., übert. von: **Daniel J. Young**, Tacoma, Wash., V. St. A., *Mischgas aus Ölgas und Wassergas*. In einer aus Generator, Carburierer u. Überhitzer bestehenden Anlage wird ein Brennstoffbett glühend geblasen u. die Blasegase werden zur Aufheizung des Carburierers u. Überhitzers in diesen verbrannt. Dann werden hochsd. Öle zwecks Spaltung entweder nur in den Überhitzer oder auch in den Generator u. Carburierer eingeführt u. gespalten, worauf die mit Teer u. Ruß beladenen Ölgase sämtlich durch das glühende Brennstoffbett u. dann in den Gasometer geleitet werden. Darauf wird Dampf, der beim Durchgang durch den Überhitzer vorgewärmt wurde, zwecks Bldg. von Wassergas durch die Brennstoffschicht geleitet. Dadurch wird der hier abgelagerte Teer u. Ruß verbraucht. Das Wassergas wird dann in den gleichen Gasometer geführt. (A. P. 1 974 526 vom 13/4. 1927, ausg. 25/9. 1934.)

DERSIN.

**Andale Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **James M. Jenkins**, Philadelphia, Pa., **Richard C. Thompson**, Woodmont, Conn., und **Daniel Raymond Mc Neal**, Abington, Pa., V. St. A., *Gaserzeugung*. Wassergas wird dadurch carburiert u. zugleich gekühlt, daß man in das h. Gas ein Kühlöl einspritzt, das durch die Wärme des Gases gespalten u. zugleich verdampft wird. (A. P. 1 966 173 vom 8/5. 1931, ausg. 10/7. 1934.) DERSIN.

**William Wallace Odell**, Baltimore, Md., V. St. A., *Gaserzeugung*. An unstabilen Olefinen, z. B. *Butadien*, *Styrol*, *Inden* oder *Cyclopentadien* reiche Gase, z. B. *Petroleumraffinerieabgase*, werden auf 300—800° F unter Druck erhitzt u. darauf mit h. Verbrennungsgasen gemischt, so daß die Temp. auf 800—1400° F ansteigt, u. dann über feuerfeste Massen zwecks Spaltung der *Olefine* geführt. Dabei setzt man als Rk.-Beschleuniger geringe Mengen *SO<sub>2</sub>* u. zur weiteren Umwandlung nach Bedarf *W.-Dampf* u. *O<sub>2</sub>* zu. Man erhält ein als Stadtgas verwendbares Gasgemisch. (E. P. 418 779 vom 14/9. 1933, ausg. 29/11. 1934.)

DERSIN.

**Ruth Ehrenberg**, Ketschendorf, Spree, *Reinigen von Kohlendestillationsgasen von Ammoniak*. Reinigen von in üblicher Weise oberhalb des Wassertaupunktes von *Teer* gereinigten Kohlendestillationsgasen von *Ammoniak*, dad. gek., 1. daß das Gas erwärmt wird u. zusammen mit dem *W.-Dampf* durch Absorptionsmittel, wie fossile Pflanzenkörper, *Braunkohle*, *Torf* o. dgl., bei Temp. von 200 bis höchstens 500° geleitet wird. 2. daß die Wiedererwärmung des Gases durch Wärmeaustausch mit dem Rohgas oder durch Abhitze der Koksöfen erfolgt. 3. daß die Rk. unter Druck vorgenommen wird. 4. daß Reaktionsbeschleuniger, wie *Schwefelkies* bzw. *Eisensulfid* oder entgastes *Eisenhumat* oder ähnlich wirkende Stoffe zur Anwendung kommen. 5. daß den zu reinigenden Gasen geringe Mengen von *O<sub>2</sub>* oder anderen Oxydationsmitteln zugesetzt werden. 2 weitere Ansprüche. — Der *W.-Dampf* soll mit den porösen Pflanzenstoffen zu *H<sub>2</sub>* u. organ. Säuren umgesetzt werden, die mit dem *NH<sub>3</sub>* sich zu organ. N-Verbb. umsetzen. Man erhält ein an *H<sub>2</sub>* angereichertes, von *NH<sub>3</sub>* befreites Gas. (D. R. P. 603 864 Kl. 26d vom 29/4. 1932, ausg. 19/1. 1935.) DERSIN.

**Jacob Meyer**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung reiner Phenole aus Braunkohlenteer, Schiefernteer oder Urteeren*, dad. gek., daß man die aus den Teeren erhaltenen Rohöle zunächst sorgfältig, zweckmäßig ohne oder nur bei gelinder Druckverminderung, fraktioniert oder vor der Fraktionierung erhitzt u. die sodann hergestellten Phenolatlsgg. nach erfolgter Oxydation durch Einleiten von *W.-Dampf* bei Temp. von 100—120° von Verunreinigungen befreit. Z. B. fraktioniert man *Braunkohlenteer*, behandelt die

Fraktion vom Kp. 175—205° zur Entfernung von Pyridin mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, löst in 70/100 ig. NaOH, leitet durch die Lsg. einen Luftstrom u. dest. mit W.-Dampf bis 110°. Aus der zurückbleibenden Phenolatlauge erhält man beim Ansäuern reines *Kresol*. Hierzu vgl. D. R. P. 584 857; C. 1934. I. 322. (D. R. P. 606 779 Kl. 12q vom 7/2. 1933, ausg. 10/12. 1934.)

NOUVEL.

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, *Herstellung von Phenolen*. Das Verf. des Hauptpatents wird in der Weise abgeändert, daß man die W.-Dampfdest. bei einer Schmelze vornimmt, die auf 1 Mol. *Arylsulfonat* mehr als 1 Mol., zweckmäßig 2—2,5 Moll. *Phenolat* enthält. Dadurch wird erreicht, daß die Schmelze fl. bleibt u. sich leicht von dem entstandenen Sulfid trennen läßt. (E. P. 416 930 vom 20/3. 1933, ausg. 25/10. 1934. Zus. zu E. P. 406 646; C. 1934. I. 4412. F. P. 44 093 vom 7/11. 1933, ausg. 11/10. 1934. E. Prior. 20/3. 1933. Zus. zu F. P. 758 990; C. 1934. I. 3421.)

NOUVEL.

**John Thomas King**, Pampa, Tex., V. St. A., *Verhinderung der Verstopfung von Ölquellen*. Um das in den Rohrleitungen von Ölquellen sich abscheidende Paraffin wieder zu lösen, wird ein Lösungsm., vorzugsweise Bzl., benutzt, in dem Gummi oder kautschukähnliche Substanzen, die als Lösungsm.-Träger dienen, gel. sind. Diese Trägersubstanzen sollen einen langen Kontakt zwischen dem zu lösenden Paraffin u. dem Lösungsm. bewirken. Schwebst. oder Gasöl können noch als weitere Verdünnungsmittel zugefügt werden. (A. P. 1 979 558 vom 27/8. 1934, ausg. 6/11. 1934.) K. O. MÜ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Chaplin Tyler**, Wilmington, Del., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Als Demulgator dienen 0,5—2% eines Gemisches von in W. unl. Alkoholen, die zwischen 100 u. 210° sieden u. die durch katalyt. Hydrierung von CO unter Druck bei hohen Temp. entstanden sind. (A. P. 1 980 118 vom 18/7. 1931, ausg. 6/11. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**Walter C. Bailey**, Norwalk, Cal., V. St. A., *Brechen von Emulsionen*. Rohöl-emulsionen werden erst im Wärmeaustausch, dann durch indirekte Beheizung mittels W.-Dampf auf beinahe 100° erhitzt u. dann durch ein von außen mittels W. gekühltes Rohrbündel geschickt. Dadurch soll die Emulsion gebrochen werden, unten aus dem das Rohrbündel enthaltende Gefäß wird das abgesetzte W. abgezogen. (A. P. 1 983 832 vom 8/9. 1931, ausg. 11/12. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**John T. Welsh**, Ridgway, Pa., V. St. A., *Entwässern von Öl*. Um Öl aus mit Öl versetztem W. abzuschneiden, wird das Öl-W.-Gemisch zuerst durch eine Gesteinschicht geleitet. Dadurch ballen sich die Öltröpfchen zusammen u. steigen durch enge Kanäle nach oben. Das W. wird dann noch mit einem Leichtöl zusammengebracht, das die letzten Spuren Öl aus dem W. herausnimmt. (A. P. 1 985 591 vom 2/10. 1931, ausg. 25/12. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**Doherty Research Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Arnold R. Workman**, Malverne, N. Y., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Rohren u. Spaltkammer gespalten. Die Dämpfe gelangen in eine unter Druck stehende Fraktionierkolonne, in der durch indirekten Wärmeaustausch mit frischem Ausgangsöl stufenweise Abkühlung derart erfolgt, daß nur als Endprod. erwünschte Spaltdämpfe oben abziehen. Eine niedriger sd. Rücklauf fraktion wird von dem mittleren Teil der Fraktionierkolonne in die Mitte einer unter geringerem Druck stehende zweite Fraktionierkolonne entspannt, der schwere Rücklauf der ersten Kolonne gelangt weiter unten in die zweite Fraktionierkolonne. Dadurch entstehen hoch u. niedrig sd. Rückläufe, die der Spaltung wieder zugeführt werden. (A. P. 1 982 091 vom 17/6. 1929, ausg. 27/11. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**Doherty Research Co.**, übert. von: **Henry L. Doherty**, New York, N. Y., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden durch Heizrohre bei Temp. von 400—480° so schnell geleitet, daß keine Koksabscheidung stattfindet. Die Spaltprodd. werden in eine Spaltkammer geleitet, in der durch die in den Ölen enthaltene Hitze die Spalttemp. aufrecht erhalten wird. In einer zweiten nachgeschalteten Spaltkammer, in die die Spaltprodd. dann gelangen, wird durch Einleiten eines h. Trägergases die Spalttemp. auf der Eintrittstemp. der Spaltprodd. gehalten. (A. P. 1 984 522 vom 24/2. 1920, ausg. 18/12. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**Gasoline Products Co. Inc.**, Newark, N. J., übert. von: **Percy C. Keith jr.**, Bernardsville, N. J., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem im Verf. anfallende Rücklauföle gespalten, die Spaltprodd. in einen Verdampfer entspannt, die dabei entstehenden Dämpfe fraktioniert kondensiert werden, u. bei dem frisches Rohöl mit den Spaltprodd. in indirekten Wärmeaustausch gebracht u. dabei auf Dest.-Temp. erhitzt wird, wird das so erhitzte Rohöl in eine getrennte Dest.-Kolonne

entspannt. Dabei dest. die niedrigsd. Anteile ab. Der Rückstand durchfließt einen Viscositätsbrecher u. wird dann in den oben genannten Verdampfer entspannt, wobei die dabei freierwerdenden Dämpfe zusammen mit den Spaltdämpfen fraktioniert kondensiert werden. Der Rücklauf der Fraktionierkolonne bildet zusammen mit den genannten niedrigsd. Anteilen der getrennten Dest.-Kolonne das Ausgangsöl für das Spaltverf. (A. P. 1981 842 vom 27/3. 1931, ausg. 20/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in zwei Stufen auf Spalttemp. erhitzt. Zwischen der ersten u. zweiten Stufe wird Spaltrückstand in den Ölstrom geleitet, wodurch eine Überhitzung des Öles vermieden u. eine weitere Spaltung des Spaltrückstandes bezweckt werden soll. Die Spalttemp. der zweiten Stufe ist geringer als in der ersten Stufe. Die Spaltprodd. werden in einer Rk.-Kammer entspannt, die Dämpfe werden fraktioniert kondensiert. (A. P. 1981 914 vom 29/6. 1929, ausg. 27/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle, die nur 50% über 320° sd. Anteile besitzen, werden durch Umpumpen durch Spaltkessel u. beheizte Rohrbündel gespalten. Die Spaltdämpfe werden in einer Fraktionierkolonne fraktioniert kondensiert. Der Rücklauf u. frisches Ausgangsöl werden in dem Maß dem Spaltkessel zugeleitet, daß das abgeführte Endprod. nicht 40% der ursprünglichen Charge u. des während des Verf. zugeführten Öles überschreitet. (A. P. 1983 664 vom 18/8. 1926, ausg. 11/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Willis S. Gullette**, Highland, Ind., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen in der Dampfphase*. Rücklauföle von je zwei verschiedenen Fraktionierkolonnen werden in 2 Heizschlangen, von denen die eine auf 595—610°, die andere auf 615—630° erhitzt ist, in der Dampfphase gespalten. Die Spaltdämpfe werden in zwei getrennten Wäschern zwecks Entfernung der teerartigen Bestandteile zuerst mit Rohöl gewaschen u. dann getrennt in je zwei hintereinandergeschalteten Fraktionierkolonnen fraktioniert kondensiert. Der schwere Rücklauf der ersten beiden Fraktionierkolonnen wird vereinigt u. bei der niedrigeren Temp. gespalten, während die leichteren Rückläufe der zweiten Fraktionierkolonnen ebenfalls vereinigt werden u. in der auf höhere Temp. erhitzten Spaltschlange gespalten werden. (A. P. 1985 029 vom 16/12. 1929, ausg. 18/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Edward B. Peck**, Elizabeth, und **Carl E. Kleiber**, Irvington, N. J., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Rohren unter Druck auf eine niedrige Spalttemp., z. B. 450°, erhitzt. In den Ölstrom werden dann unter Druck 0,42 cbm Luft pro 3,78 l Öl eingedrückt. Dabei verbrennt ein Teil des Öles (wenigstens 1%) u. die Spalttemp. steigt schnell auf 510 bis 600°. (A. P. 1981 826 vom 19/6. 1931, ausg. 20/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Heizrohren auf Spalttemp. erhitzt u. unten in eine Rk.-Kammer entspannt. Die unverdampften Anteile werden so schnell oben in einen Verdampfer abgezogen, daß sich keine Fl.-Ansammlung bildet. Ein leichter, Benzine enthaltender Rücklauf der Fraktionierkolonne wird in einer zweiten Heizschlange schärferen Spaltbedingungen unterworfen, u. die Spaltprodd. werden ebenfalls in die Rk.-Kammer entspannt, jedoch oberhalb der Eintrittsstelle der oben genannten erhitzten Öle. Dadurch wird eine Vermischung der Spaltdämpfe der leichteren Öle mit dem nicht verdampften Rückstand der Ausgangsöle verhindert. Die vereinigten Spaltdämpfe werden oben aus der Rk.-Kammer abgeführt u. unten in den Verdampfer, zur Unterstützung der Dest. des unverdampften Rückstandes der Rk.-Kammer eingeleitet, bevor sie in einer Fraktionierkolonne fraktioniert kondensiert werden. (A. P. 1983 688 vom 11/3. 1932, ausg. 11/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Kenneth Swartwood**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem ein Gemisch aus Rücklauf u. frischem Ausgangsöl in Spaltrohren gespalten u. oben in eine Spaltkammer geleitet wird, wird unten aus der Spaltkammer ein Gemisch aus unverdampftem Öl u. Spaltdämpfen in einen Verdampfer entspannt, während ein Teil der Spaltdämpfe etwas weiter oben aus der Spaltkammer entnommen u. in einer zweiten Heizschlange bei höherer Temp. in der Dampfphase gespalten wird. Die dabei entstehenden Spaltprodd. werden wieder oben in die Spaltkammer zurückgeleitet. Die Dämpfe aus dem

Verdampfer werden fraktioniert kondensiert. (A. P. 1 984 662 vom 2/3. 1933, ausg. 18/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übers. von: **Percy Mather** und **Donald J. Bergmann**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die die Fraktionierkolonne einer Spaltanlage verlassenden Spaltdämpfe werden in einer Kühlschlange von den höhersd. Anteilen befreit, dann in einer weiteren Kühlschlange kondensiert. Die nicht kondensierten Gase werden in einer Waschkolonne mit den höhersd. Anteilen gewaschen, während die noch mit Gasen gesätt. Endprodd. in einem Turm von den unerwünschten gasförmigen Bestandteilen befreit u. durch die gleichzeitig zugeführte Wärme klopfest gemacht werden. Die abgeschiedenen Gase werden ebenfalls in die Waschkolonne geschickt, während das klopfeste Endprod. kondensiert wird. (A. P. 1 984 686 vom 27/4. 1931, ausg. 18/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Doherty Research Co.**, New York, N. Y., übers. von: **David G. Brandt**, Westfield, N. J., V. St. A., *Aufarbeiten von Spaltückständen*. Bei einem Verf., bei dem Öle in Röhren u. Spaltkammer unter Druck gespalten werden, die Spaltdämpfe fraktioniert kondensiert werden, u. der unverdampfte Rückstand in einem Verdampfer dest. wird, wird der unverdampfte Rückstand in dem unter Druck stehenden Verdampfer mit Hilfe eines vorerhitzten Gases dest. Das dabei anfallende Öl wird in das Spaltverf. zurückgeleitet. (A. P. 1 985 440 vom 24/9. 1926, ausg. 25/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

**I. A. Kasarnowski, G. F. Komowski, W. P. Kotow** und **M. M. Konstantinow**, U. S. S. R., *Aufarbeitung der beim Spalten von Mineralölen mit  $AlCl_3$  abfallenden Rückstände*. Die Rückstände werden mit verd. HCl ausgelaugt u. die erhaltene Al- u. Fe-haltige Lsg. zwecks Entfernung des Fe elektrolysiert. Die eisenfreie  $AlCl_3$ -Lsg. wird hierauf in üblicher Weise auf Al-Oxyd verarbeitet. (Russ. P. 34 673 vom 7/3. 1931, ausg. 31/3. 1934.) RICHTER.

**N. V. Machinerieen-en Apparaten Fabrieken**, Holland, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen* mittels  $H_2SO_4$  oder  $SO_2$ , dad. gek., daß das Durchmischen des Öles mit dem Raffinationsmittel mit Hilfe eines Propellerrührers geschieht. (F. P. 771 785 vom 12/4. 1934, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gray Processes Corp.**, Newark, N. J., übers. von: **Edwin A. Dickinson**, East Orange, N. J., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem Spaltbenzine in der Dampfphase mittels Bleicherde raffiniert werden, ist der Bleicherdeturm in einzelne Abteilungen unterteilt, um die sich bildenden Polymerisationsprodd., die durch die absteigenden Dämpfe mit in die unteren Bleicherdeschichten geführt werden, abzulciten, bevor die Dämpfe durch die nächste, darunter gelagerte Bleicherdeschicht streichen. Dadurch soll die Wirksamkeit der Bleicherde gesteigert werden. (A. P. 1 979 734 vom 6/3. 1929, ausg. 6/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**I. Stone & Co. Ltd.**, Deptford, übers. von: **Alfred Walker Empson**, London, *Regeneration von Ölen*. Das nach dem Verf. des E. P. 374 915 (vgl. C. 1932. II. 2909) erhaltene Gemisch von zu regenerierendem Öl, in dem der suspendierte C mittels geringer Mengen W. koaguliert ist, wird in einer Zentrifuge derart von dem koagulierten C getrennt, daß getrennt von dem Ölzfluß W. in die Zentrifuge als Transportmittel für die abzuführenden Fremdstoffe geleitet wird. Durch die getrennte Zuführung soll eine Emulsionsbldg. zwischen dem Öl u. dem Transportmittel verhindert werden. (E. P. 418 568 vom 26/4. 1933, ausg. 22/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, übers. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill., und **Maurice R. Schmidt**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmierfett*. Ein für KW-stoffventile, die unter hohem Druck stehen, geeignetes Hahnfett besteht aus 45–80% Glycerin, 10–30% Seifen der Säuren von hydrierten tier. oder pflanzlichen Ölen u. 10–25% Na-Seife eines Harzes. (A. P. 1 982 198 vom 5/1. 1932, ausg. 27/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, übers. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmierfett* für hochehitzte, unter Druck stehende Ventile für Dampf u. KW-stofföle besteht aus 20 Teilen Ca-Seife von Fettsäuren hydrierter tier. oder pflanzlicher Öle, 40 Teilen amorphen Graphits, 38 Teilen Mid-Continent-Dest.-Rückstand (E. 30°) u. 2% hydriertem Fett. (A. P. 1 982 199 vom 11/1. 1932, ausg. 27/11. 1934.) K. O. MÜ.

**Standard Oil Co.**, übers. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill., und **William P. Hilliker**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmierfett* für W.-Dampfventile besteht aus 60% amorphem Graphit, 5% W.-freier Ca-Seife von Fettsäuren hydrierter

tier. oder pflanzlicher Öle u. 35% Pb-Seife von Sulfonsäuren schwerer Mineralöle. (A. P. 1982 200 vom 26/4. 1932, ausg. 27/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

Walter D. Hodson, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmierfett*, bestehend aus einem viscosen Mineralöl u. einer Calciumseife, dem als die Struktur stabilisierendes öllöslisches Lösungsm. geringe Mengen *Triäthanolamin* oder *Monoäthyl-* oder *Monobutyläther des Diäthylenglykols* zugegeben sind. (A. P. 1982 662 vom 9/12. 1929, ausg. 4/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Robert E. Manley, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Entparaffinierung von Ölen*. Bei einem Verf., bei dem als Verdünnungsmittel ein Gemisch aus Aceton u. Bzl. verwendet wird u. bei dem das zu entparaffinierende Öl zusammen mit dem Verdünnungsmittel auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt wird, wird sofort nach der Beendigung der Filtration des abgeschiedenen Paraffins eine ausreichende Menge ebenfalls auf  $-18^{\circ}$  gekühltes Verdünnungsmittel durch die Filterpresse geschickt, um restliches Öl aus dem Paraffinkuchen zu waschen. Durch das Verf. nicht unterbrechende Durchschicken des Verdünnungsmittels soll eine Verlagerung oder ein Brechen des Paraffinkuchens verhindert werden. (A. P. 1980 071 vom 20/4. 1931, ausg. 6/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Hans Svance, Fairville, Pa., V. St. A., *Entparaffinieren von Ölen*. Die zu entparaffinierenden Öle werden mit einem Gemisch in W. unl. Alkohole, die zwischen  $142-220^{\circ}$  sd. u. durch katalyt. Hydrierung von CO unter hohem Druck entstanden sind, verdünnt. Das Gemisch wird auf  $0^{\circ}$  abgekühlt u. das abgeschiedene Paraffin abfiltriert. Durch Zugabe von Methanol wird aus dem Öl dann das Entparaffinierungsmittel abgeschieden; es bilden sich dabei 2 Schichten, eine Ölschicht u. eine Schicht, die das Entparaffinierungsmittel u. das Methanol enthält. (A. P. 1981 758 vom 24/8. 1931, ausg. 20/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator Nobel, Schweden, *Entparaffinieren von Ölen*. Das Abzentrifugieren des Paraffins aus einem tiefgekühlten, mit einem spezif. schwereren Lösungsm. als das Paraffin versetzten Öl wird in mehreren Stufen derart durchgeführt, daß man zuerst ein von Paraffin befreites Öl u. ein an Paraffin angereichertes Konzentrat erhält. Dieses letztere wird in einer anderen Zentrifuge, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Einführung weiterer Mengen Lösungsm. von dem restlichen Öl befreit. Dieses noch Spuren Paraffin enthaltende Öl wird nach Kühlung wieder in die erste Verfahrensstufe zurückgeleitet u. durchläuft nochmals den Prozeß. (F. P. 771 263 vom 6/4. 1934, ausg. 4/10. 1934. D. Prior. 15/4. 1933.) K. O. MÜLLER.

G. L. Schapiro, U. S. S. R., *Entparaffinierung von Mineralölprodukten*. Die Mineralölprodd. werden mit konz.  $H_2SO_4$  bei Temp. unter  $0^{\circ}$  behandelt. (Russ. P. 35 309 vom 2/2. 1930, ausg. 31/3. 1934.) RICHTER.

Quelques aspects de la valorisation chimique du charbon. Liège: H. Vaillant-Carmanne 1934. (179 S.) 45 fr.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Jos. Meißner, *Moderne Großgewinnung von Bleiazid*. (Vgl. hierzu C. 1933. I. 2902. 1934. II. 2481.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 30. 10. Jan. 1935.) F. BECKER.

Edmund von Herz, *Moderne Großgewinnung von Bleiazid. Eine Entgegnung auf vorstehende Veröffentlichung*. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 30. 10—11. Jan. 1935.) F. BECKER.

Ph. Naoum, *Kraftleistung bzw. Bleiblockausbauchung von Nitropentaerythrit und Hexogen*. (Vgl. STETTbacher, C. 1934. I. 2535.) Vf. weist darauf hin, daß dem Nitropentaerythrit eine größere Bleiblockaufbauchung zukommt als dem Hexogen. (Nitrocellulose 5. 184—85. Okt. 1934.) F. BECKER.

A. Haid und H. Koenen, *Über die Sprengkraft und ihre Ermittlung*. (Vgl. C. 1934. II. 3210.) Entgegnung auf die Ausführungen NAOUMS (l. c.). Durch Anführung weiterer Beispiele u. Auswertung von Versuchsdaten (z. T. der vorst. zitierten Arbeit NAOUMS entnommen) stützen Vf. die von ihnen gegebenen Anschauungen über Verlauf u. Beurteilung der Vorgänge bei der Prüfung der Sprengkraft im Bleiblock. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 29. 293—95. Okt. 1934.) F. BECKER.

Albert Schmidt, *Thermochemische Tabellen für die Explosivchemie*. Die für die Berechnung von Explosionswärme u. -temp. von Explosivstoffen sowie die zur Auf-

stellung von Zersetzungsgleichungen notwendigen zahlenmäßigen Unterlagen werden zusammengestellt u. Berechnungsbeispiele gegeben. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 29. 259—66. 296—301. Okt. 1934. Abt. f. Sprengstoffe der Chem. Techn. Reichsanstalt.)

F. BECKER.

**W. Zettel**, *Elektrische Schalldruckmessung bei Knallen*. Es wird ein Gerät zur formgetreuen Aufzeichnung des zeitlichen Schalldruckverlaufs von Knallen u. ein solches zur Messung der maximalen Druckamplitude beschrieben. Die Geräte geben auch Frequenzen bis über 1000 Hz. einwandfrei wieder. Die bei der Aufzeichnung von Geschützknallen (Mündungs- u. Geschoßknallen) sich ergebenden Merkmale werden beschrieben u. auf die Vorgänge bei der Knallentstehung zurückgeführt. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 29. 256—59. 301—05. 335—39. Nov. 1934. Hannover.)

F. BECKER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, übert. von: **James Marchbanks Cooper**, Ardrossan, Schottland, *Elektrische Zündkapsel mit Zeitzündler*. Zwischen der Sprengmasse u. dem elektr. Zünder ist ein Metallzylinder angeordnet, in dessen röhrenförmiger Mittelachse die Verzögerungsmasse enthalten ist, die mit einer Gasabzugsöffnung in Verb. steht. Um den Zylinder ist ein Drahtnetz gelegt, durch das die entweichenden Verbrennungsgase abgekühlt werden. (A. P. 1 964 788 vom 17/2. 1932, ausg. 3/7. 1934. E. Prior. 19/2. 1931.)

HOLZAMER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Sprengpatrone*. Ein Hochdruckstahlbehälter, der einem Druck von 5600 kg/qcm widersteht, ist mit einer körnigen Mischung von 70% Schwarzpulver u. 30% NaCl gefüllt, im Bodenteil befindet sich die elektr. Zündkapsel, die Sprengladung ist am oberen Ende mit einer bei einem Druck von 2100 kg/qcm zerstörbaren Stahlplatte abgedeckt. Diese Stahlplatte wird mittels eines mit Öffnungen für die abziehenden Verbrennungsgase versehenen eingeschraubten Verschlusskopfes unter Zwischenschaltung eines elast. Dichtungsringes festgedrückt. Dieser Behälter ist mehrfach verwendbar. Die Patrone kann auch aus einem Behälter aus galvanisiertem Fe bestehen, der einem über 280 kg/qcm betragenden Innendruck nicht widersteht u. mit 70% Schwarzpulver u. 30% Ammonoxalat gefüllt ist, wobei die elektr. Zündkapsel am unteren Teil des Verschlusspfropfens angebracht ist. Diese Patronen sind für Kohle-, Gestein- oder Metallmineralsprengungen geeignet. (F. P. 766 821 vom 10/1. 1934, ausg. 4/7. 1934. E. Prior. 10/1. 1933.)

HOLZAMER.

**Heaters Ltd.**, London, übert. von: **Alexander Cruickshank Scott**, Faversham, England, *Druckgassprengpatrone*. Die in dem Druckgasraum in einer Papierhülle angeordnete, durch elektr. Strom entzündete Heizmasse besteht aus einem O<sub>2</sub>-Träger (84% KClO<sub>4</sub>), vermischt mit einem in verdichteter bzw. fl. CO<sub>2</sub> unl. Kunstharz (16% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-CH<sub>2</sub>O-Kondensationsprod.), mit dem die KClO<sub>4</sub>-Krystalle auch noch überzogen sein können. Das Harz wird in plast. Zustand mit den Krystallen verarbeitet, die M. dann durch Pressen geformt, gehärtet u. wieder zerkleinert. (A. P. 1 957 783 vom 25/2. 1931, ausg. 8/5. 1934. E. Prior. 4/3. 1930.)

HOLZAMER.

**Heaters Ltd.**, London, übert. von: **Alexander Cruickshank Scott**, Faversham, England, *Druckgassprengpatrone*. Die mit CO<sub>2</sub> oder einem ähnlichen nicht brennbaren Gas gefüllte Patrone enthält eine durch elektr. Strom entzündete Heizmasse, durch deren Hitze das Druckgas infolge Ansteigens des Druckes eine Abschußscheibe zerstört, so daß die Sprengwrkg. ausgel. wird. Diese Heizmasse ist in einem Rohr, das durch den das verdichtete oder fl. Gas enthaltenden Raum geht, enthalten. Sie besteht entweder aus einem Pulver- oder Blättchengemisch von 74 (%) KClO<sub>4</sub>, 24 Celluloseacetat u. 2 Asbestfasern, oder aus 77 KClO<sub>3</sub>, 21,5 Celluloseacetat u. 1,5 Glimmer, oder aus 81 KClO<sub>4</sub>, 10 Celluloseacetat u. 9 „Elo“-Harz (Lsg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-CH<sub>2</sub>O-Harz in A.-Aceton). (A. P. 1 964 222 vom 3/11. 1932, ausg. 26/6. 1934. E. Prior. 11/11. 1931.)

HOLZ.

**Demetrio Helbig**, Rom, *Ammonitrat Sprengstoff*, bestehend aus einem innigen Gemisch von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. trockener oder feuchter Nitrocellulose in verschiedenen Gewichtsverhältnissen; das Gemisch kann zu Preßlingen verdichtet sein; die Preßlinge können wasserdichte Cellulosenitrat- oder -acetat-Lacküberzüge erhalten. (It. P. 272 756 vom 27/9. 1928.)

MAAS.

**Giulio Parrozzani**, Aquila, Italien, *Sicherheitsprengstoff*. 40—75 (%) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 5—30 Nitrocellulose, 1—20 arom. Nitroprodd. u. 1—20 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Zur Erhöhung der Sprengkraft können auch 1—20 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> u. zur Verringerung der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit Kohlehydrate (1—20) hinzugefügt werden. (It. P. 272 402 vom 17/9. 1928.)

HOLZAMER.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Robert H. Marriott**, *Die Gerbung im Lichte der Wissenschaft*. Vf. bespricht eingehend den Aufbau der Haut, besonders den Aufbau der einzelnen Hautfasern, die mannigfaltigen Quellungs- u. Entquellungsvorgänge in den einzelnen Hautfasern beim Trocknen, Weichen, Äschern usw. u. schließlich kurz den Gerbvorgang, wie er nach dem heutigen Stand der gerberischen Forschung zu erklären ist u. die chem. u. physikal. Eigg., die das fertige Leder besitzen soll. (Leather Wld. 27. 153—56. 14/2. 1935.) MECKE.

**B. A. Schiller**, *Eine Miniaturgerberei, speziell für Fettungsversuche mit Lickern*. Beschreibung einer Laboratoriumsgerbvorr., die im wesentlichen aus weiten, länglichen Glaszylindern besteht, welche mit verschiedener Geschwindigkeit durch elektr. Antrieb rotieren gelassen werden. Ferner können die in einem Kupfermantel eingebauten Zylinder durch Heizung von außen auf beliebige Temp. genau gehalten werden, welches besonders bei Lickerverss. wichtig ist. (Hide and Leather 88. Nr. 23. 22—24. 8/12. 1934.) MECKE.

**G. Thiry**, *Die Entfernung mineralischer Säuren aus gepickelter Haut während der vegetabilischen Gerbung*. Die in der gepickelten Haut befindliche Mineralsäure kann nicht direkt in nennenswertem Maße durch die Gerbstoffe der Kastanie, Mimosa, Myrobalanen, Sumach u. Galläpfel verdrängt werden, selbst wenn ein großer Überschuß an Gerbstoffen angewandt u. die Einw.-Zeit sehr stark ausgedehnt wird. Dagegen enthalten Kastanie, Myrobalanen, Hemlock u. Sumach Stoffe, welche die Mineralsäuren abstopfen können. Höchstwahrscheinlich bestehen diese aus Salzen schwacher organ. Säuren. Wenn der Geh. dieser Salze in den Gerbstoffen hoch genug ist, wird die Mineralsäure vollständig aus der Haut entfernt. Die Entfernung hängt von der pH-Erniedrigung unterhalb des isoelektr. Punktes des vegetabil. Leders durch die puffernde Wrkg. der Bestandteile der betreffenden Gerbstoffe ab. Nur Sumach enthält genügende Mengen solcher Stoffe, daß die ganze Mineralsäure entfernt wird, wenn die Gerbung betriebsmäßig ausgeführt wird. Ein Teil des neutralisierenden Stoffes im Sumach ist l., u. dieser Teil besteht wahrscheinlich aus einem Na-Salz. Ein zweiter Teil ist unl. u. besteht sicher aus einem Ca-Salz. Bei Gerbung mit Blättersumach scheint ein Teil des unl. neutralisierenden Stoffes von der Haut aufgenommen zu werden. Daher enthält das ausgegerbte Leder mehr unl. neutralisierende Stoffe als l. Der unl. Teil im Sumach hat ausgesprochen puffernde Wrkg., wodurch die Mineralsäure bei einem pH-Wert im Leder zurückbleibt, der nicht mehr für das Leder schädlich ist. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 19. 14—25. Jan. 1935.) MECKE.

**Ludwig Jablonski**, *Über die Einwirkung von Eisenverbindungen auf vegetabilisches Leder*. Kritik an der unter obigem Titel erschienenen Arbeit von BERGMANN u. Mitarbeiter (C. 1934. II. 3577). Vf. führt Beispiele an, bei denen gezeigt wird, daß durch Einw. von Eisen bzw. Eisenverb. vegetabil. Leder geschädigt worden sind. Freilich können bei einem Eisengeh. von beschädigtem Leder auch andere Ursachen in Frage kommen, aber die Wahrscheinlichkeit des ursächlichen Zusammenhanges zwischen Eisengeh. u. Schadhaftheit ist doch sehr groß. (Collegium 1935. 7—9. Berlin.) MECKE.

**Anton Hevesi**, *Das Casein in der Lederfabrikation*. Vf. hat versucht, die Brauchbarkeit handelsüblicher Caseine für die Lederzurichtung auf analyt. u. prakt. Grundlage festzustellen. Denn 2 Caseinmuster können in der Elementaranalyse völlig übereinstimmen u. doch können ihre Eigg. u. somit ihr Wert für die Lederindustrie grundverschieden sein. Darum hat Vf. an verschiedenen Handelscaseinen folgende Unterss. ausgeführt: Korngröße, Löslichkeit, Geruch beim Auflösen, Viscosität, Haltbarkeit der Lsgg., Feuchtigkeits-, Fett-, Asche-, Säure-, N- u. Eiweißgeh. Auf Grund dieser Bestst. kommt Vf. zu dem Schluß, daß ein geeignetes Ledercasein aus tadelloser frischer Magermilch hergestellt sein u. mit 1% NH<sub>3</sub> eine 10%ige Lsg. ohne Satz geben muß, die innerhalb 48 Stdn. nicht faulen darf. Die Viscosität soll über 4, die SZ. unter 10 u. der Fettgeh. unter 0,8% liegen. (Collegium 1935. 1—7. Ujpest.) MECKE.

**F. Stather** und **H. Herfeld**, *Einfache Methode zur vergleichenden Prüfung der Wasserdichtigkeit von Leder*. Für diese Prüfung wird auf die Lederprobe einseitig ein kontinuierlich ansteigender Wasserdruck ausgeübt. Der bis zum deutlich erkennbaren Durchschlagen der Feuchtigkeit durch das Leder erforderliche Druck in kg pro qcm, dividiert durch die Dicke des Leders in mm, wird der Beurteilung der Wasserdichtigkeit bzw. -undichtigkeit des Leders als „Wasserdurchlässigkeitsquotient“ zugrunde gelegt. Einen kontinuierlich ansteigenden Wasserdruck auf die Lederprobe erzielen Vff. dadurch, daß der Druck einer mit gutem Feinregulierventil versehenen CO<sub>2</sub>-

Bombe durch Handregulierung um genau 0,2 kg pro qcm in der Minute ansteigend auf ein dickwandiges zur Hälfte mit Wasser gefülltes Kupferdruckgefäß u. so als Wasserdruck auf die Lederprobe einwirken gelassen wird. Ein auf dem Kupfergefäß angebrachtes genaues Manometer gestattet den Wasserdruck, bei dem ein Durchschlagen von Feuchtigkeit eintritt, bis zu einem Druck von 5 at direkt abzulesen. Nach zahlreichen Unterss. der Vf. haben Sohl- u. Vacheleder n. Stärke mit guter (d. h. den Anforderungen der Praxis entsprechender Wasserdichtigkeit) einen „Wasserdurchlässigkeitsquotienten“ von mindestens 0,6, während hinsichtlich Wasserdichtigkeit unbefriedigende Unterleder häufig nur Werte von 0,1—0,2 aufweisen. (Collegium 1935. 13—15. Freiberg, Sa., Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.) MECKE.

**J. Jany**, *Über die Ausführung der Säurebestimmung nach Meunier bei gefärbtem Chromleder*. Vf. entfärbt die bei der Säurebest. nach MEUNIER erhaltenen Bicarbonatauszüge des Leders mit 10%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. u. kann dann unmittelbar die Bicarbonatauszüge gegen Indicator titrieren (zwei sehr eingehende Ausführungsvorschriften dieser abgeänderten Säurebest.). (Collegium 1935. 9—13. Ujpest.) MECKE.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**Paul Küstner**, *Casein- und Blutalbuminleime*. Caseinleime werden jetzt teilweise bis zu über 50% mit Blutalbumin gestreckt. Um eine gleichmäßige Konsistenz zu erzielen u. ein vorzeitiges Gerinnen zu verhindern, werden kleine Zusätze von Pflanzenphosphatiden bzw. Sojaschleim gemacht. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 2. 254—56. Nov. 1934.) SCHEIFELE.

**Johann Eggert**, *Eiweißkörper verflüssigende chemische Verbindungen als Weichmacher*. Die nachteiligen Eigg. des Glycerins als Weichmachungsmittel für Gelatine versucht man durch Mitverwendung von Traubenzucker, Dextrin, Seife, Öle, Wachse, Fettalkohole etc. zu vermindern. Zur Verflüssigung von Eiweißstoffen dienen CaCl<sub>2</sub>, Calciumsaccharat, naphthalinsulfosaures Na, Rhodanammonium usw. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 2. 243—45. Nov. 1934.) SCHEIFELE.

**Walter Obst**, *Kaltlösliche und kaltquellbare Stärke*. Angaben über die verschiedenen Verff. zur Gewinnung kaltlöslicher u. kaltquellbarer Stärke. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 2. 267—69. Dez. 1934.) SCHEIFELE.

**Carl Becher jr.**, *Über Klebstoffe*. Allgemeine Übersicht. (Zellstoff u. Papier 14. 506—507. Dez. 1934.) SCHEIFELE.

**Joseph Rossmann**, *Gummikitte*. Kurze Inhaltsangabe von 51 Patenten, die sich auf Kitte beziehen. (India Rubber Wld. 91. Nr. 4. 37—38. Nr. 5. 33—35. 1935.) H. MÜLLER.

—, *Bleiglätte-Glycerinkitte als säurefeste Fugenfüllung*. Angaben über russ. Unterss. von NAGORSKIJ, LOPATIN u. GILLER über verschiedene Kitte u. Reinheitsforderungen an die Materialien. Tabellen u. Diagramme. (Suomen Paperi- ja Puutavaraletti 1934. 972—76. 15/12. [Orig.: schwed.]) E. MAYER.

**Paul Küstner**, *Vom Kleben artigerer und artfremder Folien*. Zum Aufkleben von Cellulosefolien auf Metall können Lsgg. von Gelatine mit Kollodiumwolle, Acetylcellulose oder Benzylcellulose in Eg., Ameisensäure etc. mit event. Zusatz von Campher als Weichmacher verwendet werden. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 2. 269—71. Dez. 1934.) SCHEIFELE.

**Ferdinand Sichel Komm.-Ges.**, Hannover-Limmer, *Herstellung von flüssigen Stärkeleimen*, aus mit üblichen Abschlußmitteln, z. B. Alkalien, behandelten Stärkesuspensionen, gegebenenfalls bei erhöhter Temp., dad. gek., daß 1. die mit Aufschlußmitteln versetzten Stärkesuspensionen unter höherem Druck, z. B. 300 at, durch engste Kanäle, z. B. Capillaren oder Spalten, hindurchgefördert bzw. hindurchgepreßt werden, 2. man den engen Kanälen einerseits die Stärkemilch, andererseits die Aufschlußmittel getrennt, gegebenenfalls von bei Stärkeleimen an sich üblichen Zusätzen, zuführt. (D. R. P. 606189 Kl. 89k vom 3/9. 1931, ausg. 27/11. 1934.) NITZE.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Herstellung von in kaltem Wasser klumpenfrei quellbaren Stärken oder Tierleimen*, dad. gek., daß der Stärke vor oder nach der üblichen Verkleisterung oder dem Tierleim bei oder nach der bekannten Trocknung extrahierte Hefezellhäutchen zugesetzt werden. Die Hefen, insbesondere Bierhefen, werden hierfür extrahiert u. die zurückbleibenden Zellhäutchen gut ausgewaschen. Es wird eine erhöhte Bindekraft erzielt, u. auch die Klebstoffe sind nach längerem

Lagern locker u. bleiben streufähig. (D. R. P. 606 429 Kl. 89k vom 19/2. 1934, ausg. 1/12. 1934.) NITZE.

**N. W. Brusentzow** und **G. N. Brusentzow**, U. S. S. R., *Gewinnung von Leim*. Frösche oder andere Reptilien werden getrocknet, gepulvert, mit W. zu einem Brei verrührt u. mit Ätznatron oder Kalkmilch behandelt. (Russ. P. 35 307 vom 7/8. 1933, ausg. 31/3. 1934.) RICHTER.

**I. E. Smuskowitsch**, U. S. S. R., *Erhöhung der Viscosität von Knochenleim*. Die Knochen werden zunächst unter Druck u. gleichzeitiger Einleitung von CO<sub>2</sub> gekocht. Nach dem Erkalten mit W. gewaschen u. in üblicher Weise zu Ende gekocht. (Russ. P. 34 671 vom 14/5. 1932, ausg. 28/2. 1934.) RICHTER.

**Minnesota Mining & Mfg. Co.**, V. St. A., *Herstellung durchsichtiger Klebstreifen, insbesondere für Verpackungszwecke*. Folien aus regenerierter Cellulose (Cellophan) werden mit einer Klebstoffschicht folgender Zus. überzogen: 3 (Teile) helles Kolophonium, 3,2 oxydiertes u. polymerisiertes Terpen, 2 Latex crêpe, 12 Lackbenzin; 160—200 Kolophonium, 250 Latex crêpe, 2,5 Alterungsschutzmittel ( $\beta$ -Naphthol oder Aldol- $\alpha$ -naphthylamin) werden in 3248 Bzl. gel. Zweckmäßig wird die Cellophanfolie vor dem Auftragen der Klebstoffschicht mit einer Grundierschicht folgender Zus. versehen: 2,27 (kg) Casein, 13,6 W., 1,36 NH<sub>4</sub>(OH) u. 7,25 Latex (60%<sub>0</sub>ig). Als wasserlösliche Klebstoffschicht, die auf diese Grundierschicht aufgetragen wird, kann man Lsgg. folgender Zus. verwenden: 280 Leim, 280 W., 840 Glycerin, 210 Zucker u. 2,8  $\beta$ -Naphthol oder 113,5 Leim, 113,5 W., 340,5 Glycerin u. 85,12 Zucker. Die Klebestreifen dienen dazu, in Cellophan eingepackte Lebens- oder Genußmittel zu verschließen. Die auf dem Klebestreifen befindliche Klebstoffschicht haftet durch starken Druck oder durch Anfeuchten mit geeigneten Lösungsmm. (F. P. P. 736 478 vom 30/4. 1932, ausg. 24/11. 1932. A. Prior. 1/5. 1931 u. 43 964 [Zus.-Pat.] vom 31/7. 1933, ausg. 25/9. 1934.) SEIZ.

**Alfons Tede**, Kitte und Klebstoffe. Eine umfassende Zsstellg. neuzeitl. Vorschriften f. Kitte u. Klebstoffe. Augsburg: Verl. f. chem. Industrie 1935. (161 S.) kl. 8°. Monographien der chemisch-techn. Kleinindustrie. 15. M. 3.15.

## XXIV. Photographie.

**Lüppo-Cramer**, *Über die Keimverteilung bei der Solarisation und deren Aufhebung*. Diskussion der Keimverteilung bei der Solarisation u. der Rolle der Halogenacceptoren auf Grund älteren Vers.-Materials. Die beim primär fixierten solarisierten Bild gewonnenen Erfahrungen (vgl. ARENS, C. 1932. II. 3823) sind nicht ohne weiteres auf das n. Solarisationsbild übertragbar. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 33. 201—04. Jan. 1935. Jena, Inst. f. angew. Optik.) LESZYNSKI.

**E. Kellner** und **K. Bennewitz**, *Studien über die elektrolytische Entwicklung photographischer Schichten*. Es wird die Möglichkeit der Entw. lichtempfindlicher Schichten — insbesondere photograph. Papiere — an Ag-, Zn- u. Hg-Elektroden gezeigt u. eine experimentelle Methode dafür beschrieben. Als wirksamer Vorgang ist offenbar die Entstehung u. Diffusion von atomarem H anzusehen, der an belichteten Stellen schneller reduziert als an unbelichteten. Es wird die Auffassung vertreten, daß bei jeder Art von Entw. die durch Belichtung entstehenden Ag-Keime das AgBr-Mol. durch Gitterstörungen in ihrer Umgebung für das Red.-Mittel angriffsfähiger machen. Die anod. Bromierung einer Ag-Elektrode führt zu zwei Formen von AgBr. Ihre Formierung wird durch zwei verschiedenartig verlaufende Elektrodenvorgänge, die von der Stromdichte abhängen, erklärt. Sie erweisen sich infolge verschiedener Korngröße als photochem. verschieden wirksam. Die Abhängigkeit der Entw. von der Belichtungszeit, Entw.-Dauer, Stromdichte, Überspannung des Kathodenmaterials u. Elektrolytzus. wird untersucht u. mit der chem. Entw. verglichen. Der Einfluß des Diffusionsweges des atomaren Wasserstoffs auf die Entw. wird untersucht, es ergibt sich, daß die Entw. auch durch neutrale Schichten geringer Dicke hindurch stattfindet. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 33. 212—24. 225—33. Jan. 1935. Jena, Univ., Physik.-chem. Lab. d. Chem. Inst.) LESZYNSKI.

**von Holleben**, *Probleme der Farbenphotographie*. (Chemiker-Ztg. 59. 145—48. 16/2. 1935. Wolfen.) LESZYNSKI.

**A. Narath**, *Eine neue Methode zur Erforschung photographisch-photochemischer Prozesse mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes*. (Vgl. C. 1935. I. 993.) Beschreibung

der Methode zur Erforschung photograph. Vorgänge mittels des elektroopt. Kerreffektes. Durch Aufnahme photograph. Lichtspannungskennlinien der Kerrzelle gelingt es, quantitative Aussagen über Intensität u. Wellenlänge des aktin. Lichtes zu machen. Die Lichtspannungskennlinie für 436 m $\mu$  konnte bis zum 9. Maximum aufgenommen werden. Die Kennlinie weicht infolge Überlagerung eines kontinuierlichen Spektrums von der theoret. ab; bei Verwendung einer Na-Dampfampe wurde dagegen volle Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Aus der mit der Na-Dampfampe gemessenen Kennlinie geht hervor, daß bis zu höchsten Feldstärken (etwa  $2 \cdot 10^6$  V/cm) Dichroismus nicht auftritt. Für polychromat. Licht lassen sich die Kennlinien berechnen. Für eine Streifenbreite von 10 bzw. 120 m $\mu$  eines kontinuierlichen Spektrums konstanter Intensität wurden die Kennlinien berechnet. Bei hohen Feldstärken nähern sie sich um so schneller dem Wert  $\frac{1}{2}$ , je breiter der Streifen ist. Aus photograph. aufgenommenen Lichtspannungskennlinien lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Intensität, Intensitätsabstufung u. Wellenlänge, bzw. den opt. Schwerpunkt des aktin. Lichtes ziehen. Als Beispiele werden angeführt die Verfolgung des Entw.-Vorganges mit Hilfe der Wellenlängenabhängigkeit des Kerreffektes (vgl. I. c.) u. die Deutung des Schwarzschildeffektes als Oberflächeneffekt mit Hilfe der Wellenlängenabhängigkeit des  $\gamma$ -Wertes. (Z. techn. Physik 15. 568—72. 1934. Berlin, Telefunken G. m. b. H.) LESZ.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Helmut Frieser**, Berlin-Pichelsdorf), *Herstellung von Tonfilmkopien mit Tonaufzeichnung nach dem Intensitätsverfahren*. 1. dad. gek., daß der Kopierfilm derart belichtet u. entwickelt wird, daß der durch die Aufzeichnung angesteuerte Bereich ganz im geradlinigen Teil der logarith. Dichtecharakteristik liegt u. darnach unter Beibehaltung der geradlinigen Charakteristik abgeschwächt wird. — 2 weitere Ansprüche. — Auf diese Weise ist es möglich, unter Vermeidung der nichtlinearen Verzerrungen im geradlinigen Teil der Gradation zu arbeiten, ohne daß die Lichtdurchlässigkeit des Filmes abgenommen hat. (D. R. P. 607 284 Kl. 57b vom 24/12. 1930, ausg. 20/12. 1934.) FUCHS.

**Trans-Lux Daylight Picture Screen Corp.**, New York, übert. von: **David F. Newman**, Freeport, N. Y., V. St. A., *Projektionsschirm*. Der Schirm, der zur Wiedergabe von Tonbildfilmen dient, wobei die Projektion des Bildes u. die Wiedergabe des Tones auf verschiedenen Seiten des Schirmes stattfindet, besteht aus einer Grundmasse aus Gelatine, Glycerin u. W., die ein lichtstreuendes Mittel, wie ZnO, einen lichtfilternden Stoff, wie Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einen keimtötenden Stoff, wie NaF, ein Mittel zur Verbesserung der Schallschwingungen, wie BeO, u. ein Härtungsmittel, wie Formaldehyd, enthält. Der Schirmstoff wird durch Mischen der einzelnen Bestandteile u. Erhitzen hergestellt. (A. P. 1 980 285 vom 25/4. 1929, ausg. 13/11. 1934.) GROTE.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Merrill W. Seymour**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Gefärbte lichtempfindliche Schicht für Pigmentdruck*. Die Schicht besteht aus Bichromatgelatine u. AgJ, an das ein nicht auswaschbarer, bas. Farbstoff adsorbiert ist, u. ist für alle Farben des Spektrums sensibilisiert. Die Schicht wird durch Mischung folgender Lsgg. hergestellt: I. 40 cem Gelatine, 30 cem W., 20 cem Türkischblau G, 15 cem AgNO<sub>3</sub>, II. 18 cem KJ u. 22 cem W. (A. P. 1 984 090 vom 29/2. 1932, ausg. 11/12. 1934.) GROTE.

**Hermann Röhler**, Leipzig, *Herstellung lichtempfindlicher Schichten aus mit Chromverbindungen lichtempfindlich gemachten und mit basischen Stoffen versetzten Harzen*, 1. dad. gek., daß die Harze in organ. Lösungsmm. gel. u. mit bas. Stoffen ganz oder teilweise in Verb. übergeführt werden, die im Entwickler leichter l. sind als die Harze selbst. — 3 weitere Ansprüche. — Als bas. Stoffe, die in sehr niedrigen Konz. zugesetzt werden können, verwendet man anorgan. u. organ. Basen, Harnstoff, Säureamide, Hydrazine u. dgl. Als Lösungsmm. eignen sich z. B. Alkohole, Ester, Äther, Ketone für sich oder in Mischung. (D. R. P. 606 195 Kl. 57b vom 5/3. 1932, ausg. 27/11. 1934.) FUCHS.

**Louis Oscar van Straaten**, Biggekerke, Holland, *Herstellung korrigierter Mehrfarbendruckformen*. Von dem Original werden zunächst drei Teilnegative durch Farbfilter hergestellt, wobei zur Beurteilung der richtigen Deckung Papierstreifen mit den Farben rot, gelb u. blau mitphotographiert werden. (Vgl. Holl. P. 24234; C. 1931. II. 1528.) Zur Korrektur der Rotplatte wird folgendermaßen vorgegangen: Die negative Rotplatte wird mit einem Diapositiv in Deckung gebracht, das durch Kopieren der negativen Blauplatte u. eines nach der negativen Gelbplatte hergestellten Diapositivs entstanden ist. Durch Kopie entsteht das korrigierte Rotdiapositiv. Zur Korrektur

der Gelbplatte wird das Blaudiapositiv mit der negativen Rotplatte in Deckung gebracht. Das entstandene Negativ wird mit Chromatgelatine neu empfindlich gemacht, mit dem gelben Diapositiv in Deckung kopiert, worauf von dem so erhaltenen Negativ ein Diapositiv hergestellt wird, das mit dem Gelbplattennegativ in Deckung kopiert wird. Von dem so entstandenen Negativ wird schließlich das korrigierte Gelbplattendiapositiv angefertigt. (Holl. P. 34 558 vom 24/6. 1933, ausg. 15/1. 1935.) GROTE.

**Ralph H. Harrison**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Negativen durch Umkehrung*. Auf einen Film oder eine Glasplatte wird das Original mit Fettfarbe aufgedruckt. Die nicht bedeckten Teile der Unterlage werden mit Chromsäurelsg. geätzt u. hierauf zuerst mit J-Lsg. u. dann mit Methylviolett behandelt, so daß sie eine unl. lichtundurchlässige Färbung erhalten. Nach Weglösen der Fetterservage erhält man ein negatives Bild des Originals. (A. P. 1 984 580 vom 9/9. 1929, ausg. 18/12. 1934.) GROTE.

**Miehle Printing Press & Mfg. Co.**, übert. von: **Benjamin L. Sites**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellen von Tiefdruckformen*. Eine mit einer lichtempfindlichen Ätzenschutzschicht überzogene Metallplatte wird durch einen Raster belichtet, worauf entwickelt u. geätzt wird. Dann werden die Vertiefungen der Druckplatte mit einer lichtempfindlichen Emulsion ausgefüllt u. diese wird durch eine transparente Vorlage belichtet u. entwickelt. Durch Behandeln mit einer Lsg. von A., Alaun u. Formalin wird die Emulsion zum Quellen gebracht u. durch Erhitzung gehärtet, so daß sie in den Vertiefungen entsprechend dem Ag-Geh. verschieden dick ist, daß also an den Stellen der hohen Lichter die Vertiefungen der Druckform ganz ausgefüllt sind u. keine Druckfarbe aufnehmen können. (A. P. 1 982 967 vom 9/10. 1931, ausg. 4/12. 1934.) GROTE.

**Oswald R. Schultz**, New York, *Herstellung von rastrierten Tiefdruckformen*. Auf einer photograph. Platte wird ein Negativ des Objekts hergestellt u. retuschiert, worauf die Ränder u. ungefärbten Teile des Bildes mit schwarzer Tusche ausgezogen werden. Dann wird das Negativ zusammen mit einem Tiefdruckraster auf eine zweite Platte photographiert, so daß ein Positiv entsteht, auf dem die schwarzen Ränder u. Teile des Negativs ungerastert erscheinen. Das Positiv wird auf eine lichtempfindliche Gelatineschicht kopiert u. durch Quellen in W. wird ein Relief erzeugt, auf das eine gehärtete plast. M., wie Cellulose, aufgepreßt wird, die dann von dem Relief als fertige Tiefdruckform abgezogen wird. (A. P. 1 980 443 vom 3/3. 1931, ausg. 13/11. 1934.) GROTE.

**Carl Heinz Schwimmer** und **Heinrich Paweck**, Wien, *Herstellung von Druckstöcken*. (It. P. 261 634 vom 25/6. 1927. — C. 1928. I. 1097 [Oe. P. 108161].) GROTE.

**Karl Heinz Schwimmer** und **Heinrich Paweck**, Wien, *Herstellung von Druckstöcken*, dad. gek., daß die auf einem Film o. dgl. hergestellte Kopie eines Rasterpositivbildes vor dem Auswaschen u. Quellenlassen auf eine Glasplatte abgeklatscht wird, wodurch alle für den Druck bestimmten Punkte in einer Ebene erhalten werden. (Oe. P. 109 994 vom 3/3. 1927, ausg. 25/6. 1928. Zus. zu Oe. P. 108 161; C. 1928. I. 1097. It. P. 267 193 vom 27/2. 1928. Oe. Prior. 3/3. 1927. Zus. zu It. P. 261 634; vgl. vorst. Ref.) GROTE.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Alexander Jenny**, Berlin-Charlottenburg, und **Nikolai Budiloff**, Berlin-Friedenau), *Träger für lichtempfindliche Stoffe*. (D. R. P. 607 012 Kl. 57b vom 1/7. 1932, ausg. 15/12. 1934. — C. 1934. II. 892 [E. P. 407 830].) FUCHS.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Herstellung von oxydischen, als Träger für lichtempfindliche Stoffe geeigneten Schichten auf Aluminium und seinen Legierungen* nach Patent 607 012, dad. gek., daß irgendwelche Teile aus Al oder seinen Legierungen, insbesondere Platten oder Folien, als Elektrode geschaltet, nacheinander in einem chromsäurehaltigen u. in einem Oxalsäure enthaltenden Bad der Einw. eines elektr. Stromes ausgesetzt werden. — Man kann sowohl Gleich- wie Wechselstrom, pulsierenden Gleichstrom oder kombinierte Ströme verwenden. Die Oxydschicht trinkt man z. B. mit  $NH_4Cl$  u. behandelt dann mit  $AgNO_3$ -Lsg. Auf die getrocknete  $AgCl$  enthaltende Schicht wird ein Bild kopiert oder in der Kamera aufgenommen. Die fertigen Bilder werden zweckmäßig eingölt, eingefettet oder mit Wachs oder Lack überzogen. (D. R. P. 608 270 Kl. 57b vom 26/4. 1933, ausg. 19/1. 1935. Zus. zu D. R. P. 607 012; vgl. vorst. Ref.) FUCHS.