Chemisches Zentralblatt.

1935 Band II. Nr. 3. 17. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Morand, *Über die Einheit der physikalischen Wissenschaften.* Klass. u. moderne Physik beruhen auf der gemeinsamen Grundlage des Kausalitätsprinzips. (Scientia 57 ([3] 29). 1—15. 1/1. 1935. Lüttich, Univ.) R. K. MÜLLER.

W. Dawydow, *Die Fokker-Plancksche Gleichung im Phasenraume und die Relaxationszeit der Maxwellverteilung.* Anwendung der FOKKER-PLANCKschen Gleichung auf Systeme, bei denen schwere Teilchen in Fll. oder in einem aus leichteren Teilchen bestehenden Gase aufgelöst sind (BROWNsche Teilchen oder schwere assoziierte Ionen). (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 2. 212—19. 1934. Leningrad, Forsch.-Inst. für Telemechanik.) KLEVER.

L. W. Tilton und **J. K. Taylor**, *Brechungsindex und Dispersion von normalem und schwerem Wasser.* Nach der klass. Methode der minimalen Ablenkung werden vorläufige Werte für den Brechungsindex von n. W. (n_1) für 25° bestimmt u. tabellar. mitgeteilt, ebenso Werte für den Brechungsindex (n) des von WASHBURN, SMITH u. FRANDSEN (C. **1933**. II. 1826) verwendeten Gemisches aus H_2O u. D_2O. Nach der Methode der kleinsten Quadrate werden aus den Ergebnissen die in der linearen Gleichung von LUTEN (C. **1934**. I. 2542) auftretenden Koeff. bestimmt:

$$(n_1 - n) \cdot 10^7 = 818{,}2 - 407{,}0 \cdot \lambda,$$

wobei die Wellenlänge λ in Mikron einzusetzen ist. Hieraus wiederum werden die Werte von $(n_1 - n_2) \cdot 10^5$, wo n_2 den Brechungsindex von reinem D_2O darstellt, nach LUTENS nichtlinearer Beziehung zwischen D. u. Zus. für 25° berechnet, u. zwar einmal für die D. 1,1056 des D_2O, dann für die D. 1,1079 (bei 25°). Die so für verschiedene Wellenlängen berechneten Werte von $(n_1 - n_2)$ stimmen mit denen anderer Autoren überein; die kleinen systemat. Abweichungen von LUTENs Ergebnissen würden sich durch eine Anreicherung von O^{18} um den Atombruch 0,001 erklären lassen. Dasselbe gilt auch für die Dispersionsmessungen. (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 207—09. Aug. 1934. Washington, Bur. of Stand.) ZEISE.

Richard Reinicke, *Die Grundlagen der Atomtetraederauffassung in allgemeinverständlicher Darstellung.* 1. (Vgl. C. **1934**. II. 587. 3082.) Ausgehend von dem C-Tetraeder von VAN'T HOFF u. LE BEL entwickelt der Vf. seine Anschauungen über den tetraedr. Wirkungsbereich der Atome u. Moll. Während der tetraedr. Wirkungsbereich des C vier „aktive" oder „funktionstüchtige" Ecken besitzt, hat der des N drei, der des O zwei, der des F eine u. die Edelgase schließlich keine akt. Ecken mehr. Bei den Metallen kann man sich die Alkalimetalle durch eine akt. Flächenmitte, die der Erdalkalimetalle durch zwei akt. Flächenmitten usw. dargestellt vorstellen. Durch Zusammentritt der einzelnen Tetraeder entstehen die Moll., so besteht CO_2 aus dem C-Tetraeder mit zwei O-Tetraedern zu beiden Seiten, wobei jeweils die zwei „funktionstüchtigen" Ecken der Sauerstoffatome abgesätt. werden durch zwei der vier Ecken des C-Atoms. Nach außen weisen die beiden inakt. Ecken des O-Tetraeder, wodurch das Mol. als solches abgesätt. erscheint. Es werden noch mehrere Modelle erklärt. (Chemiker-Ztg. **59**. 385—88. 11/5. 1935. Berlin-Charlottenburg.) GOTTFRIED.

Ernst Cohen, **W. A. T. Cohen-de Meester** und **A. K. W. A. van Lieshout**, *Der Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle.* (Vgl. C. **1935**. I. 3754.) Mechan. Deformation führt zur Entstehung von Keimen der stabilen Modifikation in der instabilen. Das wird an *Zinn* ausführlich untersucht (Banka-Zinn von 99,952% Reinheit). Ein sofort nach dem Ziehen auf —50° gebrachter Draht aus weißem Sn muß sich rascher in graues verwandeln, als wenn die Keime sich bei höherer Temp. in Rekrystallisationskerne umgewandelt haben. Die Drähte werden einzeln in Glasröhrchen eingeschmolzen u. in fl. NH_3 aufbewahrt. Die Deformation geschieht durch Walzen, Ziehen oder Knicken. Die Drähte werden teils bei Zimmertemp., teils bei —80° gewalzt. Nach 13 Tagen bei —50° sind von den bei

—80° gewalzten 100% umgewandelt, von den anderen 25%. — Von den bei —80° gewalzten Drähten wird die eine Hälfte bei 150° 72 Stdn. lang getempert (Zerstörung der Keime), die andere Hälfte nicht. Letztere zeigen sämtlich nach 9 Tagen Umwandlung in graues Zinn, von den getemperten selbst nach 23 Tagen noch keiner. Ähnliches wird beim Ziehen beobachtet, wo aber die Effekte bei gleichem Deformationsgrad weit geringer sind als beim Walzen. Beim Knicken tritt Umwandlung u. Zerfall stets (bei —50°) an den Knickstellen auf. Stärkere Deformation entspricht einer größeren Umwandlungsgeschwindigkeit. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 377—87. 1935. Utrecht, van't Hoff-Lab.) W. A. Roth.

W. G. Burgers, *Der Übergangsmechanismus von kubisch-raumzentriertem in hexagonal dichtest gepacktes Zirkon. Zusammenhänge mit den Modifikationen des Calciums.* In der C. **1935**. I. 659 referierten Arbeit war für den Übergang von kub.-raumzentriertem in hexagonal dichtest gepacktes Zr eine kub.-flächenzentrierte Zwischenphase angenommen worden, die aber bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Es wird darauf hingewiesen, daß in der neuen Arbeit von Graf (C. **1934**. II. 3724) beim Ca alle 3 Modifikationen festgestellt worden sind. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **13**. 785—86. 9/11. 1934. Eindhoven [Holland], Natuurkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Skaliks.

A. K. Vlček, *Über zwei koexistente Phasen.* VI. Mitt. *Über den Einfluß der Hofmeisterschen Ionenreihen auf die heterogenen Gleichgewichte in quaternären Systemen und einige Studien über die Phasenkurven in ternären Systemen.* (VIII. Mitt. vgl. C. **1935**. I. 2938; vgl. auch C. **1933**. II. 1295.) Mit Hilfe der sogenannten „Phasenkurven" wird untersucht, in welcher Weise die lyotropen Reihen bei der Bldg. von 2 koexistierenden Phasen eine Rolle spielen. Die Theorie der „Phasenkurven" wird gegeben: sie sind sozusagen Vol.-Isothermen der Phasenänderungen. In dieser Weise werden folgende Systeme untersucht: *W.-Bzl.-Aceton, W.-Ä.-Aceton, W.-Ä.-Essigsäure, W.-Ä.-A., W.-Bzl.-A.* Die Resultate zeigen, daß die Hofmeisterschen Reihen auf die Bldg. von 2 koexistierenden Phasen stets anwendbar sind, u. zwar sowohl die Anionen- wie die Kationenreihen. Die Anwendbarkeit ist nicht bloß durch den Ladungswechsel bedingt, sondern direkt durch das Affinitätsgleichgewicht der Komponenten. (Chem. Obzor **8**. 198—201. 219—20. 238—43. 1933. Prag.) Skaliks.

A. K. Vlček, *Über zwei koexistente Phasen.* IX. Mitt. *Über die Koexistenz in flüssigen ternären γ-Systemen und über die Bildung von ternären Diagrammen mit sogenannter „kleiner Insel".* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Bedingungen angegeben, die für die Bldg. von 2 koexistierenden Phasen in ternären Systemen notwendig sind. Ferner wird das System *W.-Phenol-Aceton* diskutiert im Hinblick auf die Gültigkeit des Satzes: Für die Bldg. von zwei koexistierenden fl. Phasen in einem System fl. Komponenten ist die Ggw. von wenigstens einem Paar begrenzt mischbarer Komponenten erforderlich. In einem solchen System tritt oberhalb der krit. Temp. der binären Mischung W.-Phenol eine „kleine Insel" auf: die Grenzkurve des heterogenen Gebietes schneidet die Seiten des Dreiecks nicht. (Chem. Obzor **9**. 206—09. 1934.) Skal.

A. Goetz, J. W. Buchta und **T. L. Ho**, *Thermische Ausdehnung legierter Bi-Krystalle im Gebiet des eutektischen Punktes.* Aus 1—5% Pb enthaltenden Schmelzen gewonnene Einkrystalle von Bi zeigen eine Diskontinuität der therm. Ausdehnung bei 125°, bei welcher Temp. die eutekt. Legierung (49% Pb) schmilzt. Wenn solche Krystalle mehrfach über 125° erhitzt werden, macht sich eine Verkleinerung der Diskontinuitäten bemerkbar. — Diese Ergebnisse wurden bei Krystallen verschiedener Orientierung erhalten. Nach den von den Vff. angestellten Verss. ist es wahrscheinlich, daß das Fremdmetall in der Schmelze von dem Krystallisationsgebiet weggetrieben wird, so daß einige der erhaltenen Krystalle geringere Mengen Fremdmetall aufweisen als die Schmelze. — Ähnliche Ausdehnungskurven wurden mit Bi-Krystallen beobachtet, die geringe Prozentgehh. Sn enthielten. Die Diskontinuitäten sind hier etwas weniger ausgeprägt u. liegen bei 135°. — Beim mehrfachen Erhitzen der Bi-Pb-Krystalle über 125° werden an der Oberfläche kleine Tropfen eines Materials „ausgeschwitzt", die nach der angenäherten polarograph. Analyse 17 bzw. 35% Pb enthalten (bei Krystallen aus 2,56 bzw. 4,88% Pb enthaltenden Schmelzen). Hieraus geht hervor, daß der Fremdstoff nicht gleichmäßig im Krystallgitter verteilt ist, obwohl die Konzz. in allen Fällen innerhalb der Löslichkeitsgrenze liegen. — Da die untersuchten Krystalle nach den gewöhnlichen Unters.-Methoden vollkommen gleichmäßig u. monokrystallin erscheinen, die Röntgenmessungen keine Diskontinuität des Gitterparameters ergeben u. die diamagnet. Eigg. durch wiederholtes Überschreiten der eutekt. Temp. nicht ver-

ändert werden (auch nicht beim „Schwitzen"), so muß angenommen werden, daß die Beimengungen innerhalb gewisser Gitterbereiche in Konzz. oberhalb der Löslichkeitsgrenze teilweise ausgefällt sind. Diese Ausscheidungen müssen aber gleichförmig über den ganzen Krystall verteilt sein, da beim Schmelzen von lokalen Einsprenglingen nicht die Gesamtlänge des Krystalls geändert werden würde. (Physic. Rev. [2] **46**. 538. 15/9. 1934. California Inst. of Technology.) Skaliks.

J. A. Christiansen, *Einige Bemerkungen zur Anwendung der Bodensteinschen Methode der stationären Konzentrationen der Zwischenstoffe in der Reaktionskinetik.* Vf. diskutiert den Anwendungsbereich der Bodensteinschen Methode: Um der Frage nach der Geschwindigkeit der Bruttork. einen Sinn beilegen zu können, muß man annehmen, daß die Mengen der Zwischenprodd. stationärer oder (bei Berücksichtigung ihrer langsamen Veränderlichkeit) quasistationär sind. Die Ergebnisse der vollständigen mathemat. Lsg. der einfacheren Geschwindigkeitsgleichungen lassen sich wie folgt verallgemeinern: Die zur Einstellung des stationären Zustandes erforderliche Zeit ist von derselben Größenordnung wie die Lebensdauer der Zwischenstoffe. Wenn diese sehr kurzlebig sind (kleiner als 1 sec), wird man bei mäßiger Geschwindigkeit der Bruttork. die Bodensteinsche Methode unbedenklich anwenden dürfen. — Die Argumentation des Vf. deckt sich nicht vollständig mit der Bodensteinschen, führt aber zu demselben Ergebnis. — Ferner definiert Vf. „offene", „geschlossene" u. „verzweigte" Reaktionsfolgen u. gibt für jeden Fall einen allgemeinen Ausdruck für die reziproke Geschwindigkeit (als Summe von Prodd.) an. Wie Vf. bemerkt, können diese Ausdrücke bei der Entwirrung von Rk.-Mechanismen nützlich sein; dies wird durch ein Anwendungsbeispiel belegt. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 303—10. April 1935. Kopenhagen, Chem. Lab. A d. Techn. Hochschule.) Zeise.

A. Keith Brewer und **P. D. Kueck**, *Chemische Wirkung in der Glimmentladung. XIV. Die Zündung von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen.* (XIII. vgl. C. **1935**. I. 3509.) Ähnlich wie früher (C. **1931**. I. 3092) in einer kondensierten Entladung wird die Zündung eines explosiven Gasgemisches in der positiven Säule der Glimmentladung untersucht. Nacheinander werden die Einflüsse von Änderungen des Druckes, Elektrodenabstandes, $H_2:O_2$-Verhältnisses, der Temp., sowie der Glaswände u. von Gaszusätzen (He, Ar, N_2, H_2, O_2, N_2O u. Wasserdampf) betrachtet. Die Drucke des $2\,H_2 + O_2$-Gemisches betragen 15—30 mm Hg. Ergebnisse: 1. Fremdgase erniedrigen die zur Zündung erforderliche Energie im Einklang mit der Fähigkeit dieser Gase, die Diffusion zu hemmen. Dagegen ist in der kondensierten Entladung die Reihenfolge fast umgekehrt; hier wird im Gegensatz zur positiven Glimmentladung die Zündenergie durch H_2 erniedrigt u. durch die meisten anderen Gase erhöht. Am leichtesten in der positiven Säule zu zünden ist das Gemisch aus 25% H_2 u. 75% O_2. 2. Zwischen der Druckänderung u. der zur Zündung erforderlichen Energie besteht eine hyperbol. Beziehung; jedoch liegen nur 3 Meßpunkte vor. Es gilt also $(i\,V)\cdot P =$ konst., während bei der kondensierten Entladung $Q\cdot P =$ konst. ist, wo i die Stromstärke, V die Spannung u. Q die zur Zündung erforderliche Elektrizitätsmenge darstellen. 3. Bei einer Verdoppelung der Temp. nimmt die Zündfähigkeit um das 9-fache zu. 4. Mit zunehmender Länge der positiven Säule wächst die Zündfähigkeit. 5. Durch die Anwesenheit von Glaswänden in der Nähe der Entladung (nicht weiter entfernt als ca. 1 cm) wird die Zündfähigkeit vermindert. — Die Ergebnisse werden im Lichte der früher entwickelten Clusterkettenhypothese diskutiert. (J. physic. Chem. **38**. 1051—59. Nov. 1934. Washington, Dep. of Agriculture, Bur. of Chem. & Soils.) Zeise.

A. W. Frost und **M. I. Schapiro**, *Über die aktiven Stellen der Katalysatoren.* Aus der Betrachtung der Ergebnisse der Unterss. über die Abhängigkeit der Aktivität von Katalysatoren von der Vorbehandlung, kommen Vff. zum Schluß, daß die katalyt. Aktivität mit Gitterstörungen am Katalysator verbunden sein muß, u. zwar mit solchen Stellen, wo die Regelmäßigkeit der krystallin. Struktur zerstört ist. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] **2**. 243—48. 1934. Leningrad, Staatl. Hochdruck-Inst.) Klever.

N. I. Kobosew, **B. W. Jerofejew** und **S. I. Sluchowsky**, *Über den Mechanismus des thermischen Zerfalles von aktivierten und nichtaktivierten Eisennitriden.* Für je zwei *nichtaktivierte* u. mit Al_2O_3 *aktivierte Eisennitride* wurde im Temp.-Gebiet von 300 bis 600° die Kinetik des therm. Zerfalls untersucht. Die Nitride hatten in drei Fällen nahezu die Zus. Fe_2N, in einem Fe_3N. Röntgenograph. erwiesen sich die 3 ersten homogen, der ε-Phase angehörig. Darst. durch Überleiten von trockenem NH_3 über

pyrophores Fe, das durch Red. von gefälltem Eisenoxyd bei 400° gewonnen war. Es wurde gefunden, daß die Kinetik des Nitridzerfalls, die im Vakuum untersucht wurde, keinen autokatalyt. Charakter besitzt; die Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Nitrids erwies sich als 5—6-mal größer als die der nicht aktivierten Nitride. Läßt man aktiviertes Nitrid nach der Zers. in der Atmosphäre seiner gasförmigen Zers.-Prodd. erkalten, so findet eine teilweise Adsorption dieses Gases statt. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei dem absorbierten Gas um NH_3 handelte, so daß hieraus hervorgeht, daß der Oberflächenstickstoff in den Nitriden in Form von fest adsorbiertem NH_3 auftritt. Die kinet. Analyse des Zerfalls führt zu den 3 Rkk. 1. Zerfall der ersten Oberflächenschicht des Stickstoffs, die in die Gasphase nach dem Gesetz 2. Ordnung in Form von NH_3-Moll. desorbiert wird; 2. aus dem Nachdiffundieren von N-Atomen aus dem Innern des Krystalles an die Oberfläche u. 3. aus der Rekombination der gegen die Oberfläche diffundierten N-Atome. Der Hauptunterschied in der Zerfallskinetik der aktivierten u. nicht aktivierten Nitride besteht in der bedeutend stärkeren Diffusion des N im nichtaktivierten Nitrid. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß das eingeführte Al_2O_3 keinen direkten Einfluß auf den Verlauf des Oberflächenprozesses hat, daß es aber indirekt die sichtbare Zerfallskinetik infolge der stark hemmenden Wrkg. auf die Stickstoffdiffusion stark beeinflußt. Die Aktivierungsenergie der 3 homogenen Nitride war prakt. dieselbe, u. zwar etwa 10000 cal. Schließlich wurden noch die Geschwindigkeitskonstanten des Oberflächenzerfalls bestimmt; sie betrugen für das aktivierte Nitrid der Zus. Fe_2N $K = 6{,}9 \times 10^8$, für das nicht aktivierte der gleichen Zus. $K = 8{,}4 \times 10^8$ u. für das nicht aktivierte Nitrid der Zus. Fe_3N $K = 27{,}8 \times 10^8$. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**. 274—84. Mai 1935. Moskau, Abt. f. Katalyse des Stickstoff-Inst.) Gottfried.

G. L. Natanson, *Untersuchung der Mikrostruktur der aktivierten und nichtaktivierten Eisennitride.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Teilchengrößen der in der vorstehenden Arbeit untersuchten *aktivierten* u. *nicht aktivierten Eisennitride* röntgenograph. bestimmt. Untersucht wurden ein nicht aktiviertes Nitrid (I) mit 10,12% N u. den Gitterparametern $a = 2{,}75$ Å u. $c = 4{,}40$ Å u. ein aktiviertes Nitrid (II) mit 8,61% N, 8,6% Al_2O_3, 3,8% Fe_2O_3 u. den Gitterparametern $a = 2{,}73$ Å, $c = 4{,}38$ Å. Benutzt zu den Aufnahmen wurde Fe K_α-Strahlung; zur Best. der Linienbreiten wurden die erhaltenen Diagramme ausphotometriert. Es ergab sich, daß die Mikrokrystallite der beiden Nitride prakt. die gleiche Größe haben, u. zwar (I) $c = 2{,}77 \times 10^{-6}$, $a = 2{,}20 \times 10^{-6}$ cm, (II) $c = 2{,}97 \times 10^{-6}$, $a = 2{,}37 \times 10^{-6}$ cm, wobei c die Höhe des hexagonalen Prismas u. a die Seitenlänge der Grundfläche bedeutet. Berechnet man die Gesamtzahl der Oberflächenatome des N in je 1 g Nitrid, so erhält man auf 1 g reines Nitrid $4{,}66 \times 10^{-4}$ g-Atom N für das aktivierte u. $9{,}02 \times 10^{-5}$ für das nichtaktivierte. Berechnet man nun die Gesamtzahl der N-Atome auf der Oberfläche aller Mikrokrystallite bei dem aktivierten Nitrid, so kommt man für 1 g Nitrid auf $30{,}58 \times 10^{19}$ Atome oder $5{,}05 \times 10^{-4}$ g-Atom. Vergleicht man diese Zahl mit der oben gefundenen ($4{,}66 \times 10^{-4}$), so kommt man zu dem Schluß, daß in dem aktivierten Nitrid beinahe die gesamte Oberfläche der Mikrokrystallite als Trennungsfläche zwischen Gasphase u. festem Körper angenommen werden kann. Da das nicht aktivierte Nitrid eine etwa 5-mal kleinere Oberfläche als das aktivierte Nitrid besitzt, die Mikrokrystallite beider aber angenähert gleich sind, wird gefolgert, daß der Aktivator (Al_2O_3) bei dem aktivierten Nitrid die enge Verb. der Krystallite verhindert, d. h. im aktivierten Nitrid sind die Krystalle so lose angeordnet, daß prakt. beinahe ihre ganze Oberfläche freiliegt. Im nichtaktivierten Nitrid ist als Folge der dichteren Packung die Berührungs- oder die Verb.-Fläche der Krystallite bedeutend größer u. deshalb die freie Oberfläche kleiner. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**. 284—90. Mai 1935. Moskau, Abt. f. Katalyse d. Stickstoffinst.) Gottfried.

Edgar Fajans, *Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel.* Teil I. *Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff mit der Reaktionsgeschwindigkeit $H_2 + D_2 = 2\,HD$ an Nickeloberflächen.* (Vgl. C. **1934**. II. 2034.) Mit 44 bzw. 100%ig. para-H_2 werden vergleichende Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit des para-H_2 in gewöhnlichen H_2 u. der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen H_2 u. D_2 durchgeführt. Die Konzz. des para-H_2 u. des HD werden nach der von A. Farkas (C. **1933**. II. 3085) abgeänderten Wärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt. Als Katalysator dient ein Ni-Rohr. In einem Vorvers. werden die Katalysator- u. Gastemp. unabhängig voneinander geändert (bei Gasdrucken von 0,004 bzw. 0,02 mm Hg); während der Katalysator auf 20° gehalten wird, betragen die Gastempp. bei den einzelnen Messungen

20, —80 u. —183°. Bei der tieferen Temp. ist die Umwandlungsgeschwindigkeit kleiner u. von derselben Größenordnung wie die Abnahme der Anzahl von auftreffenden Moll. Eine Änderung des Anteils der von der Ni-Oberfläche reflektierten Moll. ist nicht nachweisbar. Die Temp.-Abhängigkeit der Halbwertszeiten läßt sich zwischen 14 u. 100° bei beiden Rkk. durch die Formel von Arrhenius wiedergeben:

$$\log t_{0,5} = -(A/R\,T) + B\,.$$

Hieraus ergeben sich für die scheinbare Aktivierungsenergie A der para-H_2-Umwandlung in 2 Verss. die Werte 5910 u. 7600 cal, dagegen für die Rk. $H_2 + D_2 = 2\,HD$ die Werte 7290 u. 9050 cal, so daß also die Aktivierungswärme der 2. Rk. um 1380 bzw. 1450 cal größer als diejenige der 1. Rk. ist. Die 2. Rk. verläuft wesentlich langsamer als die 1. Rk. — Ferner wird die Druckabhängigkeit der para-H_2-Umwandlung bei 12° (p = 0,004—4,5 mm Hg) u. der 2. Rk. bei 100° (p = 0,004—0,52 mm Hg) untersucht. Für beide Rkk. ergibt sich prakt. dieselbe scheinbare Ordnung (0,6—0,75). Weiterhin werden die Rk.-Geschwindigkeiten bei 14° für verschiedene Aktivitäten des Katalysators verglichen. Letztere werden durch Red. des Katalysators bei verschieden hohen Tempp., durch Vergiftung oder durch Sinterung (vgl. die nachst. ref. Arbeit) erreicht. Trotz der großen Verschiedenheiten der so erhaltenen absol. Rk.-Geschwindigkeiten ergibt sich das Verhältnis $p\,H_2 : D_2$-Umwandlung stets ungefähr zu 3 : 1; die Abweichungen hiervon liegen innerhalb der Vers.-Fehler. Da bei diesen Verss. gelegentlich Störungen durch die H_2-Aufnahme des Ni-Rohres auftreten, werden sie mit einem 0,1 mm dicken Ni-Draht wiederholt. Die Ergebnisse sind dieselben. — Bei der Diskussion jener Resultate nimmt Vf. an, daß H_2 u. D_2 zur „atomaren" Adsorption am Katalysator verschiedene Aktivierungsenergien erfordern (entsprechend dem experimentellen Befunde). Dies steht zwar in Widerspruch zu Angaben von H. S. Taylor, wonach die „aktivierte Adsorption" für H_2 u. D_2 gleich schnell erfolgen soll. Jedoch weist Vf. darauf hin, daß dieser Befund von Klar (C. **1934**. II. 710) bestritten worden ist, u. daß es ganz verschiedene Grade der „aktivierten Adsorption" geben müsse. Ferner folgert Vf., daß die beiden untersuchten Rkk. nach demselben Mechanismus verlaufen. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 239—51. April 1935. Frankfurt a. M., Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) Zeise.

Edgar Fajans, *Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel.* Teil II. *Sinterungsversuche.* Im Anschluß an die vorst. ref. Arbeit bestätigt Vf. für die katalyt. para-H_2-Umwandlung an Ni, daß die Sinterung des Katalysators bei um so tieferen Tempp. beginnt, je höher seine Aktivität ist. Bereits nach 10 Minuten führt die Sinterung zu einer Aktivität des Katalysators, die sich auch bei vielstündigem Erhitzen nicht mehr ändert. Wenn die Temp. hinreichend hoch ist, damit überhaupt eine Sinterung eintritt, dann ist der erreichte Endwert ziemlich unabhängig davon, ob der Ausgangskatalysator durch Red. bei niedriger Temp. (hohe Aktivität) oder hoher Temp. (geringe Aktivität) hergestellt wurde. Jeder Sinterungstemp. entspricht jedenfalls ein Zustand von bestimmter Oberflächenaktivität (Konfiguration). Beim Erhitzen in H_2 wird der Katalysator in umkehrbarer Weise vergiftet. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 252—56. April 1935. Frankfurt a. M., Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) Zeise.

S. Jurkov, *Der Effekt erhöhter Festigkeit dünner Fäden.* Es sollte untersucht werden, worauf es zurückzuführen ist, warum dünne Fäden im allgemeinen eine wesentlich höhere Bruchfestigkeit aufweisen als die n. Festigkeit des betreffenden Materials beträgt. Nach Griffith (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. [A] **221** [1921]. 164) ist dies auf eine Orientierung der Moll. in der Oberfläche zurückzuführen, die durch die Herst.-Bedingungen bewirkt wird. Zu diesem Zwecke wurden zunächst *Glas*fäden verschiedener Dicke teils warm vorbehandelt, teils nicht. Durch die Vorbehandlung müßte die Orientierung verschwinden, die Bruchfestigkeit geringer werden. Für beide Proben waren jedoch die Werte prakt. dieselben. Auch Ablösen der Oberfläche mittels HF ergab, daß Orientierung der Moll. nicht die Ursache sein kann, denn trotz Abätzens, das die orientierte Oberfläche entfernen müßte, stieg die Zugfestigkeit mit abnehmendem Durchmesser. Weiter wurde der Einfluß des umgebenden Mediums bei den Verss. geprüft. Es ergab sich z. B., daß im Vakuum die Bruchfestigkeit 3—4 größer war als in W.-Dampf. In feuchter Luft (mit 60% Feuchtigkeitsgeh.) u. in W. sind die betreffenden Werte nahezu gleich. Die Steigerung hängt demnach mit dem Oberflächenzustand zusammen. Daß es sich jedoch nicht um monomolekulare Wasserfilme handelt, ergab sich dadurch, daß Verss. in mit $CaCl_2$ getrockneter Luft eine Steigerung der Bruchfestigkeit ergeben, obwohl $CaCl_2$ monomolekular adsorbiertes W. nicht entfernt. Es muß sich demnach um Diskontinuitäten handeln, die entweder die Oberfläche

besetzen oder im ganzen Material vorkommen können. Um diese Frage zu klären, wurden Glasproben untersucht, deren Durchmesser durch Auflösen in HF bis auf ihren 10. Teil reduziert werden konnten. Auch in diesen Fällen zeigte sich, daß die Bruchfestigkeit sich änderte, je nach dem Medium, in dem die Verss. ausgeführt wurden, also auch einen Oberflächeneffekt darstellten. Die Diskontinuitätsstellen befinden sich demnach nicht nur auf der ursprünglichen Oberfläche, sondern auch im Innern der Probe. Doch sieht der Vf. die „gefährlichen" Diskontinuitäten der Oberfläche als ausschlaggebend an. Da das Auftreten dieser Punkte jedoch eine Frage der Wahrscheinlichkeit ist, müßte auch die Bruchfestigkeit bei einer großen Anzahl von Proben (untersucht wurden 100 gleichstarke Fäden desselben Materials) statist. Natur sein, was das Experiment auch ergab. Es wurde schließlich noch der Temp.-Einfluß untersucht. Während z. B. bei Pyrexglas bei 250—300° die Bruchfestigkeit 2—3-mal höhere Werte annimmt, ist bei Tempp. oberhalb 625° die Festigkeit unabhängig von dem Durchmesser der Probe. (Techn. Physics USSR. **1**. 386—99. 1935. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.) Gottfr.

Bernard Jaffe, New world of chemistry. Newark, N. J.: Silver, Burdett 1935. (608 S.) 12°. 1.80.

Manuel Lora Tamayo, Química para médicos. Toledo: A. Medina 1935. (VIII, 446 S.) 8°. 22.—.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. Persico, *Ein Fenster zur Atomwelt. (Die Wilsonkammer.)* Vortrag. (Scientia **57** ([3] 29). 16—27. 4 Tafeln. 1/1, 1935. Nuovo Cimento [N. S.] **11**. 725—35. 4 Tafeln. Dez. 1934. Turin, Univ.) R. K. Müller.

Mariano Pierucci, *Beobachtungen und Berechnungen über die Atomdimensionen.* Vf. hatte früher (Nuovo Cimento [6] **19** [1920]. 109. **22** [1921]. 189) die Hypothese aufgestellt, daß die Atomradien wahrscheinlich ganzzahlige Vielfache von 0,038 Å seien. Bei Verwendung der Avogadroschen Zahl mit dem Wert $6{,}15 \cdot 10^{23}$ (damals $6{,}85 \cdot 10^{23}$) ist der Grundwert entsprechend 0,0398. Vf. zeigt, daß die damit berechneten Atomradien mit den neueren experimentellen Befunden gut übereinstimmen. Die vom Vf. aufgestellte Regel läßt sich auch mit neueren Anschauungen der Wellenmechanik in Einklang bringen. (Nuovo Cimento [N. S.] **11**. 690—700. Dez. 1934. Modena, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

Friedrich Trenkler, *Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle.* I. *Dreimassensysteme.* Die Modellverss. von Kettering, Shutts u. Andrews (C. **1930**. II. 2861) werden an ebenen Systemen aus 3 Massen (Stahlzylinder, die durch 2 Schraubenfedern zusammengehalten u. auf Stahlstäbe aufgeschraubt werden) weiter verfolgt, um festzustellen, wie weit die Ähnlichkeit zwischen dem mechan. Modell u. seinem Original geht. Die Anregung der Schwingungen erfolgt mit einem Elektromotor (Gleichstrommotor mit 1,5 PS) über einen Exzenterantrieb. Zwischen der Schwinge u. der ersten M. ist eine Gummischnur gespannt, ebenso zwischen der letzten M. u. der Wand. Die 3 Massen sind entweder hintereinander oder in Dreiecksform angeordnet. Ergebnis: Diese Mol.-Modelle verhalten sich bezüglich ihrer Eigenfrequenzen im großen und ganzen so, wie es die für Valenzkraftsysteme geltende Theorie hinsichtlich der Zahl u. Art der möglichen Schwingungsformen sowie hinsichtlich des Auftretens zufälliger u. notwendiger Entartungen bei bestimmten Vers.-Bedingungen verlangt. Auch die quantitative Beschreibung der Schwingungen bezüglich der Frequenzhöhen gelingt hiermit im allgemeinen befriedigend; die auftretenden Abweichungen sind auf Unvollkommenheiten des mechan. Modells zurückzuführen. (Physik. Z. **36**. 162—68. 1/3. 1935. Graz, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) Zeise.

M. N. Saha und **D. S. Kothari**, *Über die β-Strahlenaktivität der radioaktiven Körper.* Umfassende Darst. des β-Zerfalls. Im einzelnen wird die Elektrospaltung der Lichtquanten u. die Erzeugung der Positron-Elektronpaare behandelt. Nach der Betrachtung der theoret. Voraussagen über das Positron u. der Vernichtung von Ladungen wird auf die Erklärung des β-Zerfalles näher eingegangen. (Bull. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh. **3**. 257—68. Univ. of Allahabad.) G. Schmidt.

Arthur Edward Ruark und **Frederick A. Maxfield**, *Röntgenstrahlenniveaus der radioaktiven Elemente mit Anwendungen auf Beta- und Gammastrahlenspektren.* Die Röntgenstrahlenniveaus für Tl, Pb, Bi, Th u. U werden berechnet durch Addition der Termdifferenzen aus Röntgenstrahlemissionsspektren u. einigen äußeren Niveaus, die aus opt. Spektren erhalten werden. Die Niveaus für andere Elemente werden inter-

poliert. Die Energien einiger γ-Strahlen aus Th (B + C), Th (C'' + D), Ra (C + C'), Ac (B + C) u. Ac (C + C'') werden aus den neuen Röntgenniveaus u. den bekannten β-Strahlenenergien neu bestimmt. Die γ-Strahlenenergien, die von β-Strahlen aus der K-Schale erhalten werden, stimmen mit denen überein, die sich aus den β-Strahlen aus anderen Schalen ergeben. Die Energien der sekundären Elektronen aus Bi^{83} u. Po^{84} stimmen ebenfalls mit denen überein, die aus den neuen Niveaus berechnet werden. Der Übergang Pa $\longrightarrow$ Ac liefert γ-Strahlen mit Energien von 347 400 u. 359 300 eVolt. Die β-Strahlenspektren bei den Übergängen von RaTh $\longrightarrow$ ThX u. $UX_1 \longrightarrow UX_2$ werden durch Kern-γ-Strahlen erzeugt u. nicht durch die K-α-Linien der Nachfolgeprodd. Das Band bei $H\varrho = 2450$ Gauss im Spektrum von $UX_2 \longrightarrow$ U II stellt die Zertrümmerungselektronen von UX_2 dar. Die Gruppe mit 1 300 000 eVolt wird den sekundären Elektronen zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] **47**. 107—14. 15/1. 1935. Univ. of Pittsburgh.) G. SCHMIDT.

Shinsuke Tanaka und **Genjiro Okuno**, *K-Serien-Röntgenemissionslinien von Eisen in verschiedenen Verbindungen.* II. (I. vgl. C. **1934**. II. 2656.) Ähnlich wie früher werden die Linien $K\alpha_1$, α_2, β_1 u. β' des in den Verbb. $FeCO_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, C_2O_4Fe u. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ enthaltenen Fe untersucht. Bei allen diesen Verbb. erscheint die Linie $K\beta'$ ebenso deutlich von der Linie $K\beta_1$ getrennt wie in dem früher behandelten Fall des Fe_2O_3. In allen Fällen (ausgenommen $FeCO_3$) wird eine Verschiebung von $K\beta_1$ bzgl. derselben Linie des reinen Fe gefunden. (Japan J. Physics **10**. 1—4. 17/2. 1935. Osaka, Imperial Univ., Labor. of appl. Science. [Orig.: engl.]) ZEISE.

Suekichi Kawata, *Wirkungen der chemischen Bindung auf die L-Absorptionslinien von Ta, W, Au und Pb.* Das früher (C. **1931**. II. 194) beobachtete besondere Verh. von Calciumwolframat u. Goldchlorid bzgl. der Absorption von W- u. Au-$L\beta_5$-Linien wird auch für Wolframsäure sowie Au_2O u. Au_2O_3 gefunden. Da die Verschiebungen der Absorptionsgrenzen L_{III} infolge der chem. Bindung für W u. Au sehr klein zu sein schienen, wird dieser Einfluß nunmehr für die Absorptionsgrenzen von Ta, W, Au u. Pb sorgfältiger untersucht. Die gefundenen Verschiebungen der Grenze L_{III} betragen für $HTaO_3$ +2,0 V, für H_2WO_4 +3,0 V, für Au_2O —4,6 V, für Au_2O_3 —3,4 V, für PbO +3,4 V u. für PbO_2 +6,8 Volt. Durch diese Ergebnisse wird die Annahme einer Auswahlregel für das Auftreten von Röntgenabsorptionsgrenzen (d. h. für den Übergang von inneren Elektronen in äußere Bahnen) nach SIEGBAHN (C. **1931**. I. 2971) gestützt. Dies müßte bei der Aufstellung einer Theorie jenes Einflusses in erster Linie mit berücksichtigt werden. Außer Komparatormessungen führt Vf. mikrophotometr. Unterss. durch. Letztere zeigen Doppelkanten in den L_{II}-Grenzen von Au im Falle von Au_2O_3. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] **17**. 89—99. März 1935. Kyoto, Imp. Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

L. F. Broadway, *Molekularstreuung in Gasen.* (Z. Physik **93**. 395—96. 19/1. 1935. Middlesex, E. M. I. Laboratory, Hayes.) LESZYNSKI.

Friedrich Knauer, *Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway.* (Vgl. vorst. Ref.) (Z. Physik **93**. 397—99. 19/1. 1935. Hamburg, Inst. f. physikal. Chem. d. Univ.) LESZYNSKI.

*) **Heinz Schmellenmeier**, *Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit.* Da die bisherigen Normalien der Lichteinheit keine große Genauigkeit besitzen, macht Vf. im experimentellen Teil den Vers., Herst.-Vorschriften für ein Gasentladungsrohr auszuarbeiten, nach denen mehrere Röhren gleicher Bauart derart betrieben werden können, daß die Lichtstärke um nicht mehr als $\pm 2\%$ schwankt. Hierzu erweisen sich Na-Dampfröhren als besonders geeignet. Diese werden so betrieben, daß kleine Änderungen der Dampfdichte u. der Stromstärke einen möglichst kleinen Einfluß auf die Lichtstärke ausüben. Diese Bedingungen sind bei den Verss. des Vf. ziemlich gut erfüllt. Bei der erreichbaren Genauigkeit bezüglich der Einstellung des Dampfdruckes u. der Stromstärke schwankt die Lichtstärke um ca. $\pm 2\%$. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten werden erörtert. — Im theoret. Teil behandelt Vf. die Frage, wie weit sich die Vorgänge im Plasma der Entladung durch ein Modell der positiven Säule erklären lassen. Die bei steigender Stromstärke eintretende Sättigung der Strahlungsintensität u. die beobachtete Änderung der Lichtstärke bei Erhöhung der DD. lassen sich einfach deuten. In die entsprechenden Überlegungen gehen auch einige weitere Effekte (Linienverbreiterung, Reabsorption) mit ein. (Z. Physik **93**. 705—25. 26/2. 1935. Berlin.) ZEISE.

*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 346.

J. H. Gisolf und **P. Zeeman**, *Intensitätsmessungen mit einem Reflexionsstufengitter.* Vff. beschreiben eine Methode zur Messung der relativen Intensitäten von Hyperfeinstrukturkomponenten mit einem Reflexionsgitter, wobei die photograph. Photometrie vermieden u. keine Lichtquelle von konstanter Intensität vorausgesetzt wird. Das Wesentliche dieser Methode ist bereits von Merton (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **97** [1920]. 307) für ein Transmissionsgitter angegeben worden. Das Stufengitter kommt in einen luftdicht schließenden Behälter mit einem großen Quarzfenster. Die Richtungen der Beugungsmaxima werden durch Druckänderungen in jenem Behälter verschoben. Um die relativen Intensitäten von 2 Satelliten zu messen, wird der Druck so lange geändert, bis die Maxima dieselbe Intensität aufweisen. Dann errechnet sich das Intensitätsverhältnis in einfacher Weise aus den zugehörigen Beugungswinkeln. — Nach dieser Methode sind im Amsterdamer Laboratorium mit einem Stufengitter aus 25 Platten von 7,05 mm Dicke u. einer Stufenlänge von 1 mm in einer Littrow-Aufstellung Intensitätsphotogramme der beiden schwachen Satelliten der Cd-Linie λ 4678 $^3P_0 - {}^3S_1$ mit Hilfe eines Mikrophotometers von Zeiss aufgenommen worden. Aus 2 Meßreihen ergibt sich der Mittelwert $I_A/I_B = 2{,}94$. Für die relativen Intensitäten von A u. B bzgl. der starken Komponente X (in der Mitte zwischen A u. B) erhalten die Vff. die Werte $I_A/I_X = 0{,}162$, $I_B/I_X = 0{,}052$ u. hieraus $I_A/I_B = 3{,}07$, in guter Übereinstimmung mit dem obigen Werte. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 225—29. 1935.) Zeise.

R. Minkowski, *Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien.* Messungen der Intensitätsverteilung der D-Linien bei Druckverbreiterung durch Ar (9—109 mm Hg) bei Tempp. von 490—580° absol. ergeben einen Intensitätsabfall, der auf der langwelligen Seite proportional zu $1/(\lambda - \lambda_0)^{3/2}$ u. auf der kurzwelligen Seite proportional zu $1/(\lambda - \lambda_0)^2$ ist. Dies Verh. steht mit theoret. Überlegungen von Kuhn u. London (C. **1935**. I. 1009) im Einklang. Es zeigt sich, daß die Kuhnsche Verteilung auf der langwelligen Seite als Grenzfall für sehr langsame Atome oder sehr große Abstände $|r_0 - r|$ von der Linienmitte, dagegen die Lorentz-Verteilung als Grenzfall für große Relativgeschwindigkeiten der Atome oder für sehr kleine Abstände $|r_0 - r|$ von der Linienmitte aufzufassen sind. Bei mittleren Geschwindigkeiten ist zu erwarten, daß für sehr große $|r_0 - r|$ die Kuhnsche, für sehr kleine $|r_0 - r|$ die Lorentzsche u. für das Übergangsgebiet die Lenzsche (C. **1934**. I. 10) Verteilung gilt. Für den opt. Stoßradius ergeben sich aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite die Werte $7{,}3 \cdot 10^{-8}$ u. $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm, sowie aus den Messungen auf der langwelligen Seite $6{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Werte stimmen hinreichend miteinander überein u. bestätigen so die Überlegungen von Kuhn u. London. (Z. Physik **93**. 731—40. 26/2. 1935. Hamburg.) Zeise.

W. Grotrian und **W. Rambauske**, *Die verbotenen OI-Linien im Spektrum der Nova Herculis 1934.* Einige Teilergebnisse der derzeit im Gang befindlichen Unters. des Spektrums von Nova Herculis 1934 werden mitgeteilt. Die genauesten bisherigen Messungen ergeben für die Mitten der beobachteten 3 Emissionslinien (die ca. 10 Å breit sind) die Wellenlängen 5576,5, 6300,0 u. 6362,2 Å. Hiernach handelt es sich wohl zweifellos um die verbotenen Linien des O I-Spektrums $r = 2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$ (5577,35 Å), $r = 2p\,^3P_2 - 2p\,^1D_2$ (6300,23 Å) u. $r = 2p\,^3P_1 - 2p\,^1D_2$ (6363,88 Å), also um die grüne Nordlichtlinie, u. die ebenfalls im Nordlicht beobachteten roten Linien. (Naturwiss. **23**. 248. 12/4. 1935. Potsdam, Astrophysikal. Observat.) Zeise.

Bengt Edlén, *Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff.* Aus den früher (C. **1934**. I. 659) vom Vf. veröffentlichten Tabellen des Vakuumfunkenspektrums von Sauerstoff im extremen UV werden 15 Linien ausgemerzt, die teilweise auch im Vakuumfunkenspektrum des LiF auftreten (Verunreinigungen unbekannten Ursprungs) u. teils dem Kaliumspektrum angehören (λ 382—403 Å). Hierdurch verschwindet eine erhebliche Anzahl der nicht klassifizierten Linien in jener Sauerstofftabelle. Ferner wird die frühere Analyse der Spektren O IV, O III u. O II ergänzt; in O III werden 29 Linien klassifiziert u. 6 Quintetterme bestimmt; in O II werden 16 Linien als Kombinationen mit 11 neuen Termen (Grenze $2s2p^3\ {}^5S$) identifiziert. Außerdem wird die Klassifizierung von $3d - 4f$ u. $3d - 4f$ etwas abgeändert. (Z. Physik **93**. 726—30. 26/2. 1935. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.) Zeise.

P. N. Kalia, *Funkenspektrum von Jod.* Mit einem 1 m-Vakuumgitterspektrograph vom Sawyer-Typus werden im Spektrum eines Entladungsrohres 123 neue Linien des ionisierten Jodatoms zwischen 2376 u. 1275 Å (Fluoritgebiet), sowie 20 schon bekannte

Bogenlinien gemessen. Der Joddampfdruck beträgt hierbei weniger als 0,05 mm Hg. Jene Linien sind mit ihren Intensitäten tabellar. zusammengestellt. Vf. schätzt den Fehler seiner Messungen auf weniger als 0,1 Å. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **9**. 179—88. Nov. 1934. Lahore, Univ. of the Punjab, Dep. of Physics.) Zei.

H. H. Brons, *Über Störungen in den* $^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Sigma$*-Banden von* N_2^+. Im Zusammenhang mit der früheren (C. **1935**. I. 523) Diskussion der Störungen in der (9,8)-Bande von $^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Sigma$ N_2^+ behandelt Vf. die in den oberen Zuständen der (5,7)- u. (3,5)-Bande beobachteten Störungen in ähnlicher Weise wie früher. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 271—80. 1935. Groningen, Naturwiss. Lab. d. Reichsuniv.) Zeise.

D. A. Jackson, *Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Caesiumlinie 4555 Å.* Der von Barth (C. **1934**. II. 3905) für das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Hyperfeinstrukturkomponenten der Cs-Linie 4555 Å gefundene Wert 1,41 widerspricht dem vom Vf. (C. **1935**. I. 1011) gefundenen Werte 1,27. Vf. zeigt, daß der Barthsche Wert einen systemat. Fehler enthalten kann, der ihn um schätzungsweise 0,1 zu hoch erscheinen läßt. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes würden jene Intensitätsmessungen nicht mehr den Wert $^5/_2$ für den Kernspin des Cs erfordern, sondern gut mit dem Werte 1,29 übereinstimmen, der für einen Kernspin vom Betrage $^7/_2$ erforderlich ist. Der Wert $^7/_2$ ist mit dem von Kopfermann (C. **1932**. I. 2683) u. Cohen (C. **1935**. I. 668) auf anderen Wegen gefundenen Werten im Einklang. (Z. Physik **93**. 809—12. 26/2. 1935. Oxford.) Zeise.

H. Barth, *Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson.* Vf. weist den Jacksonschen Deutungsvers. zurück u. hält seine frühere Best. des Intensitätsverhältnisses aufrecht, obwohl er gleichfalls das Kernmoment $^7/_2$ für richtig ansieht (auf Grund der Cohenschen Messungen). (Z. Physik **93**. 813. 26/2. 1935. München.) Zeise.

Herbert Dingle, *Das Eisenbogenspektrum von λ 8838 bis λ 10 219 Å.* Um jederzeit reproduzierbare Wellenlängenstandards für das durch die neuen ultrarotempfindlichen Platten zugängliche Gebiet zu schaffen, nimmt Vf. das Fe-Bogenspektrum in Luft bei 110 V in der 1. Ordnung eines 10-Fuß-Rowlandkonkavgitters auf, wobei das Spektrum 2. (u. für die Linien mit den größten Wellenlängen 3.) Ordnung als Vergleich dient. Die von der Wellenlängenkommission der Internat. Astronom. Vereinigung (Trans. Intern. Astron. Union **3** [1928]. 86) angegebenen Wellenlängen werden als Standards gewählt. In der 1. Ordnung sind Belichtungen von 5—6 Stdn., in der 2. Ordnung von 1—2 Min. erforderlich. Die Linien 1. Ordnung werden durch ein Ultrarotfilter von Ilford aufgenommen, so daß die Linien höherer Ordnung nicht mit erscheinen. Dagegen wird bei den Linien 2. Ordnung kein Filter benutzt, so daß das Vergleichsspektrum frei von den Linien 1. Ordnung ist. Die Dispersion beträgt in der 1. Ordnung 5,3 Å/mm. Die Aufnahmen werden reproduziert u. die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Obwohl diese Linien aus verschiedenen Gründen noch nicht als die endgültigen Standards gedacht sind, können sie für viele Zwecke nützlich sein. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **94**. 867—69. 1934. South Kensington, Imperial College. Sep.) Zeise.

Hantaro Nagaoka und **Tetsugoro Futagami**, *Charakteristica von Pb I-, Pb II-, Pb III- und Pb IV-Linien auf sehr kurz belichteten Spektrogrammen.* Mit Hilfe eines auf einer schnell rotierenden Trommel befestigten Films werden Spektrogramme der Linien aufgenommen, die durch kondensierte Entladungen zwischen reinen Pb-Elektroden von Kegelform mit fast aneinander stoßenden Spitzen entstehen. Auf den vergrößerten Spektrogrammen wiederholen sich ähnliche Linien nach jeder Halbperiode. Nach ihrem Aussehen werden sie in verschiedene Typen geordnet u. den verschiedenen Anregungszuständen des Pb-Atoms zugeschrieben. Es zeigt sich dabei, daß die plötzliche starke Entladung eine Quelle der Funkenlinien von hochionisierten Atomen ist; der Ionisationszustand kann aus dem Aussehen der Linien direkt erschlossen werden. Vff. vergleichen ihre Messungen mit denen von S. Smith (Astrophysic. J. **61** [1925]. 186), der einen Pb-Draht explodieren ließ. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**. 43—46. Febr. 1935. Tokio, Inst. of Physic. & Chem. Research. [Orig.: engl.]) Zeise.

B. Venkatesachar und **L. Sibaiya**, *Hyperfeinstruktur einiger Hg II-Linien.* (Vgl. C. **1934**. I. 10.) Mit einem Fabry-Perot-Étalon u. einer Lummer-Platte aus Quarz wird die Hg-Linie 3984 Å in einem ca. 70 cm langen Lichtbogen bei einer Stromdichte von ca. 2 Amp./qcm axial beobachtet. Ferner werden die Linien 2847 u. 2262 Å in einer Mo-Hohlkathode mit einer He-Atmosphäre bei einem Drucke von ca. 2 mm Hg erzeugt u. ebenfalls mit Lummer-Platten untersucht. Die beobachteten Hyperfeinstrukturen werden nebst den geschätzten relativen Intensitäten angegeben. Die beobachteten

Aufspaltungen werden mit der nach Goudsmit (C. **1933**. II. 178) aus den g (I)-Werten 1,1 u. —0,41 für Hg_{199} bzw. Hg_{201} berechneten Struktur verglichen. Die Ergebnisse werden diskutiert. (Proc. Indian Acad. Sci. **1**. 8—13. 1934. Univ. of Mysore, Dep. of Phys.) Zeise.

T. S. Subbaraya, *Das Spektrum des dreifach ionisierten Quecksilbers.* Auf Grund der Messungen verschiedener Autoren wird das Hg IV-Spektrum analysiert. Dabei werden 23 tiefe gerade u. 31 mittlere ungerade Terme gefunden, durch die sich ca. 200 Linien deuten lassen. Im Bereiche oberhalb von 2000 Å stimmen die berechneten u. beobachteten Wellenlängen auf 1—3 cm^{-1} überein; unterhalb von 2000 Å ist die Genauigkeit erheblich kleiner. (Proc. Indian Acad. Sci. **1**. 39—43. 1934. Univ. of Mysore, Dep. of Physics.) Zeise.

B. V. Raghavendra, *Einige Multipletts im Ag III-Spektrum.* In derselben Weise wie früher (C. **1934**. I. 2889) im Cu III-Spektrum werden die Ag III-Terme $4d^8\,(^4F)\,5s\,^4F, ^2F$ u. $4d^8\,(^3F)\,5p\,^4F', ^2F'$ durch eine Unters. der isoelektron. Folge Rh I, Pd II u. Ag III identifiziert. Ferner wird das Moseley-Diagramm für die entsprechenden Terme mitgeteilt. Der Absolutwert des Terms $4d^8\,(^3F)\,5s\,^4F^0_{3/2}$ ergibt sich zu 237 000 cm^{-1}, entsprechend einem Ionisierungspotential von ca. 29,25 Volt. (Proc. Indian Acad. Sci. **1**. 28—33. 1934. Bangalore, Central College, Dep. of Physics.) Zeise.

H. G. Howell und **G. D. Rochester**, *Neue zweiatomige Bandenspektren.* In Quarz- u. Vitreosilröhren werden die Absorptionsspektren der Dämpfe von *PbS* zwischen 3200 u. 8500 Å, von *SnS* zwischen 2600 u. 5000 Å, von *PbSe* zwischen 4500 u. 9000 Å u. von *PbO* zwischen 2800 u. 6000 Å mit Glas- bzw. Quarzspektrographen aufgenommen. Nur im Falle des *PbS* ist die Schwingungsanalyse durchgeführt worden. Hier werden 5 Bandensysteme mit demselben Grundzustand gefunden. Die in der Formel:

$$\nu = \nu_0 + \omega_e'(v' + {}^1/_2) - x_e'\omega_e'(v' + {}^1/_2)^2 - \omega_e''\cdot(v'' + {}^1/_2) + x_e''\omega_e''\cdot(v'' + {}^1/_2)^2$$

auftretenden Koeff. haben folgende Werte: $\omega_e'' = 428{,}14$, $x_e'\omega_e'' = 1{,}201$ cm^{-1} u.

System	ν_0	ω_e'	$x_e'\omega_e'$
A	18851,3	261,09	0,365
B	21847,7	282,17	0,856
C	23212,9	303,93	1,436
D	25024,4	283,95	1,171
E	29650,5	299,34	1,574

Ferner werden die Bogenspektren der *Oxyde* von *W*, *Te* u. *Pt* im Sichtbaren untersucht. Im Spektrum eines Ag-Bogens finden die Vff. nur Atomlinien (im Sichtbaren u. UV). *Molybdänoxyd* ergibt als Bogenspektrum ein starkes Kontinuum im Sichtbaren mit einem Maximum im Blau. Ein kräftiger Bogen mit *Ceroxyd* zeigt ein kleines blaugrünes Bandensystem, das von starken AlO- u. LaO-Banden überlagert ist. *Thoriumoxyd* liefert unter denselben Bedingungen ein blaues Bandensystem, das sich von dem des CeO unterscheidet, aber gleichfalls von den anderen Banden überlagert ist. — Schließlich werden die Emissionsspektren der *Bleihalogenide* u. der *Fluoride* von *Bi*, *Al*, *Ce*, *Cr*, *Mn*, *Fe* u. *Ni*, sowie der *Halogenide* von *Pb*, *Sn*, *Sb*, *P* u. *Tl* im nahen UV untersucht u. ganz kurz beschrieben. Die *Phosphorhalogenide* liefern dasselbe UV-Spektrum wie roter P, das mit dem von Herzberg (C. **1930**. II. 2610) gefundenen Spektrum des P_2 übereinstimmt, so daß dieses in jenen Fällen das emittierende Mol. ist. (Proc. Univ. Durham **9**. 126—34. 1934. Newcastle-on-Tyne, Armstrong College.) Zeise.

Radu Titeica, *Über das Absorptionsspektrum der Alkalibichromate.* Vf. untersuchte die Absorption der Bichromate von Li, Na, K u. NH_4 in wss. Lsg. Sie zeigen übereinstimmend eine starke u. ausgeprägte Bande. Die einander entsprechenden Maxima liegen bei 3520 Å, 3535 Å, 3575 Å u. 3670 Å. Nach längeren Wellenlängen gliedern sich die Banden in mehrere schwache mit wenig ausgeprägten Maxima u. erinnern an Schwingungsbanden. Für die entsprechenden Schwingungsfrequenzen ermittelt Vf. 755 cm^{-1} (Li), 763 cm^{-1} (Na) u. 803 cm^{-1} (K). Diese Werte werden verglichen mit den von anderen Autoren an festem K-Chromat u. -Bichromat ermittelten u. aus dem Raman-Spektrum des Na-Chromats u. dem Spektrum des CrO abgeleiteten Frequenzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1527—28. 29/4. 1935.) Winkler.

G. Narasimhiah, *Das Brechungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen.* Die von Raman u. Krishnan (C. **1928**. I. 2618) entwickelte Theorie der opt. u. elektr. Eigg. von Fll., die auf der Vorstellung eines anisotropen Polarisationsfeldes beruht,

wird auf binäre Fl.-Gemische ausgedehnt. Hierbei werden die in 2 Typen von Moll. durch die Feldstärke 1 induzierten mittleren Momente getrennt berechnet, mit Gewichtsfaktoren versehen, die der Konz. entsprechen, u. schließlich summiert. Die so erhaltene Formel wird an den Gemischen Aceton + W. u. CH_3OH + W. verifiziert. (Proc. Indian Acad. Sci. **1**. 34—38. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.) ZEISE.

Tsunesaburo Asada, *Über die Lichtintensität einer Quarz-Quecksilberlampe.* Eine früher aufgestellte Beziehung: $G = k\,I\,(V - V_0)^n$, wo G die Intensität der Linien, V die Endspannung, V_0 die zur Zündung erforderliche Mindestspannung, I die Stromstärke in der Lampe u. n für jede Linie eine Konstante ist, wird für mehr als 30 Hg-Linien im Sichtbaren u. UV geprüft u. bestätigt; der Wert von n hängt von dem Energiezustand des angeregten Hg-Atoms ab, das zur Emission der betreffenden Linie fähig ist. Auch die Messungen von SHODA (C. **1934**. II. 1096) im nahen UR, sowie von JOHNSON u. BURNS (C. **1933**. I. 3168) für gelbe, grüne, blaue u. violette Hg-Linien sind mit jener Beziehung im Einklang. Außer der Intensitätsverteilung untersucht Vf. auch die Absorption von Spektrallinien im Dampf der Hg-Lampe. Die Bedeutung der n-Werte wird eingehend diskutiert. (Japan. J. Physics **10**. 27—44. 17/2. 1935. [Orig.: engl.]) ZEISE.

Erich Schneider, *Der Prozeß der Auslöschung der Fluorescenz von Flüssigkeiten durch Halogenionen.* Die Auslöschung der Fluorescenz von Fll. wird mit der durch Fluorescenzstoffe sensibilisierten Photooxydation von Jodidlsgg. in Zusammenhang gebracht u. die Abhängigkeit der Jodausbeute von der O_2- u. Jodidkonz. untersucht. Für die Quantenausbeuten der Jodbldg. ergeben sich Werte von der Größenordnung 1, bezogen auf die in den fluorescierenden Farbstoffen absorbierten Quanten. Nach den experimentellen Ergebnissen des Vf. tritt bei der Auslöschung wahrscheinlich folgende Rk. auf: $J^-HOH + Q = HJ + HO^-$; hierbei stellt Q diejenige Energie dar, die als Fluorescenzquant in Erscheinungen treten würde, wenn keine Auslöschung stattfände. Bei der sensibilisierten Photooxydation reagiert wahrscheinlich jedes HJ vor seiner Spaltung in Ionen derartig mit O_2, daß aus je 2 HJ ein J_2 wird. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 311—22. April 1935. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) ZEISE.

Simonne Caillère, *Über die Bedeutung des beim Erhitzen einiger Antigorite auftretenden Aufglühens.* Durch Verfolgung der Änderungen, die das bei α- u. β-Antigoriten [α-Antigorite: Antigorit von TILLY FOSTER (New York), von Snarum, Baltimorit von Baltimore, Metaxit von Reichenstein, weißer Serpentin von La Roche l'Abeille (Frankreich), Deweylit aus Neu-Kaledonien; β-Antigorite: Chrysötil von Montville u. von Thetford (Canada), Bowenit aus chines. Turkestan, Metaxit von Saint-Colombau-des-Villards (Savoyen), Picrosmin von Windisch, dichter Serpentin von Montville u. vom Monte Marcolinco (Korsika)] ident. DEBYE-SCHERRER-Diagramm bei steigenden Tempp. erleidet, wurde ermittelt, daß die zwischen 750—850° bei α- u. β-Antigoriten in verschiedener Stärke u. unter Lichtentw. auftretende exotherme Rk. auf der plötzlichen Umkrystallisation des Ausgangsstoffs zu Olivin u. Enstatit beruht. Bei den β-Antigoriten verläuft die Umkrystallisation gleichzeitig mit der Entwässerung nach der Formel: $H_4Mg_2Si_2O_9 = 2\,H_2O + Mg_2SiO_4 + MgSiO_3$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1055—58. 18/3. 1935. Paris.) MAAS.

*) **T. S. Narayana**, *Der Buddeeffekt in Jod.* I. *Eine allgemeine Untersuchung der Photoausdehnung.* Auf Grund des früher (C. **1935**. I. 24) vorgeschlagenen Mechanismus hat Vf. vorausgesagt, daß jedes Gas aus zweiatomigen homöopolaren Moll. bei der Absorption von Lichtquanten auf der kurzwelligen Seite der Konvergenzgrenze sich ausdehnen sollte („BUDDE-Effekt"). Zur Prüfung dieser Voraussage führt Vf. Verss. mit Joddampf bei verschiedenen Wellenlängen, Dampfdrucken u. Lichtintensitäten (500-Watt-Wolframlampe) durch. Vf. beobachtet tatsächlich eine dem BUDDE-Effekt in Br_2 u. Cl_2 ähnliche Erscheinung. Die Photoausdehnung ergibt sich proportional dem Joddampfdruck u. der Lichtintensität (nicht proportional der Quadratwurzel aus der Intensität wie bei Cl_2 u. Br_2). Ferner zeigt diese Ausdehnung ein Maximum im Violett u. Orange bei einem J_2-Druck von ca. 70 mm. Dies läßt sich auf Grund der gegenwärtigen Kenntnisse über die Absorption in zweiatomigen Moll. sehr schwer erklären. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **9**. 111—15. Nov. 1934.) ZEISE.

T. S. Narayana, *Der Buddeeffekt in Jod.* II. *Der Temperatureinfluß auf die Photoausdehnung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Mit demselben App. wie in dem vorst. ref. I. Teil stellt Vf. fest, daß die Photoausdehnung von Joddampf bei 200° 0,7 mm u. bei 350°

*) Photochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 348, 349.

0,45 mm beträgt, also mit steigender Temp. abnimmt. Dies Ergebnis wird auf Grund der Beobachtungen von Wood (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **102** [1922]. 1) über den Einfluß von feuchten u. trockenen Glaswänden auf die Wiedervereinigung von H-Atomen interpretiert: Die bei der Absorption eines Lichtquants entstehenden Atome J u. J* sollen sich bei Stößen mit W.-Moll. im Joddampf wieder vereinigen u. durch die dabei freiwerdende Wärme die Ausdehnung des Dampfes bewirken. Da feuchte Glaswände die Wiedervereinigung nach Wood hemmen, so soll bei 200° (wo die adsorbierte Wasserhaut noch vorhanden ist) die Wiedervereinigung nur im Dampf, bei der höheren Temp. (wo die Wasserhaut verschwindet) dagegen auch an der Gefäßwand erfolgen, so daß hier ein Teil der freiwerdenden Wärme an die Umgebung verloren geht. In ähnlicher Weise sucht Vf. auch die Geschwindigkeitsabnahme bei der Phosgenbldg. bei höheren Tempp. zu deuten. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **9**. 117 bis 120. Nov. 1934.) Zeise.

N. Waterman und **H. Limburg**, *Elektrometrische Bestimmung der Röntgenenergie.* (Vgl. C. **1935**. I. 3252.) Die früher mitgeteilten Befunde (l. c.) wurden bestätigt, u. es wurde festgestellt, daß die elektrochem. Wrkg. der Röntgenstrahlen zu differenzieren ist in eine einleitende rasche Änderung der Potentialdifferenz, den „*Elektrodeneffekt*", u. einen sekundären Prozeß, der sich in einer langsameren Änderung der Potentialdifferenz äußert. Nur der „Elektrodeneffekt" ist quantitativ abhängig von der von dem chem. System aufgenommenen Energie u. kann als Maß dieser dienen. — Ein App. zur Ausführung solcher Beststs. wird beschrieben. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **17**. 1144—50. 1934. Amsterdam, Labor. of the Antoni van Leeuwenhoekhuis.) Kobel.

A. Krassin, *Über den Einfluß der Belichtung auf die dielektrischen Verluste von röntgenisiertem Steinsalz.* Die Verss. wurden mit einem durch Röntgenstrahlen stark gefärbten Steinsalzkrystall nach einer modifizierten Drude-Coolidgeschen Methode durchgeführt. Bei Belichtung mit einer 50-Watt-Lampe ist der Verlustwinkel um mehr als 12% größer als in der Dunkelheit. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] **2**. 356—58. 1934. Tomsk, Sibir. Physikal.-techn. Inst.) Klever.

P. Swings, Les spectres des nébuleuses gazeuses. Paris: Hermann et Cie. 1935. (30 S.) 10 fr.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

*) **Pierre Girard** und **Paul Abadie**, *Nachweis molekularer Wechselwirkungen durch die Relaxationszeit polarer Moleküle.* Vff. messen die Dispersion der Mol.-Polarisation für verschiedene Fll. u. ihre Lsgg. in nichtpolaren Lösungsmm. Dabei wird in Übereinstimmung mit der Debyeschen Dispersionsgleichung gefunden, daß die Relaxationszeit τ selbst für große Änderungen der Viscosität des Mediums η u. der absol. Temp. T nur vom Verhältnis η/T abhängt, der Radius des (kugelförmig gedachten) Moleküls a bleibt also konstant. a wird erhalten, indem man es so lange variiert, bis die berechnete mit der experimentellen Dispersionskurve möglichst gut übereinstimmt. Da a proportional τ u. unabhängig von η u. T ist, ist auf diese Weise ein Vergleich der Relaxationszeit verschiedener Moleküle möglich. Trägt man Werte, die dem Verhältnis der Relaxationszeit der polaren Moleküle in unpolaren Lösungsmm. zu der in der reinen Fl. entsprechen, gegen die molekulare Konz. auf, so erhält man Kurven mit einem ausgesprochenen Maximum bei Lsgg. von Alkoholen, Essigsäure, Citral, Methylheptenon, Dichlorhydrin u. Isoamyläther in Bzl., von Isoamyläther in CCl_4 u. von W. in Dioxan. Die Gestalt der Kurven ist nach Vff. darauf zurückzuführen, daß zwei verschiedene Typen von Wechselwrkg. zwischen den Molekülen auftreten, eine, die τ erhöht, u. eine, die τ vermindert, letztere ist vom elektr. Moment u. den Molekülabständen abhängig. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1187—89. 1/4. 1935.) Theilacker.

U. Nakaya und **F. Yamasaki**, *Anwendung der Wilsonkammer zum Studium der Funkenentladung.* (Vgl. C. **1935**. I. 25.) Vff. untersuchen die Ionenbldg. u. -verteilung beim Beginn der Funkenbldg. mit einer Wilsonschen Nebelkammer, in die die Elektroden hineinragen. Der Spannungsanstieg des Stoßes wird begrenzt durch die wählbare Länge einer parallel geschalteten Funkenstrecke. Die photographierten Nebelspuren zeigen eine diffuse spindelförmige Ionenwolke vor der negativen Elektrode, während von der positiven Elektrode dünne Fäden von wohldefinierter Form ausgehen. Die Photographien werden für verschiedene Vers.-Bedingungen reproduziert. (Proc.

---

*) Dielektrizitätskonstante organ. Verbb. vgl. S. 348.

Roy. Soc., London. Ser. A. **148**. 446—53. Febr. 1935. Sapporo, Japan, Hokkaido Imp. Univ.) KOLLATH.

M. Y. Colby und **Sidon Harris**, *Röntgenuntersuchung eines langen, nach X geschnittenen Quarzkrystalles unter dem Einfluß transversaler piezoelektrischer Schwingungen.* (Vgl. C. **1935**. I. 1656.) In Fortführung der C. **1933**. II. 3390 referierten Unters. wurde der (110)-Reflex eines Quarzkrystalls in 6. Ordnung mit Mo K α-Strahlung photograph.-photometr. untersucht. Der Krystall hatte dieselbe Größe wie in der früheren Arbeit (100 × 6 × 2 mm); Y = mechan. Achse = 100 mm, X = elektr. Achse = 2 mm. Röntgenaufnahmen wurden gemacht: a) mit dem ruhenden Krystall, b) mit dem bei der Grundfrequenz infolge des transversalen piezoelektr. Effektes schwingenden Krystall u. c) mit dem bei der 2. Harmonischen schwingenden Krystall (Piezoelektr. Terminologie nach W. G. CADY, Inst. Radio Eng. **18** [1930]. Nr. 12). — Die Mikrophotometeraufnahmen ergaben keine Verbreiterung der Linien an dem mit der Grundfrequenz schwingenden Krystall, dagegen eine beträchtliche Intensitätszunahme. Hieraus wird geschlossen, daß die elast. Deformation des (110)-Netzebenenabstandes nicht größer als $1{,}45 \cdot 10^{-5}$ pro Einheit ist; dieser Wert ist zugleich die Grenzempfindlichkeit für den Spektrographen u. das Mikrophotometer. Ferner wurden LAUE-Aufnahmen des mit der Grundfrequenz schwingenden Krystalls gemacht u. photometriert; die Ergebnisse bestätigen die Schlüsse der C. **1933**. II. 3390 referierten Arbeit. Aus allen bisherigen Unterss. scheint sich zu ergeben, daß die Zunahme der reflektierten Röntgenintensität infolge piezoelektr. Schwingungen nahezu vollständig auf Verringerung der Sekundärextinktion zurückzuführen ist. (Physic. Rev. [2] **46**. 445—50. 15/9. 1934. Univ. of Texas, Dept. of Physics.) SKALIKS.

S. Kilpi, *Der Äquivalenzpunkt in der Säure-Basentitration und die Elektrolytwirkung.* Es wird die Wrkg. der Elektrolyte auf das Säure-Basengleichgewicht beim Äquivalenzpunkt untersucht u. eine theoret. Behandlung zur Deutung des Elektrolyteffektes bei der potentiometr. Titration durchgeführt. Als Äquivalenzpunkt wird der Punkt angenommen, an dem die Summe der Konzz. der in der Lsg. frei befindlichen Säure u. Base ein Minimum hat. Durch entsprechende Näherungsannahmen werden so Gleichungen erhalten, die mit den entsprechenden Näherungsannahmen für das Hydrolysegleichgewicht der Salze abgeleitet worden sind. Die Minimumbedingung kann zur Berechnung des Äquivalenzpunktes einer Säure u. Base von den starken bis zu den schwächsten Säuren u. Basen angewendet werden. Für die Lsg. einer schwachen Säure u. starken Base kann die Anionenkonz. prakt. gleich der Salzkonz. gesetzt werden, wenn für die klass. Dissoziationskonstante gilt: $k_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$. In entsprechender Weise ist in der Lsg. eines Salzes einer schwachen Base mit einer starken Säure die Kationenkonz. gleich der Salzkonz. zu setzen, wenn $k_{BOH} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist. Bei schwachen Säuren u. schwachen Basen ist $c = [c\,B^+] = [c\,A^-]$ zu setzen, wenn $k_{BOH} \cdot k_{HA} \geqq 10^{-9}$ ist. In der wss. Lsg. eines Salzes sowie an dem Äquivalenzpunkt der betreffenden Säure u. Base gilt allgemein, unabhängig von der Elektrolytkonz., die Beziehung:

$$[c\,H^+] + [c\,HA] = [c\,OH^-] + [c\,BOH]$$

$[c\,H^+]$ kann neben $[c\,HA]$ in der Salzlsg. mit der Konz. c prakt. vernachlässigt werden, wenn $k_{HA} \leqq 10^{-3}\,c$ u. $k_{HA} \cdot c \geqq 10^{-8}$ ist, oder wenn allgemein $k_{HA} > 10^{-3}\,[c\,A^-]$ ist. Entsprechendes gilt für $[c\,OH^-]$ im Verhältnis zu $[c\,BOH]$. Auf Grund der mit der Minimumbedingung abgeleiteten Gleichungen ist zu erwarten, daß der Endpunkt der potentiometr. Titration von dem Elektrolytgeh. der Lsg. unabhängig ist, wenigstens, wenn beim Titrieren einer schwachen Säure mit einer starken Base $k_{HA}\,c > 10^{-6}$ u. beim Titrieren einer schwachen Base mit einer starken Säure $k_{BOH}\,c > 10^{-8}$ ist. Dagegen kann $[a\,H^+]$ des Äquivalenzpunktes durch den Elektrolytzusatz verändert werden. Nach den abgeleiteten Gleichungen ist, wenn entweder nur die Säure oder nur die Base schwach ist, die durch Elektrolyte verursachte Veränderung von $[a\,H^+]$ bei kleineren Konzz. größer, als wenn sowohl die Säure als die Base stark sind, oder wenn sie beide schwach sind. Es werden potentiometr. Titrationen ausgeführt u. gezeigt, daß der Endpunkt der Titration von Essigsäure mit NaOH, von HCl mit NH_3 u. von Essigsäure mit NH_3 von dem Elektrolytgeh. der Lsg. unabhängig ist. (Z. physik. Chem. Abt. A. **172**. 277—99. März 1935. Helsingfors, Chem. Lab. d. Univ.) GAEDE.

Jacques Winter, *Die Potentialdifferenz Metall-Vakuum.* Vf. behandelt die einzelnen experimentellen Methoden zur Best. der Potentialdifferenz Metall—Vakuum u. ihre gegenseitigen theoret. Zusammenhänge. Im einzelnen wird besprochen: Best. aus dem VOLTA-Effekt, aus dem Photoeffekt, aus der therm. Emission als Phänomenen

unter wesentlicher Mitwrkg. der Leitungselektronen u. Best. aus dem Brechungsindex für freie Elektronen (Wellentheorie von DE BROGLIE, Experimente von DAVISSON). (Rev. gén. Sci. pures appl. **46**. 19—23. 15/1. 1935.) ETZRODT.

S. Glasstone und **A. Hickling**, *Untersuchungen der elektrolytischen Oxydation.* Teil V. *Die Bildung von Wasserstoffperoxyd durch Elektrolyse mit einer Glimmbogenanode.* (IV. vgl. C. **1934**. II. 2721.) Unter Anwendung der von MAKOWETSKY (C. **1911**. I. 1105) u. von HABER u. KLEMENC (C. **1914**. II. 1090) beschriebenen Glimmbogenanode führen Vff. Elektrolysen einer Reihe von verd. Lsgg. aus, um festzustellen, ob H_2O_2 entsteht. Sie finden, daß H_2O_2 in Mengen entsprechend dem FARADAYschen Gesetz gebildet wird u. daß es wahrscheinlich aus den an der Elektrolytoberfläche gebildeten Hydroxylradikalen entsteht. Es wird gezeigt, daß dabei im W.-Dampf kein H_2O_2 gebildet wird. Eine Bldg. des H_2O_2 in sekundärer Rk. wird für unwahrscheinlich gehalten. (J. chem. Soc. London **1934**. 1772—73. Nov. Sheffield, Univ.) GAEDE.

S. Glasstone und **A. Hickling**, *Studien zur elektrolytischen Oxydation.* VI. *Die anodische Oxydation der Acetate: Der Mechanismus der Reaktionen von Kolbe und von Hofer-Moest in wäßriger Lösung.* (V. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Wrkg. der den H_2O_2-Zerfall begünstigenden Katalysatoren auf die KOLBEsche Rk. untersucht. Es wird festgestellt, daß geringe Mengen von Pb-, Mn-, Cu-, Co- u. Fe-Acetat in einer Lsg. von K-Acetat u. Essigsäure die Bldg. von Äthan an Pt-Anoden fast vollständig verhindert u. zwar wirken die Ionen in der Reihenfolge: Pb, Ag > Mn > Cu, Co, Fe. Ihr katalyt. Einfluß auf den Zerfall des H_2O_2 ist von ähnlicher Größe: Pb, Ag, Mn > Cu, Co, Fe. In gleicher Weise wird auch durch feste Katalysatoren des H_2O_2-Zerfalls die KOLBEsche Synthese verhindert. Die Elektrolyse von Na-, K-, NH_4-, Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Zn-, Ni- u. Uranylacetat ergeben Äthan an der Anode in guter Ausbeute. Der Zerfall von H_2O_2 wird durch diese Substanzen nicht katalysiert. Die normalerweise sehr geringe Äthanbldg. an einer platinierten Pt-Anode wird gesteigert durch vorhergehende anod. Polarisation der Elektrode oder durch Unterbindung des H_2O_2-Zerfalls. Bei der Elektrolyse der Acetate mit Au- u. Ni-Anoden wird kein Äthan erhalten. Die Elektroden bedecken sich mit Oxyden, die H_2O_2 rasch zers. In Abwesenheit von Anionen ist die KOLBEsche Synthese mit Essigsäure durchführbar. Zusatz geringer Mengen von K-Fluorid, -Nitrat, -Phosphat, -Chlorid, -Sulfat oder von Ferricyanid verhindert die Rk. Die Wrkg. dieser Ionen läuft parallel mit ihrer Beweglichkeit. In den Fällen, in denen die Äthanbldg. unterbunden ist, wird, wenn die Stromdichte nicht zu klein ist, die HOFER-MOEST-Rk. stattfinden (Bldg. von Methylalkohol) u. zwar unabhängig von der Alkalität der Elektrolyten. Es wird angenommen, daß durch irreversible Vereinigung von OH-Ionen an der Anode H_2O_2 gebildet wird, das bei größerer Konz. mit den Acetationen reagiert unter Bldg. von Äthan. Bei kleiner Peroxydkonz. oder in Lsgg. mit geringer Acetationenkonz. bildet sich Methylalkohol, wahrscheinlich unter Bldg. von Peressigsäure als Zwischenprod. Vff. betonen, daß die Ergebnisse zeigen, daß das Anodenpotential nicht der primäre maßgebende Faktor für den Verlauf der Elektrolyse von Acetatlsgg. ist. (J. chem. Soc. London **1934**. 1878—88. Dez. Sheffield, Univ.) GAEDE.

Max Trautz und **Egon Fröschel**, *Die Änderung der inneren Reibung von paramagnetischen Gasen im Magnetfeld.* Nach einer Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten werden die Ergebnisse eigener Verss. mitgeteilt. Untersucht wurden von den Vff. O_2 u. *NO*. Gemessen wurde das Verhältnis der inneren Reibung mit Feld zu der ohne Feld. Die Messungen wurden nach der Transpirationsmethode ausgeführt. Die Meßcapillare, die eine Länge von 18 mm u. einen Durchmesser von 0,18 mm hatte, befand sich in einem mit den Polschuhen des Elektromagneten verlöteten Thermostaten mit fließendem Leitungswasser als Bad, welches gleichzeitig zur Kühlung der Polschuhe diente. Die Temperaturkonstanz betrug etwa 0,1°. O_2 wurde ferner bei —77° u. bei Drucken von 293—840 mm Hg gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. Beide untersuchte Gase zeigten eine Beeinflussung der inneren Reibung durch das Magnetfeld. Für O_2 ergab sich eine Zunahme des Effektes mit steigender Temp. u. mit abnehmendem Druck; schon bei relativ kleiner Feldstärke trat Sättigung ein. NO wurde nur bei einem Druck u. einer Temp. untersucht; Sättigung wurde hierbei nicht beobachtet. (Ann. Physik [5] **22**. 223—46. März 1935. Heidelberg u. Rostock.) BÜCHNER.

P. W. Selwood, *Magnetochemische Eigenschaften von Samarium.* Mit der früher (C. **1933**. II. 2374) beschriebenen GOUYschen Waage werden die magnet. Susceptibilitäten von Sm_2O_3, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, $SmBr_3$ u. $SmBr_2$ bei 20° bestimmt. Die

Existenz von zweiwertigem Sm wird bewiesen, im Gegensatz zu den Angaben von Prandtl u. Kögl (C. **1928**. II. 529). Die von Klemm u. Rockstroh (C. **1929**. I. 369) gefundene Diskrepanz zwischen den Susceptibilitäten von Sm_2O_3 u. $SmBr_3$ wird nicht bestätigt. Vf. zeigt aber im Einklang mit Klemm u. Rockstroh, daß die Susceptibilitäten u. damit auch die Elektronenkonfigurationen von Sm^{++} u. Eu^{+++}, ident. sind. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2392—94. 8/11. 1934. Princeton, N. J., Univ. Frick Chem. Labor.) Zeise.

O. E. Frivold, *Bestimmung der magnetischen Susceptibilität einiger diamagnetischen Verbindungen nebst Berechnung der Ionensusceptibilitäten.* Nach der Steighöhenmethode werden die Mol.-Susceptibilitäten folgender Verbb. in wss. Lsg. bei 20° bestimmt (die angegebenen Werte bedeuten — $\chi_m \cdot 10^6$): *HCl* 21,0, *HBr* 32,5, *LiCl* 24,2, *LiBr* 36,0, *KBr* 50,3, *KF* 24,1, $CaCl_2$ 56,7, $CaBr_2$ 78,5, $SrCl_2$ 65,3, $SrBr_2$ 87,9, $BaCl_2$ 76,3, $CdBr_2$ 92,1, $K_4Fe(CN)_6$ 134,1, $ZnCl_2$ 60,1; hierbei ist für HCl unendliche Verd. angenommen, die anderen Werte sind unabhängig von der Konz. im untersuchten Gebiet. Unter Voraussetzung der Additivität der magnet. Eigg. u. der Ionensusceptibilität $\chi_{H^\cdot} = 0$ ergibt sich für die Ionensusceptibilitäten der beteiligten Ionen ($-\chi_J \cdot 10^6$): F' 6,3, Cl' 21,0, Br' 32,5, $Fe(CN)_6''''$ 62,9, $Li^\cdot$ (Mittelwert) 3,2, $K^\cdot$ 17,8, $Ca^{\cdot\cdot}$ (Mittelwert) 14,0, $Sr^{\cdot\cdot}$ (Mittelwert) 23,1, $Ba^{\cdot\cdot}$ 34,3, $Cd^{\cdot\cdot}$ 27,1, $Zn^{\cdot\cdot}$ 18,1. Die Ergebnisse werden mit Messungen anderer Autoren verglichen, wobei sich nur teilweise Übereinstimmung ergibt. (Avh. norsk. Vidensk.-Akad. Oslo I. Mat.-nat. Kl. **1933**. Nr. 9. 21 Seiten.) R. K. Müller.

Livio Cambi und **A. Cagnasso**, *Neue Typen komplexer paramagnetischer Salze der Eisenreihe.* (Vgl. C. **1934**. II. 2945.) Die Best. der magnet. Susceptibilität der Komplexsalze von $Fe(SCN)_2$ u. $Co(CN)_2$ mit o-Phenanthrolin u. α,α'-Dipyridyl macht die Existenz von Formen wahrscheinlich, die auf den Typus mit homöopolaren Valenzen $3\,d\,4\,sp^2$ zurückzuführen sind, wie sie von Pauling (C. **1931**. II. 185) vorausgesagt wurden. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] **67**. 741—47. 1934. Mailand, Univ. Inst. f. techn. Chemie.) R. K. Müller.

P. A. Chalileew, *Änderung des Widerstandes von Magnetit im Magnetfelde bei tiefer Temperatur.* Es wird die Änderung des elektr. Widerstandes im Magnetfeld beim natürlichen Magnetit gemessen in einem Temp.-Bereich, in dem ein scharfer Sprung der Magnetisierungskurve nachgewiesen ist u. man eine Umwandlung im Magnetit anzunehmen hat. Bei den Tempp. von —190 bis —150° nimmt der Widerstand unter der Wrkg. eines longitudinalen oder eines transversalen Magnetfeldes ab; seine relative Abnahme hat ein scharf ausgeprägtes Maximum bei —161,7° u. beträgt dann in einem Felde von 9000 Oersted 8%. — Vf. nimmt an, daß durch diese Widerstandsänderung u. durch den Magnetisierungssprung beim Magnetit keine allotrope Umwandlung angezeigt wird, sondern daß es sich um eine Umwandlung handelt, die derjenigen der ferromagnet. Körper im Curiepunkte entspricht. (Physik. Z. Sowjetunion **7**. 108—14. 1935. Leningrad, Phys.-Techn. Inst. d. Urals.) Etzrodt.

V. H. Gottschalk, *Die Koerzitivkraft von Magnetitpulvern.* Vf. führte Messungen an natürlichen u. künstlichen Magneteisensteinpulvern nach einer modifizierten Jochmethode aus. Es ergab sich, daß sich die Koerzitivkraft etwa umgekehrt proportional dem Korndurchmesser ändert. Der Einfluß der Packungsdichte ist nicht von Bedeutung, wie durch Verss. mit Pulver einer Korngröße, aber verschiedener Packungsdichte gezeigt wurde. Das Ergebnis ist durch die elast. Spannungstheorie von Kussmann u. Scharnow nicht zu erklären. Aus früheren Daten anderer Autoren läßt sich ebenfalls der hier beobachtete Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft u. Korngröße entnehmen; jedoch folgen nicht alle Messungen diesem Gesetz. (Physics **6**. 127—32. April 1935.) Büchner.

C. W. Davis, *Magnetische Eigenschaften und Orientierung ferromagnetischer Teilchen.* Vf. untersuchte Pulver natürlicher und künstlicher magnet. Eisenoxyde nach einer modifizierten Isthmusmethode. Die Messungen wurden an Pulver definierter Korngröße vorgenommen, die mit gleicher Packungsdichte in Kapseln gefüllt wurden. Zum Teil erfolgte die Füllung in einem starken Magnetfeld unter leichtem Klopfen, wodurch eine Orientierung der Teilchen bewirkt wurde. Es ergab sich, daß im Magnetfeld orientierte Teilchen eine höhere Magnetisierung bei mäßigen Feldstärken zeigen, als unorientierte. Der größte prozentuale Unterschied scheint für Feldstärken von der ungefähren Größe der Koerzitivkraft aufzutreten. Die Remanenz der orientierten Pulver ist erheblich größer als die der unorientierten. Die Koerzitivkraft ist prakt. unabhängig von der Teilchenorientierung. Der Einfluß der Teilchengröße auf

die magnet. Eigg. ist bei den untersuchten Korngrößen nur gering. (Physics 6. 96—99. März 1935. Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. Bureau of Mines.) Büchner.

H. Ludloff, *Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetica, die im ganzen Temperaturgebiet gültig ist.* Für die Magnetisierungsfunktion ferromagnet. Körper gibt es zwei Theorien; die Theorie von Heisenberg (C. **1928**. II. 1189) gilt für hohe, die von Bloch (C. **1930**. I. 3412) für tiefe Tempp. Vf. unternimmt eine Vereinigung beider Theorien. Er geht von der Vorstellung aus, daß die Eigenwerte u. Eigenfunktionen des magnet. festen Körpers sich wie die eines van der Waalsschen Gases darstellen lassen, das der Einstein-Bose-Statistik genügt. Dann erhält er ein Schema, das für hohe Tempp. die Heisenbergsche, für tiefe Tempp. die Blochsche Theorie mit umfaßt u. auch im mittleren Temp.-Gebiet eine befriedigende Darst. des Magnetisierungsverlaufes gibt. (Z. Physik **91**. 742—64. 1934. Leipzig.) Büchner.

I. Traube, *Über den kritischen Zustand und die Kontinuitätstheorie.* Anläßlich eines Aufsatzes von Ostwald (C. **1933**. II. 1981), dessen Ansichten er nicht teilt, faßt Vf. seine seit der Jahrhundertwende vertretenen Ansichten über den krit. Zustand u. die Kontinuitätstheorie zusammen, die darin gipfeln, daß der krit. Punkt nicht als der des Identischwerdens der D. von Gas u. Fl. angesehen wird, sondern als der der völligen Mischbarkeit von Gasonen (Molekülart im Gas) u. Fluidonen (Molekülart der Fl.). Die Ansichten sind hauptsächlich gegründet auf die D.-Verhältnisse in krit. Systemen, wie sie von Hein (Z. physik. Chem. **86** [1914] 385) ermittelt wurden; die damals gegebene Deutung wird kurz erläutert u. die Vers.-Resultate u. Ansichten anderer Forscher werden damit verglichen. (Kolloid-Z. **70**. 302—05. März 1935. Edinburgh, Chem. Departm. Univ. Kings Buildings.) Lecke.

*) **George A. Linhart**, *Erklärung der Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen von einzelnen Gasen und Gasgemischen.* Die C. **1934**. I. 1622 abgeleitete Gleichung: $(V_1 - V_\infty)/(V - V_\infty) = P^K$ wird auf einen noch größeren Temp.-Bereich (—70 bis +400°) u. auf das Gasgemisch $3\,H_2 + 1\,N_2$ angewendet. Die Konstanz von K kann als Kriterium für größere oder kleinere Vers.-Fehler dienen. Auch für H_2 ist K stets etwas größer als 1. K steigt mit dem Mol.-Gew. (Reihenfolge: H_2, $3\,H_2 + 1\,N_2$, CO, N_2, CO_2); bei hohen Tempp. bleibt K für CO_2 am größten. Für —50 u. +50° werden die Abweichungen vom Gesetz berechnet. Die Zahlen von Bartlett (1928 u. 1930) sind sicherer als diejenigen von Amagat, wo namentlich bei CO_2 Fehler vorzuliegen scheinen. V_∞ ist für H_2 0,000 7200, für N_2 0,001 250, für CO 0,001 025, für CO_2 0,001 250. (J. physic. Chem. **38**. 1091—97. Nov. 1934. Riverside, Calif., Junior Coll., Dptmt. of Chem.) W. A. Roth.

Alfred Liénard, *Peltier- und Thomsoneffekte und Entropie.* Von bekannten thermodynam. Beziehungen für den Peltier- u. Thomson-Effekt ausgehend, gelangt Vf. zu folgender Hypothese: „Der Begriff der Entropie eines Teiles eines elektr. Leiters läßt sich sowohl im veränderlichen wie im dauernden Zustand aufrecht erhalten, wenn man die bekannte Beziehung $d\,Q = T \cdot d\,S$ durch nebenst. Formel ersetzt, wobei das erste Integral über das betrachtete Gebiet U des dreidimensionalen Leiters u. das zweite Integral über die Oberfläche dieses Gebietes zu erstrecken ist (S = Entropie, Q = Wärmemenge; H ist eine Funktion von T, die mit der Wärmemenge, die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 im Thomson-Effekt entwickelt wird, durch die Beziehung $-\sigma(T) = T \cdot \partial H / \partial T$ zusammenhängt). Damit jene Gleichung mit der Bedingung, daß $d\,S$ ein vollständiges Differential sei, verträglich ist, darf sich $d\,Q$ nicht auf die Peltier- u. Thomson-Wärmen reduzieren, sondern muß im veränderlichen Zustand noch ein Zusatzglied $T\,(d\,H/d\,T)\,d\,t \times d\,q$ enthalten ($d\,q$ = elektr. Ladung eines Flächenelements u. soll nicht mit $\delta\,q$ verwechselt werden). Dies wird im Zusammenhang mit den theoret. Betrachtungen von Duhem diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 838—40. 29/10. 1934.) Zeise.

$$d\,S = \int_U \frac{d\,Q}{T} + \int_F H \cdot \delta\,q$$

Enos E. Witmer, *Spezifische Wärme, Entropie und freie Energie von gasförmigem Stickoxyd, berechnet aus spektroskopischen Daten.* Die kürzlich (C. **1934**. II. 3488) angekündigte Neuberechnung der thermodynam. Funktionen für NO im Temp.-Bereich von 1—500° K wird mit der richtigen Dublettaufspaltung 120,0 cm^{-1} des Grundzustandes teils durch Bldg. der Zustandssummen, teils durch Anwendung von Näherungsformeln (bei den höheren Tempp.) durchgeführt. Ferner werden die theoret. Fehler der von Johnston u. Chapman (C. **1933**. II. 24) mit der unrichtigen Aufspaltung

*) Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 348, 349.

124,4 cm^{-1} berechneten Werte zwischen 20 u. 500° absol. ermittelt; der größte Fehler beträgt bei der Wärmekapazität C_p +0,0252, bei der Entropie S —0,0311 (bei 73,55° absol., wo das Maximum der C_p-Kurve liegt) u. bei $-(F_p - E_0)/T$ —0,0197 (bei 138,03°). Oberhalb von 500° absol. sind die Fehler verschwindend klein. Außerdem sind kleine Abweichungen durch Benutzung verschiedener Werte für die physikal. Konstanten verursacht worden. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2229—33. 8/11. 1934. Philadelphia, Univ., Randal Morgan Labor. of Physics.) ZEISE.

Kotarô Honda und **Masakatu Tokunaga**, *Über die wahren spezifischen Wärmen einiger Metalle und Legierungen.* Vff. verbessern das NERNST-LINDEMANNsche elektr. Calorimeter u. messen bei 25,4°. Die Heizspirale aus dünnem Cu-Draht wird auf den zylindr. Probekörper aufgewickelt, der sich im Hochvakuum befindet (Heizzeit 1 Min., Heizstrom 1 A.); die Temp.-Erhöhung wird mit einem etwas in den Probekörper versenkten Thermoelement bestimmt. Der Wärmeverlust durch Strahlung u. Leitung wird auf Grund besonderer Verss. korrigiert. Die Temp.-Erhöhung beträgt nur 1—2°. Für den Wärmeinhalt der Heizspule usw. wird korrigiert. Die Temp. ist im ganzen Zylinder gleichförmig. Meßgenauigkeit etwa 1%. Untersucht werden *Cu* (0,0911), *Al* (0,214), *Fe* (0,111), *Mg* (0,250), *Ni* (0,107).6 *Cu-Ni-Legierungen*, die der Mischungsregel nicht gehorchen: unterhalb 62% Ni ist die spezif. Wärme kleiner, oberhalb größer, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Ab 55% Ni tritt eine starke Änderung der spezif. Wärme ein, wo die paramagnet. Legierungen ferromagnet. werden u. andere physikal. Eigg. sich deutlich ändern. Kaltbearbeitung erhöht die spezif. Wärme nur innerhalb der Versuchsfehler. Hier sind genauere Messungen erforderlich. Ferner wird eine *Zn-Mg-Legierung* (4% Zn), eine *Mg-Al-Legierung* (4% Al), 2 *Al-Cu-Legierungen* (6,5 u. 12,1% Cu), *Duralumin*, 3 Arten *Bronze* u. 2 Arten *Messing* untersucht. Die spezif. Wärmen sind meist größer, als sich nach der Mischungsregel berechnet; während das Mischungsgesetz für Messing mit 30% Zn u. Bronzen mit 4—11% Sn gilt. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **23**. 816—34. März 1935.) W. A. ROTH.

V. Deitz, *Die Dynamik von Molekülkrystallgittern.* I. *Neon.* Es wird die spezif. Wärme der α-Modifikation des festen Ne theoret. abgeleitet. Es werden zunächst die Anziehungs- u. Abstoßungskonstanten u. die Gitterenergie beim absol. Nullpunkt berechnet u. dann die Schwingungsgleichungen für das flächenzentriert-kub. Gitter nach der Methode von BORN u. KARMAN angesetzt. Die errechnete DEBYE-Frequenz $\Theta_{max.}$ stimmt gut mit dem experimentellen, aus der spezif. Wärme ermittelten Wert überein. (J. Franklin Inst. **219**. 459—69. April 1935. Urbana, Ill.) BÜSSEM.

L. Hauss, *Einfluß von Ultraschallwellen auf bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften.* Zusammenfassender Überblick: Quarzkrystall. Piezoelektrizität u. Ultraschall. Hochfrequenzgenerator u. Elektrodenanordnung. Energie. Entfernung von Gasen aus Fll. Siedepunktserniedrigung reiner Substanzen. Krystallisation. Herst. von Koll. Einfluß auf chem. Rkk. Wrkg. auf photograph. Platten. Biolog. Wrkgg. (Bull. Soc. chim. Belgique **44**. 81—88. 154—66. März 1935. Brüssel, Univ.) ROGOWSKI.

Angus S. Roy und **Morris E. Rose**, *Die Rotationsdispersion des Schalls in Wasserstoff.* Ausführliche Fassung der C. **1935**. I. 2142 ref. Veröffentlichung. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **149**. 511—22. 10/4. 1935. Michigan, Univ.) GOTTFRIED.

W. H. Keesom und **J. Haantjes**, *Der Dampfdruck von Neon bei den Temperaturen von flüssigem Wasserstoff.* Vff. arbeiten zwischen 15 u. 20,4° K. Wird C_p des festen Ne mit $\Theta = 63$ berechnet, u. hat die chem. Konstante den theoret. Wert, so wird $\lambda_0 = 445{,}90$ cal pro Mol. Die theoret. Formel gibt dann den Dampfdruck in jenem Gebiet (0,039—3,67 cm) gut wieder. Für prakt. Zwecke genügt die Formel $\log p_{cm} = 6{,}0424 - 111{,}76/T$. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 376. 1935. Auszug aus Mitt. Nr. 235c des KAMERLINGH ONNES-Lab., Leiden.) W. A. ROTH.

Erik Rudberg, *Der Dampfdruck von Calcium zwischen 500 und 625°.* Nach der KNUDSEN-Methode wird Ca aus einer engen Öffnung bei einem äußeren Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mm verdampft, das auf Deckgläschen niedergeschlagene Ca in 0,008-n. HCl gel., mit 0,008-n. KOH zurücktitriert. Diskussion aller Fehlerquellen (Dimensionen des App., Reflexion von Ca-Atomen, Temp., Titrationsfehler) ergibt eine Unsicherheit von 20—25%. Der Druck ist bei 501° ca. $4{,}7 \cdot 10^{-5}$, bei 624° $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm; die einzigen Literaturangaben (PILLING, Physic. Rev. **18** [1921]. 362) sind viel höher, aber, wie eine Diskussion ergibt, unsicher. Nach dem Vf. ist $\log p = 8{,}15 - 9670/T$. Da Ca-Dampf monatom ist, läßt sich die theoret. Dampfdruckformel berechnen. Die atomare Verdampfungswärme des Ca bei 0° K ergibt sich durch Vergleich der Resultate mit der Formel zu 45,3 kcal, die Dampfdruckkonstante i zu 15,4 statt 15,71. Die Daten

von HARTMANN u. SCHNEIDER (C. **1929**. II. 145) gehen weder mit den Zahlen von PILLING noch mit denen des Vf. zusammen. (Physic. Rev. [2] **46**. 763—67. 1/11. 1934. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) W. A. ROTH.

W. Leitgebel, *Beitrag zum Stand der Dampfdruck-Temperaturabhängigkeit von Metallen.* Vgl. C. **1932**. I. 920, wo für Sb u. Pb andere Werte gefunden waren als sonst. Inzwischen ist mehr Material über Metalldampfdrucke zusammengekommen, das Vf. bespricht. Nach seiner Meinung ist der *Kp. des Pb* 1730 ± 30°. Cu sd. bestimmt höher als Sn, während BAUR u. BRUNNER (C. **1934**. II. 3602) das Gegenteil extrapolieren. Vf. gibt ein Diagramm $\log p - 1/T$ für Pb, Sb, Bi, Mg, Zn, Cd, As, S u. Hg zwischen 20 u. 5000°. Die Kurven verlaufen von einem Punkt aus (Regel von VAN LIEMPT-CLAUSIUS-CLAPEYRON). Der Punkt liegt bei 7,85 ± 0,15. Extrapoliert man die Sublimationsdrucke für S, As, Cd u. Zn über die Tripelpunkte hinaus, so schneiden die Geraden die Ordinate bei $\log p = 10 \pm 1$. Es gilt also für die festen Metalle (auch Fe u. Ni) eine ähnliche Regel wie für die fl., so daß man unbekannte Sublimationsdrucke abschätzen kann. Die Fehler der Messungen sind schwer abzuschätzen. Aus den Werten von BAUR u. BRUNNER extrapoliert Vf. etwas andere *Kpp.* als die Autoren selbst: *Ag* 2020 ± 50, *Mn* 2130 ± 50, *Sn* 2190 ± 70, *Cu* 2390 ± 50, *Au* 2600 ± 70°. Vorläufige Verss. mit Ag u. Sn führen zu ähnlichen Zahlen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **14**. 267—70. 5/4. 1935. Berlin, Techn. Hochsch., Metallhüttenmänn. Inst.) W. A. ROTH.

Hans H. von Halban, *Dampfdruckabnormitäten bei capillaraktiven Amalgamen.* Vf. diskutiert zunächst die Beobachtung von POHL u. PRINGSHEIM (Verh. dtsch. physik. Ges. **15** [1913]. 431), wonach die photoelektr. Empfindlichkeit von fl. Amalgamen der Alkalimetalle von der Konz. weitgehend unabhängig ist. Dies ist eine Folge der Capillaraktivität dieser Legierungen, die selbst bei hoher Verdünnung so viel Alkalimetall durch Adsorption anreichern, daß sie die photoelektr. Eigg. von konz. Lsgg. zeigen. Hierdurch angeregt, bestimmt Vf. die Dampfdrucke von K-, Na- u. Zn-Amalgamen bei ruhender bzw. dauernd erneuter Oberfläche nach der kürzlich (C. **1935**. I. 1980) beschriebenen Methode aus der Absorption der Hg-Resonanzlinie 2537 Å im Dampf. Die Lichtintensität wird einmal gemessen, wenn der Dampf im Absorptionsgefäß bzgl. des reinen Hg bei 12° gesätt. ist, u. einmal, wenn das Absorptionsgefäß den gesätt. Dampf des betreffenden Amalgams enthält. Nach diesen Messungen zeigen die Amalgame im stat. Zustand abnorm große Dampfdruckerniedrigungen gegenüber reinem Hg; diese betragen bei 12° für K-Amalgam 69%, für Na-Amalgam 55% u. für Zn-Amalgam 28%. Eine Erneuerung der Oberfläche durch Bewegung erhöht den Dampfdruck innerhalb der Meßgenauigkeit auf den für reines Hg gültigen Wert. Auch gewöhnliches Hg zeigt diesen Effekt, wenn es nicht sehr sorgfältig gereinigt ist; er dürfte auch die Ursache der Abweichungen zwischen verschiedenen Beststt. des Hg-Dampfdruckes sein. Jene Ergebnisse können zwar als Folgen der Capillaraktivität von K, Na u. Zn gedeutet werden; jedoch sind die Effekte unerwartet groß. Wenn man versucht, aus ihnen thermodynam. Folgerungen zu ziehen, dann stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Eine befriedigende Erklärung steht noch aus. — Ein Hg-Tropfen, der einige Stdn. lang mit Benzophenonpulver in Berührung stand u. danach mit einer Adsorptionsschicht aus Benzophenon überzogen sein muß, besitzt denselben Sättigungsdruck wie reines Hg, auch beim Schütteln. Somit hat die Adsorptionsschicht hier keinen Einfluß auf den Dampfdruck des Hg. (Helv. physica Acta **8**. 65—79. 1935. Zürich, Physikal. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Jean Perreu, *Über den Dampfdruck von Salzlösungen.* Nach der stat. Differentialmethode (BREMER) wurden die Dampfdrucke von wss. Na_2SO_4- u. Na_2CO_3-Lsgg. bei 20° bestimmt. — Die für die Lösungswärmen von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ calorimetr. gefundenen Werte sind in Übereinstimmung mit den aus den Dampfdrucken berechneten (vgl. C. **1934**. I. 1769). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1030—32. 18/3. 1935.) REUSCH.

Raymond Lautié, *Molekulargewicht einer reinen Flüssigkeit bei ihrem normalen Siedepunkte.* Für n. Fll. ist das Mol.-Gew. beim $Kp._{760} = K\,(T_{krit.} - T_{760})\,D_{Kp.}/P_{krit.}$. K ist etwa 24, wenn P in Atmosphären ausgedrückt ist, wofür Beispiele in einem weiten Bereich von T_{760} (N_2 bis $SnCl_4$) gegeben werden. Die Edelgase scheinen auch im fl. Zustande hauptsächlich monatom zu sein (K schwankt unter dieser Annahme nur zwischen 20 u. 26). Für polymerisierte Fll. (NH_3, W., Eg.) ist K kleiner (14—18). In der Paraffinreihe (Pentan bis Octan) steigt K langsam von 24—27 an. Aus theoret. Beziehungen von GULDBERG, LAUTIÉ u. WOHL folgt für K 24,6. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 455—56. 4/2. 1935.) W. A. ROTH.

M. af Hällström, *Über den Einfluß der Solvatation und der Van der Waalsschen Kräfte auf die Molekulargewichtsbestimmungen. Über die Zustandsgleichung der gelösten Stoffe.* In der üblichen Formel für das Mol.-Gew. $M = K\,g/\Delta\,G$, wo g die g gel., G die kg Lösungsm. bedeutet, fällt die VAN DER WAALSsche Konstante b heraus. Ist ein Mol gel. in G kg Lösungsm. enthalten u. sind S kg Lösungsm. solvatisiert, so ist das scheinbare Mol.-Gew. durch $(1-S)$ zu dividieren. Berücksichtigt man die VAN DER WAALSsche Konstante a, so ist das wahre Mol.-Gew. M_0 = dem scheinbaren $M\,(1 - a'\,c)/(1 + v_M\,s\,c)^2$, wo $a' = a \cdot D/R\,T$, v_M das Mol.-Vol. des gel. Stoffes, c die Molarität des gel. ist. Man erhält eine Reihe $M = M_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2$. Berücksichtigt man die Molekularattraktion u. die Solvatation, die gegeneinander arbeiten, so können sehr verschiedene Fälle eintreten. Nach kryoskop. Daten, die SACKUR 1910 gesammelt hat, wird für wss. Lsgg. verschiedener Nichtelektrolyte b, v_M, die Kontraktion beim Lösen u. der Hydratationsgrad tabelliert. Die Kontraktion kann vernachlässigt werden. Harnstoff ist nicht hydratisiert, Glycerin deutlich, Rohrzucker stärker. Aus der Konz. von isosmot. Lsgg. (C. **1932**. II. 3122) von Rohrzucker u. anderen Stoffen folgen ganz ähnliche Hydratationszahlen: wenn n für Rohrzucker 5—6 ist, bindet Traubenzucker 3, Galaktose 4—5, Erythrit 2, Harnstoff 0 Mole W. Obige Werte u. die für b angegebenen sind wahrscheinlich etwas zu niedrig. Bei Bzl. u. anderen Stoffen macht die Vernachlässigung von a mehr aus. Die VAN DER WAALSsche Gleichung ist in der klass. Form ($b = 4\,v_M$) nicht direkt auf gel. Stoffe anzuwenden. Die Vol.-Korrektur ist bei gel. Stoffen = v_M. Solvatation verringert die gegenseitige Molarattraktion des gel. Stoffes sehr stark. Ist a groß, so tritt keine Solvatation ein. Ist die Kontraktion 0, so kann man aus den von SACKUR berechneten Werten von b diejenigen von a ableiten. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] **41**. Nr. 10. 15 Seiten. 1935. Helsingfors.) W. A. ROTH.

Paul C. Cross, *Thermodynamische Eigenschaften von Schwefelverbindungen. I. Schwefelwasserstoff, zweiatomiger Schwefel und die Spaltung von Schwefelwasserstoff.* Mit den kürzlich (C. **1935**. I. 2316) aus einer ultraroten Rotationsschwingungsbande des H_2S gefundenen Trägheitsmomenten 2,667, 3,076, $5{,}845 \cdot 10^{-40}$ g·qcm u. den geschätzten Schwingungszahlen $\nu_\delta = 1260$, $\nu_\pi = \nu_\sigma = 2620\ cm^{-1}$ berechnet Vf. die virtuelle freie Energiefunktion des H_2S zu $(F_p - E_0)/T = 4{,}112 - 18{,}300 \cdot \log T +$ Schwingungsanteil. Hieraus ergibt sich der Absolutwert durch Hinzunahme des Spinanteils —2,754. Entsprechend ergibt sich die virtuelle Entropie des H_2S zu $S^* = 3{,}836 + 18{,}300 \cdot \log T +$ Schwingungsanteil u. die absol. Entropie zu $S = S^* +$ Spinanteil $= S^* + 2{,}754$. Die Werte jener Größen u. von C_p werden im Temp.-Bereiche von 212,77° (Kp.) bis 1800° absol. von 100 zu 100° berechnet. — Der von BADGER (C. **1935**. I. 1977) ermittelte neue Kernabstand 1,84 Å im Mol. S_2 an Stelle des alten Wertes 1,60 A macht eine Korrektur an den von MONTGOMERY u. KASSEL (C. **1934**. II. 2362) berechneten Werten von $-(F_p - E_0)/T$ erforderlich; diese besteht in der Addition von 0,55 zu den von jenen Autoren angegebenen Werten. Insbesondere wird hiermit für 298,1° absol. $-(F_p - E_0)/T = 47{,}242$ u. $S = 54{,}417$. — Auf Grund jener Ergebnisse berechnet Vf. die Energieänderungen bei der Rk. $H_2S = H_2 + {}^1/_2\,S_2$ (in der Gasphase) zu $\Delta\,E_0 = 19{,}62 \pm 0{,}03$ kcal u. die Spaltungsarbeit des H_2S in n. Atome zu 173,8 kcal bei 0° absol. (J. chem. Physics **3**. 168—69. März 1935. Californ. Inst. of Technol., Gates Chem. Labor.) ZEISE.

Don M. Yost und **John E. Sherbone**, *Die Bildungswärme und freie Bildungsenergie von Arsentrifluorid.* AsF_3 u. As_2O_3 + NaF werden in 1-n. NaOH gel. Aus der Bildungswärme u. der Differenz der Lösungswärmen folgt für [As] +1,5 (F_2) = AsF_3 +198,30 kcal, für (AsF_3) +191,30 kcal. Nach dem Entropiesatz folgen für die freie Bildungsenergie von (AsF_3) bei 25° 188,00 kcal. Die freie Energie der Verdampfung ist etwa 1 kcal (Dampfdruck bei 23,5° ca. 150 mm), also die freie Bildungsenergie der Fl. 189,0 kcal. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 700—01. April 1935. Pasadena, Calif., Calif. Inst. of Technol., Gates chem. Lab.) W. A. ROTH.

Osamu Kamiike, *Thermodynamische Daten für Calciumsulfat. Thermodynamische Daten für Metallsulfate.* III. EK. der Kette Ca-Amalgam | $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ gesätt. | Hg_2SO_4 | Hg bei 18° 2,6537 Volt. Aus dem Potentialsprung Ca-Amalgam/Ca (SHIBATA), dem Dampfdruck von $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-$CaSO_4$, ΔF^0 von [Hg_2SO_4] berechnet sich die *freie Bildungsenergie von* [$CaSO_4$] aus den Elementen ΔF^0_{298} zu —311,472 kcal. Aus Entropiedaten folgt S_{298} für [$CaSO_4$] zu 25,66 cal pro Grad u. die *Bildungswärme von* [$CaSO_4$] aus den Elementen zu —338,45 kcal. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **26**.

Nr. 560/65. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **14**. 13. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) W. A. Roth.

W. T. David, *Flammentemperaturen.* In der C. **1935**. I. 3393 referierten Arbeit gaben die Vff. der Ansicht Ausdruck, daß die durch Umkehrung der Na-Linie bestimmten Flammentempp. zu hoch gefunden werden. Zur Stützung der Ansicht wird weiterhin folgende Tatsache herangezogen: Vergleicht man z. B. die nach der Na-Methode (unter anderem von Ellis u. Morgan) bestimmten Verbrennungstempp. von CO-Luftgemischen mit den nach der Pt-Widerstandsmethode der Vff. erhaltenen Werten, so findet man, daß die Tempp. der ersten Methode über einen großen Mischungsbereich um einen konstanten Wert schwanken, während der Charakter der nach der letzten Methode erhaltenen Temp.-Kurve den theoret. Berechnungen entspricht. (Nature, London **135**. 470—71. 23/3. 1935. Leeds, Univ., Engineering Dep.) Reusch.

Henri Muraour und **André Michel-Lévy**, *Über den Ursprung der Luminescenz, die die Detonation von Explosivstoffen begleitet.* Vff. stellen für den Ursprung der Lumineszenzerscheinung, die Detonationen von Explosivstoffen begleitet, folgende Hypothesen auf: 1. Während der Ausbreitung einer Detonationswelle u. wenn diese stark genug ist, wird das Gas, das den explosiven Stoff umgibt, adiabat. komprimiert u. so auf sehr hohe Temp. gebracht. Als Folge dieser Erscheinung wird das Gas luminescent. 2. Nach der Ausbreitung der Detonationswelle verschwindet diese Luminescenz nicht unmittelbar, weil die Welle von einem luminescenten Gas, das mit großer Geschwindigkeit vorstößt, abgelöst wird, das aber in allen Fällen gänzlich verschieden ist von den opaken, wenig luminescenten, sich weniger rasch ausbreitenden gasförmigen Explosionsstoffen. In genügender Entfernung vom Explosionsstoff hat die Detonationswelle ihre Luminescenz verloren, doch wird sie einige Zeit noch gefolgt von einem akt. Gas, dessen Luminescenz schrittweise abnimmt. Eine Diskussion dieser 2 Hypothesen wird von Vff. gegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 924—26. 11/3. 1935.) E. Hoffm.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

S. N. Rschevkin und **E. P. Ostrowsky**, *Die Herstellung von Emulsionen und Kolloidlösungen mit Hilfe des Ultraschalls.* Vff. erzeugen mittels Piezoquarz nach der üblichen Methode in Transformatoröl Ultraschallwellen der Frequenz von $4—6 \cdot 10^6$ Schwingungen/Sek. Entgegen den Angaben von Freundlich, Soellner u. Rogowski (C. **1933**. I. 3902) genügen bereits 4000 Volt zur Erzeugung einer Fontäne, wenn monokrystalline Quarzplatten benutzt werden. Mit Hilfe dieser Schallwellen erzeugen Vff. echte Hydrosole von Hg, S, Sn, Bi, Cu, Si, Bzl. u. verschiedenen Ölen, die sich durch hohen Dispersitätsgrad u. hohe Stabilität auszeichnen. Die Leitfähigkeiten von so erhaltenen Hg-Hydrosolen werden zu $0,2—0,8 \cdot 10^{-5}$ angegeben. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 741—44. 1935. Moskau, Staatl. Röntgeninst.) Lecke.

Alfons Krause und **K. Kapitańczyk**, *Über kolloide Gase.* III. *Kolloide Luft und kolloider Sauerstoff mit einer Bläschengröße von 5 μμ bzw. 3 μμ Teilchendurchmesser.* (II. vgl. C. **1934**. II. 1747.) Feinteilige Luftsole lassen sich durch Versetzen von ca. 19-n. NaOH mit luftgesättigtem W. gewinnen; durch Vermischen mit weiteren Mengen NaOH kann man die Sole verdünnen, wobei die Teilchengröße mit steigender Verdünnung abnimmt, oberhalb der Verd. 8000 bleibt sie jedoch konstant. Ein Sol aus 10 ccm NaOH u. 1 ccm W. wurde bei 5° bis aufs 16 000-fache verd.; die verd. Sole sind recht beständig u. bei mehr als 500-facher Verdünnung wasserklar. Wegen der großen Differenz der Brechungsindices (n_D^{20} NaOH = 1,43!) sind selbst die feinteiligsten Sole (ca. 3 μμ) unter dem Ultramikroskop auszählbar; die Berechnung der Größe erfolgt aus der Teilchenkonz. unter Berücksichtigung des Capillardruckes (bis 175 Atm.) infolge der hohen Oberflächenspannung (ca. 113 dyn/cm) der konz. NaOH. — Auf analoge Weise wurden O_2-Sole bereitet. (Kolloid-Z. **71**. 55—60. April 1935. Posen, Polen, Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.) Lecke.

E. L. Lederer, *Ein Maß für die Entmischung von Emulsionen (Demulgierung).* Trotz der großen Bedeutung der Entmischung von Emulsionen gibt es bislang noch kein exaktes Maß dafür, weil die Kinetik des Vorganges bisher noch nicht ausreichend untersucht ist. Vf. entwickelt aus einfachsten Grundannahmen die Beziehung $dV/dt = k \cdot (1—V) V^{1/3}$, wo t die Zeit, V das sich aus der Emulsion (Menge = 1) absondernde Vol. u. k eine Geschwindigkeitskonstante ist. Die integrierte Formel wird an einigen Demulgierungsvorgängen nachgeprüft; k ist befriedigend konstant,

wenn die nicht unerhebliche Ungenauigkeit der Verss. berücksichtigt wird. Eine von Freundlich (Kolloid-Z. **23** [1918] 163) aus der Theorie der Elektrolytkoagulation abgeleitete Formel für den zeitlichen Verlauf scheint zwar die Versuchsresultate ein wenig besser zu beschreiben, ist aber ebenso wenig gut theoret. fundiert. — Die aus der Formel ableitbare „Halbwertszeit der Demulgierung" könnte für die Charakterisierung von Entmischungsvorgängen u. auch für die Wrkg. von Emulgatoren benutzt werden. — Die Konstante der „unteren" Demulgierung (Abscheidung des W.) pflegt etwa doppelt so groß zu sein wie die der „oberen" (Abscheidung des Öles); doch kommen beträchtliche Abweichungen von dieser Regel vor. — Die Demulgierung einiger techn. wichtiger Emulsionen mit verschiedenen Emulgatoren wird mit Hilfe dieser Formeln beschrieben u. es wird versucht, die Emulgatoren zu klassifizieren. (Kolloid-Z. **71.** 61—64. April 1935. Hamburg.) Lecke.

E. Wiegel, *Über Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentvolumen von nativer Kartoffelstärke bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Unter Mitarbeit von **H. Schüler.**) Vf. untersucht die auch techn. wichtige Sedimentation nativer Kartoffelstärke (Korngröße 0,01—0,06 mm) durch Messung der D. der ursprünglich 10%ig. Suspension bei 20° mittels eines oberhalb des Sediments angebrachten, mit W. gefüllten kommunizierenden Rohres bei gleichzeitiger Best. des Vol. des Sediments. Zusatz von HCl oder anderen Säuren bewirkt trotz Erhöhung der D. bedeutend (2 bis 4 mal) raschere Sedimentation; in saurem Medium ballen die einzelnen Stärkekörner zusammen u. sinken deswegen rascher ab, was wahrscheinlich durch Änderung der Ladung, unter Umständen aber auch der Dicke der Solvathülle bedingt ist. In saurem Medium weist die Zeit/Sedimentvol.-Kurve ein um so höheres Maximum auf, je kleiner das p_H; dies rührt wohl daher, daß die aus einzelnen Körnern zusammengesetzten Aggregate sich zunächst ablagern u. sich erst langsam dicht packen (Anhäufungsgeschwindigkeit größer als Einordnungsgeschwindigkeit); ähnliches ist bei anderen Suspensionen bereits bekannt. — Werden die in saurem Medium abgesetzten Sedimente wieder aufgerührt, so erfolgt die nächste Sedimentation langsamer; der Einfluß des p_H geht also mit der Zeit zurück. Auswaschen lange mit Säure in Berührung gewesener Stärke ruft wieder schnelle Sedimentation u. großes Sedimentvol. hervor; sehr weitgehendes Auswaschen beseitigt den Effekt. — Sorptionsverss. von HCl an Stärke zeigen, daß das Gleichgewicht sich ziemlich rasch einstellt (5 Min.), es handelt sich dabei um Bindung u. Adsorption; bei hohen Konzz. tritt Quellung ein. — Vf. diskutiert ausführlich den mutmaßlichen Chemismus dieser Rkk. u. ihren Zusammenhang mit dem Einfluß auf Ladung, Aggregation etc. u. damit den Sedimentationsgrößen. Der Einfluß der Zeit auf die Wrkg. der Säuren hängt wahrscheinlich mit Diffusionsvorgängen im Innern der Stärkekörner zusammen, die bei plötzlicher Änderung des Mediums die zunächst auftretenden Diffusionspotentiale langsam abklingen lassen. (Kolloid-Z. **71.** 65—73. April 1935. Berlin, Forschungsanstalt f. Stärkefabrikation am Inst. f. Gärungsgewerbe.) Lecke.

N. S. Scheinker, R. E. Neumann und **G. A. Schiroff**, *Eine Methode zur Untersuchung der Solvatation und Aggregation.* Aus dem Diffusionskoeff. läßt sich mit Hilfe der Einsteinschen Formel der Teilchenradius berechnen. Wird das Lösungsm. eines Stoffes durch Zusatz eines zweiten verändert, so kann aus der unter Umständen zu beobachtenden Veränderung des Diffusionskoeff., also des Teilchenradius, auf eine Aggregation, Dissoziation, Solvatisierung etc. der Teilchen geschlossen werden. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. eines in Bzl. unl. Farbstoffes Bzl., so kann sich Desolvatation (Teilchenverkleinerung) u. Aggregation (Teilchenvergrößerung) als Vorstufe zur Ausfällung nacheinander abspielen, so daß die Teilchenradius/Bzl.-Geh.-Kurve ein Minimum aufweisen kann. Vff. beobachten dies Minimum bei den Systemen Äthylviolett-A.-W. u. Äthylviolett-A.-Bzl., wobei der Diffusionskoeff. nach der Methode von Ostwald u. Quast (C. **1930.** II. 1349) bestimmt wurde u. schließen daraus auf eine starke Solvatation des Äthylvioletts. Nimmt man, was nicht ganz genau ist, den Radius der Teilchen im Minimum als den des solvatfreien (kugelförmigen) Mol. an, so errechnet sich für die Dicke der Solvathülle in reinem A. eine monomolare Schicht. — Der Radius des in Methylalkohol gelösten Äthylvioletts wird durch W. zunächst etwas erniedrigt, aber weniger als in A.; Vff. glauben, daß die Teilchenverkleinerung in diesem Falle nicht durch Desolvatation, sondern durch Dissoziation aggregierter Teilchen bedingt ist; Bzl. erhöht in Übereinstimmung damit von Anfang an den Teilchenradius. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1.** 795—804. 1935. Rostow a/D., Labor. f. physikal. Chem. d. Pädagog. Inst.) Lecke.

*) **A. Rabinerson** und **G. Schumann**, *Viscosimetrische Untersuchungen der Strukturbildung von V_2O_5-Solen.* II. *Einfluß der Erwärmung.* (I. vgl. C. **1935**. I. 1189.) Vff. untersuchen mit Hilfe der Druckviscosimetrie bei 20° die Strukturbldg. in gealterten V_2O_5-Solen (1,4 u. 1 g V_2O_5/100 ccm). Erwärmen auf 50—80° bewirkt Destruktion, aber darnach geht die Alterung sehr rasch von statten. Am deutlichsten tritt die Alterung beim Viscosimetrieren ohne Überdruck auf; das Wachstum führt zu linearen Gebilden, die bei großen Strömungsgeschwindigkeiten sich parallel stellen u. deswegen die durch verschiedene Teilchenlänge verursachten Viscositätsunterschiede geringer erscheinen lassen. Kochen der Sole bewirkt sofortigen Viscositätsanstieg, weil bei dieser höheren Temp. die Alterung schneller fortschreitet als die zunächst auftretende Destruktion; in der Kälte kann das durch längeres Kochen stark geförderte Krystallwachstum dann nur noch relativ langsam fortschreiten; sehr langes Kochen läßt die Alterung in der Hitze sogar so weit gehen, daß in der Kälte eine Destruktion einsetzt. Die nach langdauerndem Kochen erhaltenen Viscositätswerte sind unbeständig u. werden durch mechan. Einw. stark herabgesetzt. Je nach der Vorbehandlung ist der Strukturast der Viscositätskurve mehr oder weniger ausgeprägt u. reproduzierbar. — Die Befunde lassen sich nach den Vff. zwanglos durch die Überlagerung folgender Prozesse deuten, die bei den verschiedenen Tempp. mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen: 1. Zerfall der Aggregate. 2. Teilweise Dissolution. 3. Beschleunigung des Krystallwachstums u. 4. sek. Aggregierung. (Kolloid-Z. **71**. 87—94. April 1935. Leningrad, Labor. f. Kolloidchemie d. Chem.-Technolog. Inst.) Lecke.

Georg Ungar, *Plastometrische Untersuchungen an hochkonsistenten Substanzen.* III. *Versuche zur Ermittlung und Auswertung von Geschwindigkeitsverteilungskurven.* (II. vgl. C. **1935**. I. 1190.) Da aus der Schergefälle/Scherkraftbeziehung die Kraft/Geschwindigkeitskurve sich nicht ableiten läßt, benutzt Vf. zur Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung beim Fließen im Halbkugelplastometer die Tatsache, daß ein vor der Scherung in die Oberfläche der plast. M. (= Äquatorialebene des Plastometers) eingeritzter Radius durch die Drehung zu einem Bilde der Geschwindigkeitsverteilung in Polarkoordinaten wird. Nach graph. Integration der in Orthogonalkoordinaten transformierten Kurven läßt sich die gesuchte Schergefälle/Scherkraftbeziehung ermitteln, wenn man gemäß den früher gegebenen Ableitungen $r \cdot d\,u/d\,r$ in Abhängigkeit von $1/r^3$ ermittelt. Die skizzierte Methode scheint nach Verss. prinzipiell richtig zu sein, ist jedoch noch verbesserungsbedürftig, wofür einige Hinweise gegeben werden. (Kolloid-Z. **70**. 277—80. März 1935. Brünn, Physikal. Inst. d. Deutschen Techn. Hochschule.) Lecke.

Georg Ungar, *Plastometrische Untersuchungen an hochkonsistenten Substanzen.* IV. *Bestimmung und Auswertung der Scherkurven von Tonschlickern.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Fließerscheinungen von Tonschlickern sind sehr kompliziert wegen der Ausbldg. von Gleitflächen in der deformierten M., die bereits bei Scherkräften, die nur wenig größer sind, als die zur Überwindung der Schubfestigkeit erforderlichen „Anlaßwerte", auftreten. Zusatz von Dextrin oder Verdünnen setzt die Gleitflächenbldg. herab. Die Tonschlicker zeigen Verfestigung; im Laufe einer halben Stde. kann die Umdrehungsgeschwindigkeit auf einen konstanten, reproduzierbaren Endwert (z. B. ca. $^1/_{10}$ des ursprünglichen) absinken; Unterbrechung der Bewegung hebt die Verfestigung auf. Halbstündige mechan. Bearbeitung des Schlickers vor der Messung schafft definierte Anfangsbedingungen; wesentlich ist das Vermeiden des Austrocknens während der Messung. — Zur Best. der Schubfestigkeit wurde unter Berücksichtigung der Verfestigung die zur Deformation erforderliche Mindestkraft ermittelt. Die Aufnahme der vollständigen Scherkraft-Schergeschwindigkeitskurven stößt wegen der Gleitflächenbldg. auf große Schwierigkeiten; es scheint, als ob die Kurven sich nicht genau den früher entwickelten Formeln anpassen, weil der Viscositätskoeff. festplast. Massen mit abnehmendem Schergefälle dem Wert unendlich zustrebt, u. nicht wie der anomaler Fll. einem endlichen Grenzwert. — Die interpolator. gemessenen Schubfestigkeiten stimmen genügend mit den aus den Scherkraft-Schergeschwindigkeitskurven überein, jedoch ist ein Anhaften der M. am Rotor zu berücksichtigen. — Zur Charakterisierung von Tonsorten ist die Best. der Abhängigkeit der Schubfestigkeit von der Konz. des Schlickers an Ton wertvoll, die log Schubfestigkeit/Konz.-Kurve enthält eine Gerade, deren Steigung u. extrapolierter Schnittpunkt mit der Konz.-

*) Viscosität organ. Verbb. vgl. S. 345.

Achse zur Kennzeichnung der Tone dienen könnten. (Kolloid-Z. **71**. 16—22. April 1935.) Lecke.

V. A. Kargin und **H. B. Klimowitzkaja**, *Austauschadsorption von Ionen an kolloidem Arsentrisulfid.* Es ist bekannt, daß bei der Fällung von (azidoiden) As_2S_3-Solen mit Elektrolyten die Austauschadsorption nicht die den adsorbierten Kationen äquivalente Menge H^+ in Freiheit setzt, sondern mehr, was entweder auf Adsorption von Ionen gleichen Vorzeichens oder auf Desorption von H_2S zurückgeführt wurde. Vff. untersuchen die Fällung von durch Durchleiten von N_2 von freiem H_2S befreiten As_2S_3-Solen (ca. 12 g As_2S_3/Liter) mit Mg-, Ba- u. Ca-Chlorid erneut; die [H'] im Filtrat des Koagulats wurde durch potentiometr. Titration bestimmt, wodurch gleichzeitig Aufschluß über die Art der vorhandenen Säuren erhalten wird. Die Verss. zeigen, daß Cl' prakt. nicht adsorbiert werden; die Menge des adsorbierten Kations steigt mit dem At.-Gew. (Ba 9,4; Ca 7,7; Mg $6,5 \cdot 10^{-4}$ g Äq/Liter Sol); die [H'] im Filtrat ist bei Fällung mit allen drei Salzen prakt. gleich (ca. $10 \cdot 10^{-4}$-n.). Die Austauschadsorption verläuft also (bis auf die Fällung mit $BaCl_2$) nicht äquivalent; die überzähligen H' stammen nicht von desorbiertem H_2S her, denn die Titrationskurven deuten nicht auf das Vorhandensein einer schwachen Säure. Dagegen ist arsenige Säure, die vermutlich durch Hydrolyse des As_2S_3 entstanden ist, nachweisbar, sowohl im Filtrat des Koagulats, als auch im Ultrafiltrat des Sols. Aus der Tatsache, daß arsenige Säure in der intermicellaren Fl. vorhanden ist, schließen Vff.: 1. Stabilisator für das As_2O_3 ist nicht H_2S, sondern arsenige Säure oder durch Oxydation aus H_2S entstandene andere starke Säuren. 2. Der in As_2S_3-Solen vorhandene Überschuß an S liegt nicht als H_2S, sondern als ein Oxydationsprod. von diesem (S, Thionsäuren etc.) vor. 3. Die Acidität von As_2S_3-Solen rührt nicht ausschließlich von Gegenionen zu Kolloidteilchen, sondern von arseniger Säure her; die tatsächliche Anzahl der Gegenionen ist bedeutend kleiner als aus der [H'] zu errechnen, somit muß auch die Ladung der Teilchen kleiner als bisher angenommen sein. 4. Neben der Austauschadsorption findet Rk. der fällenden Elektrolyte mit der arsenigen Säure statt, die, wie z. B. bei $BaCl_2$, zu einer Fällung unl. Salze Anlaß geben kann, die dem Koagulat beigemengt sind u. so zu hohe Adsorption vortäuschen. Wegen dieser Komplikationen sind As_2S_3-Sole kaum geeignete Objekte zum Studium der Austauschadsorption. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 729—40. 1935. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chem., Abt. f. Kolloidchem.) Lecke.

E. J. W. Verwey, *Austausch von „Gegenionen".* (Vgl. C. **1934**. I. 1464.) Vf. weist auf die Unterschiede zwischen Adsorption u. Austausch von Gegenionen hin, die sich wegen des Vorhandenseins einer austauschfähige Gegenionen enthaltenden Doppelschicht auch an gründlich gewaschenen Ndd. oft überdecken, wenn nicht sogar der Gegenionenaustausch die einzige Erscheinung bei der Wechselwrkg. zwischen einer Doppelschicht u. einem indifferenten Elektrolyten ist. Ein spezieller Fall ist der Basenaustausch der Zeolithe u. der Tone, der durch charakterist. Gitterbau bedingt ist. Vf. leitet eine Gleichung für den Gegenionenaustausch ab. Von den bisher für den Basenaustausch vorgeschlagenen Gleichungen wird nur die von Ganssen (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., **1913**. 699. 728) angegebene als geeignete Berechnungsgrundlage anerkannt. (Chem. Weekbl. **31**. 789—95. 29/12. 1934. Eindhoven.) R. K. Müller.

B. Anorganische Chemie.

E. E. Aynsley und **P. L. Robinson**, *Schwefel.* Schwefel ist oft durch C-Verbb. verunreinigt, wie man sich leicht durch einen Reagensglasvers. überzeugen kann; eine Reinigung ist nicht einfach. Wird reinster S im Reagensglas auf 300° erhitzt, so färbt er sich braun; um zu bestätigen, daß diese Braunfärbung nicht durch die Verunreinigungen im S, sondern durch die eingetretene Red. der Silicate zu Si erklärt werden muß (Moissan), wurde unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln sehr reiner S dargestellt (aus $Na_2S_2O_3$ + HCl u. aus SO_2 + H_2S). Beide Proben gaben beim Erhitzen im Pyrexglas eine deutliche, beim Erhitzen in einem Porzellangefäß eine schwache Braunfärbung. — Um ganz reinen S zu erhalten, muß dieser zunächst mehrere Tage unter CO_2 erhitzt, dann mehrfach unter CO_2, reinem N_2 u. schließlich im Vakuum dest. werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**. 392. 26/4. 1935.) Reusch.

—, *Darstellung von Schwefelwasserstoff.* Die Verff. zur Darst. von H_2S unter Verwendung von BaS, CaS, Al_2S_3 oder einem Gemisch von Paraffin u. S (400—500°) werden besprochen. (G. Chimici **29**. 14—16. 21. 1935.) R. K. Müller.

Don M. Yost und **Alan Beerbower**, *Die Umsetzung von Fluor mit Salpetersäure und mit festem Kaliumnitrat unter Bildung von NO_3F.* (Vgl. Cady, C. **1935**. I. 1674, dessen Resultate bestätigt werden; *Kp.* von NO_3F ca. —42°.) Mit VO^{++} u. MnO_4^- tritt kaum Rk. ein, mit Ag^+ bildet sich sofort $[Ag_2O_3]$, ähnlich wie (O_3) u. (OF_2); Mn^{++} u. Ag^+ in 6-n. H_2SO_4 geben MnO_4^-. (F_2) scheint auch mit $[KNO_3]$ (NO_3F) zu geben, doch ist die dabei entstehende Fl., wenn sie bei —78° kondensiert wird, leicht gelblich; in fl. Luft hat die feste Substanz einen merklichen Dampfdruck u. kann ohne ersichtlichen Grund explodieren. Welche Verunreinigung vorliegt, ist noch unbekannt. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 782. April 1935.) W. A. Roth.

Otto Ruff und **Walter Kwasnik**, *Die Fluorierung der Salpetersäure. Das Nitroxyfluorid-NO_3F.* (Vgl. Cady, C. **1935**. I. 1674.) Beim Einleiten von (F_2) in 100%ig. oder hochkonz. HNO_3 treten keine Explosionen auf; die Rk. ist bei ca. 20° quantitativ: $HNO_3 + (F_2) = (NO_3F) + (HF)$. Vff. arbeiten in Quarzglas, das (HF) wird durch [KF] absorbiert, die entweichenden Gase mit fl. Luft kondensiert. Das (F_2) wird vorher durch fraktionierte Dest. von (Cl_2) befreit. Das Rk.-Prod. wird in einer Kolonne aus Quarzglas bei 100 mm fraktioniert: Vorlauf SiF_4, Hauptfraktion (—79°) NO_3F, Nachlauf H_2SiF_6 u. H_2F_2. *Mol.-Gew.* 81,0—81,5. Gas u. Fl. farblos, bei großer Schichtdicke schwachgelb. F. —175°; *Dampfdruck* (T = 145—221) $\log p = 7{,}478—1044{,}9/T$; *Kp.* —45,9°, *Verdampfungswärme* —4,726 kcal, Troutonsche Konstante 20,8; D.fl. 2,2146—0,003 114·T, D.fest bei —193,2° 1,951. Die Fl. ist in Glasampullen eingeschmolzen, tagelang haltbar. Zers. mit NaOH wahrscheinlich nach der Formel $2\,(NO_3F) + 2\,NaOH, aq = 2\,NaNO_3, aq + 2\,HOF = 2\,NaNO_3, aq + (OF_2) + H_2O$; in 20%ig. NaOH entsteht nur (O_2). *Konst.* $O_2\gg N—OF$. Mit W. u. NaOH keine Explosion, wohl aber mit A., Ä. u. Anilin, mit Eg., Aceton, Glycerin, $KMnO_4$, MnO_2 keine Rk. Mit Pt manchmal Explosion, gegen andere Metalle stabil. Mit $SbCl_5$ u. $TiCl_3$ gelbe, feste *Komplexverbb.*, die in HCl unter Zers. ll. sind. *Geruch* dumpfig, erzeugt Atembeschwerden. (Angew. Chem. **48**. 238—40. 20/4. 1935. Breslau, Anorg.-chem. Inst.) W. A. Roth.

D. Balarew und **A. Koluschewa**, *Das Gipsproblem vom kolloidchemischen Standpunkt aus.* Nach Van't Hoff (Z. physik. Chem. **45** [1903] 257) ist $CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ metastabil. Wenn gefunden wurde, daß das Halbhydrat sich zeolith. zum l. Anhydrit entwässert, so soll dieser Befund darauf beruhen, daß die Einstellung der Gleichgewichte nicht abgewartet wurde; vielmehr sind entwässertes Halbhydrat u. l. Anhydrit nicht ident. Das Verhältnis der einzelnen Hydrate u. Modifikationen des $CaSO_4$ wird wegen der zahlreichen in der Literatur vorhandenen Widersprüche erneut untersucht. Der Anteil von den verschiedenen Formen in den untersuchten Mischungen wird durch Best. des Gesamt-W.-Geh. (Verlust bei 500°), des bei 100—130° entweichenden W. (Halbhydrat) u. des an der Luft aufgenommenen W. (l. Anhydrit) festgestellt. Reines Halbhydrat zerfällt bei 100—185° in 15—45 Tagen im geschlossenen Rohr nicht spontan. Lösl. Anhydrit wird durch Entwässerung von Dihydrat mit HNO_3, NaCl-Lsg. oder durch Temp.-Erhöhung gebildet, ist aber nie rein zu erhalten (nur bis zu ca. 25%); an der Luft findet Hydratisierung zu Halbhydrat statt. — Gips geht bei bei 100° in entwässertes Halbhydrat u. etwa 10% l. Anhydrit über; ersteres hydratisiert zu Halbhydrat, letzteres zu Gips. Mehrmaliges Erhitzen bringt den Gipsgeh. der M. jedoch nicht zum Verschwinden, weil der l. Anhydrit im Halbhydrat eingeschlossen ist; zerreibt man die Krystalle fein, so genügt zweimaliges Erhitzen, um nach Rehydratisierung reines Halbhydrat frei von Gips zu erhalten. Bei Entwässerung des Dihydrats bei Zimmertemp. über P_2O_5 entstehen dieselben Prodd. wie bei Erhitzen auf 100° an der Luft. — Bei 95° ist die W.-Dampftension des Halbhydrats beim Auf- u. Abbau deutlich verschieden voneinander; die W.-Aufnahme u. -Abgabe erfolgt zeolith. — Der Zerfall des Halbhydrats beim Stehen wird entscheidend vom W.-Geh. der Atmosphäre beeinflußt; oberhalb 5 mm W.-Dampfdruck findet Hydratisierung, darunter Entwässerung statt; bei 5 mm ist der Stuckgips anscheinend unbegrenzt haltbar. Der erste W.-Verlust des Stuckgipses rührt dabei nicht vom Zerfall des Halbhydrats, sondern von dem des Dihydrats her. — Auch bei rotem $Mg[Pt(CN)_4]aq$ ist der W.-Geh. bei gleichem W.-Dampfdruck verschieden, je nachdem man von W.-reicherem oder W.-ärmerem Material ausgeht. — Die Verss. zeigen, daß tatsächlich l., unl. Anhydrit u. entwässertes Halbhydrat existieren u. voneinander verschieden sind. Die künftige Entw. des Gipsproblems wird nur vom kolloidchem. Standpunkt

aus betrachtet werden können. (Kolloid-Z. **70**. 288—97. März 1935. Sofia, Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.) LECKE.

Yuuichi Gotoh, *Über die Reduktion von Ferrioxyd durch Wasserstoff und über die Oxydation von aus Ferrioxyd reduziertem metallischem Eisen.* In einer geeigneten Apparatur können Fe_2O_3- u. Fe-Proben durch H_2 bzw. Luft bei verschiedenen Tempp. oxydiert u. reduziert werden. Durch Best. der Gewichtsänderungen mittels einer Federwaage (aus Quarz), sowie durch Aufnahme von Röntgendiagrammen wurde der Mechanismus der Red. u. Oxydation verfolgt. Die Red. von Fe_2O_3 in einem H_2-Strom konstanter Geschwindigkeit (70 ccm/Min.) vollzieht sich nach den Gleichungen: 1. $3\,Fe_2O_3 + H_2 = 2\,Fe_3O_4 + H_2O$ (I) u. 2. $Fe_3O_4 + 4\,H_2 = 3\,Fe + 4\,H_2O$ (II). Rk. I beginnt bei 250° u. ist bei ca. 300° vollendet; dann bildet das nach II entstandene Fe eine feste Lsg. mit Fe_3O_4; erst wenn Fe_3O_4 mit Fe gesätt. ist, geht die Rk. II lebhaft weiter, bis sie bei 480° vollendet ist. Bei der Oxydation des aus Fe_2O_3 reduzierten Fe finden die umgekehrten Rkk. statt: $Fe \longrightarrow Fe_3O_4$ (I) $\longrightarrow Fe_2O_3$. Rk. I verläuft schnell zwischen 80—250°, dann langsam bis 360°. Dann beginnt die Oxydation $Fe_3O_4 \longrightarrow$ magnet. Fe_2O_3, das bei 500° unmagnet. wurde. FeO wurde nie gefunden. — Die Beziehungen zwischen Red.-Geschwindigkeit, Gasgeschwindigkeit u. Temp. wurden ausführlich untersucht u. die Resultate in Diagrammen wiedergegeben. Bei konstanter Gasgeschwindigkeit nimmt die Red.-Geschwindigkeit (das ist die zur Red. von Fe_2O_3 zu Fe erforderliche Zeit in Min.) logarithm. ab mit steigender Temp.; bei konstanter Temp. hängt die Red.-Geschwindigkeit nur bis zu einem bestimmten Wert von der Gasgeschwindigkeit ab, dann wird sie konstant. (Mem. Ryo. Inouye Commemor. Vol. 393—413. 1934.) REUSCH.

Ernst Cohen und **H. L. Bredée**, *Die Oxydationsgeschwindigkeit des Zinns.* Es wurde mittels eines empfindlichen Gasdilatometers der Nachweis erbracht, daß metall. Sn sich in trockener Luft bereits bei 18° mit meßbarer Geschwindigkeit oxydiert. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 130—32. Febr. 1935. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) ELSTNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. J. Turner, *Beitrag zur Behandlung der Mineralfazies in metamorphen Gesteinen.* Besprechung der Rolle der CO_2 u. des W. bei der Umbildung der Gesteine. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] **29**. 409—21. Mai 1935.) ENSZLIN.

A. F. Buddington, *Hochtemperatur-Mineralassoziationen bei geringen bis mittleren Tiefen.* (Econ. Geol. **30**. 205—22. Mai 1935.) ENSZLIN.

Ernst Kordes, *Die Beziehungen zwischen den Dissoziationsdampfdrucken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagerstätten.* Bei einem Vergleich der Reihenfolge der Dissoziationsdampfdrucke der Schwermetallsulfide mit ihrer Ausscheidungsfolge auf magmat. Erzlagerstätten, besonders auf hydrothermalen, wurden die Haupttypen von Lagerstätten bzw. Paragenesen berücksichtigt. Hierbei wurde eine deutliche Parallelität zwischen der Reihenfolge der S-Tensionen u. der Reihenfolge der Hauptausscheidung der sulfid. Erze von der Formation mit Pyrit-Kupferkies-Zinkblende-Bleiglanz über die edlen Ag-Erzgänge u. Sb-Lagerstätten bis zu den Zinnobervorkk. festgestellt. Die Dampfdrucke geben eine Erklärung für den Einfluß der p_H der Lsgg. auf die Bldg. stabiler oder instabiler Modifikationen (Pyrit-Markasit usw.). Die FOURNETsche Reihe der Hüttenkunde u. der Grad der Chalkophilie der Schwermetalle lassen sich auf die S-Tensionen der Sulfide zurückführen. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral Petrogr.] [N. F.] **46**. 256 bis 288. 1935.) ENSZLIN.

D. P. Grigoriev, *Über die Krystallisation von Hornblende und Glimmer aus künstlichen Silicatschmelzen.* Aus Schmelzen, deren Zus. dem Verhältnis $1\,K_2O : 0{,}4$ bis $0{,}5\,Al_2O_3 : 6\,MgO : 6\,SiO_2 : 1\,CaF_2$ wurde nach einer früher angegebenen Methode (C. **1934**. II. 3104) Hornblende synthetisiert. Die Methode bedingte, daß sich das Schmelzgleichgewicht nicht erhalten ließ. Neben Hornblende u. Phlogopit enthielt das Endprod. außer Glas noch Spinell u. Fluorit. Die opt. Unters. der meist scharf begrenzten Hornblendekrystalle ergab: $n_\gamma = 1{,}636$, $n_\beta = 1{,}623$, $n_\alpha = 1{,}615$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}021$, Charakter negativ, $2\,V = 70$—$90°$, $n_\gamma : [0\,0\,1] = 25°$, opt. Achsenebene (0 1 0). Diese opt. Daten weisen auf einen Pargasit hin. Mit dem Phlogopit ist die Hornblende teils gesetzmäßig, teils ungesetzmäßig verwachsen. Bei der gesetzmäßigen Verwachsung trifft (0 0 1) von Glimmer mit (0 1 0), bzw. (1 0 0) der Hornblende zusammen. Fest-

gestellt wird, daß die Hornblende zuerst aus der Schmelze auskrystallisierte u. dann bei sinkender Temp. in Rk. mit der Schmelze trat unter Bldg. von Phlogopit, ein Prozeß vom Charakter pneumatolyt. Substitution, wie er auch in natürlichen Gesteinen zu beobachten ist. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. **1935**. 117—23. Leningrad, Lab. d. experiment. Mineral. u. Petrol. d. Berginst.) Gottfried.

Roland Blanchard und **P. F. Boswell**, *„Limonit" als Verwitterungsprodukt von Molybdänglanz.* Bei der Verwitterung von Molybdänglanz entsteht Molybdänoker, welcher infolge seiner kastanienbraunen Farbe häufig mit dem aus Chalcocit entstandenen Limonit verwechselt werden kann. Die Molybdänitverwitterungsprodd. bilden entweder ein blättriges Netzwerk oder eine körnige Struktur, wodurch sie sich von Limonit unterscheiden lassen. (Econ. Geol. **30**. 313—19. Mai 1935.) Enszlin.

Virgile Ianovici, *Über die Andesitgesteine von Ditrau.* Beschreibung der Andesite u. ihres Mineralbestandes, wie Feldspäte, Pyroxene, Olivin, Opal, Calcit, Antigorit. (Ann. sci. Univ. Jassy **20**. 86—97. April 1935. [Orig.: franz.]) Enszlin.

Paul F. Kerr und **Phillip Jenney**, *Die Dumortierit-Andalusitmineralisation bei Oreana, Nevada.* Die Entstehung der Gesteine war folgendermaßen: Ablagerung von rhyolit. u. trachyt. Tuffen, Intrusion eines Magmas unter Begleitung von seitlichem Druck, Entglasung u. Verwitterung der Tuffe. Eindringen eines Quarz-Albit-Endmagmas, welches eine Anreicherung von Andalusit u. Quarz in den Tuffen hervorrief. Gleichzeitig spielten sich pneumatolyt. Prozesse ab. Durch hydrothermale Vorgänge wurde der Andalusit durch Dumortierit verdrängt, welcher in Form blauer Krystalle, gefärbter Massen oder faseriger Aggregate auftritt. (Econ. Geol. **30**. 287 bis 300. Mai 1935.) Enszlin.

Hans v. Wartenberg, *Über die Stabilität eines Tonschiefereinschlusses in Basalt.* Ein Tonschiefereinschluß in einem Basalt war nur äußerlich angeschmolzen. Da der F. des Basalts 1220° beträgt u. der Tonschiefer leichter als Basalt ist u. bereits bei 1260° sich auf sein doppeltes Vol. aufbläht, so ist anzunehmen, daß das basalt. Magma, als es den Block mitriß, bereits in der Nähe seines Erstarrungspunktes war u. durch seine Zähflüssigkeit das Aufsteigen des Tonschiefers verhinderte. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. IV [N. F.] **1**. 119—21. 1935.) Enszlin.

Hans Wilhelm Quitzow, *Diabasporphyrite und Glaukophangesteine in der Trias von Nordkalabrien.* Die Glaukophangesteine sind mit ziemlicher Sicherheit aus den Diabasporphyriten hervorgegangen, wobei die genuinen Pyroxene mehr oder weniger stark in Glaukophan umgewandelt worden sind. Die Feldspäte wurden weitgehend unter Bldg. von Lawsonit u. Pumpellyit verändert. Chloromelanit wurde neu gebildet. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. Fachgr. IV [N. F.] **1**. 83—118. 1935.) Enszlin.

Carl Tolman und **Samuel S. Goldich**, *Der Granit, Pegmatit und die Verdrängungsgänge in dem Sheahan Quarry, Graniteville, Missouri.* Der Granit u. die dazu gehörigen Gesteine gehören zu den komplexen Gesteinstypen. Der Granit besteht aus Quarz, Albit, Orthoklas u. Mikroklin. Der Pegmatit besteht aus einem Eutektikum Perthit-Quarz mit den hydrothermalen Mineralien Topas, Muskovit, Albit, Beryll, Biotit, Rutil, Cassiterit, Sericit, Flußspat, Pyrit, Kupferkies u. Bleiglanz. In den Verdrängungsgängen treten Quarz, Magnetit, Muskovit, Flußspat, Specularit, Pyrit u. Chlorit auf. (Amer. Mineralogist **20**. 229—39. April 1935.) Enszlin.

Maurice Haycock, *Mikroskopischer Charakter des Pechblendeerzes von den Beaverlodge und Hottah Seen, N. W. T., Canada.* Die Pechblende ist bei der Betrachtung u. Mkr. intensiv mit großen Mengen Hämatit verwachsen neben nur ganz geringen Mengen von metall. Mineralien. Aus dem Verhältnis Pb/U berechnet sich das Alter der Lagerstätten auf 358 bzw. 352 Millionen Jahre. (Canad. Min. J. **56**. 146—47. April 1935.) Enszlin.

Paolo Gallitelli, *Über einen alkalischen Trachit vom Dschebel Auenàt in der libyschen Wüste.* Das Grundgestein des untersuchten Trachits besteht in der Hauptsache aus Sanidin, daneben finden sich Pyroxen, Ägirin, Nephelin u. Sodalith. Das Vork. wird mit anderen aus der libyschen Wüste verglichen; diese scheinen alle aus demselben foyait. Magma zu entstammen. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] **67**. 731—36. 1934. Mailand, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. Müller.

Germaine A. Joplin, *Eine Untersuchung über die Entstehung der basischen Xenolithe in vulkanischen Gesteinen, unter besonderer Berücksichtigung der Korngröße.* Die Korngröße grobkörniger Gesteine kann herabgesetzt werden, wenn das eindringende Magma so hohe Tempp. aufweist, daß granoblast. Strukturen entstehen, durch Ent-

stehung hoch poikilit. Krystalle von Hornblende u./oder Biotit, welche nachher zerbrechen oder durch Bldg. körniger Pyroxenmassen. (Geol. Mag. **72**. 227—34. Mai 1935.) Enszlin.

F. Bessert, *Geologisch-petrographische Untersuchungen der Kalilager des Werragebietes unter besonderer Berücksichtigung der Vertaubungserscheinungen.* Beide Kalilager im Werragebiet treten in reiner Hartsalzausbldg. u. mit Carnallitführung auf. Bei carnallit. Ausbldg. ist die Lagermächtigkeit größer, wobei das Carnallitgestein jedoch von ärmerem Hartsalz unterlagert wird. Das Begleitflöz des oberen Lagers besteht als aus dem Hauptlager hervorgegangen größtenteils aus Carnallit u. geht randlich in ein Sylvinitlager über. Die Vertaubungen sind tekt. hervorgerufene Störungen u. zeigen sich durch Auftreten größerer Mengen Langbeinit vorher an. (Kali, verwandte Salze, Erdöl **29**. 27—30. 40—43. 53—58. 63—66 u. 73—75. 1/4. 1935.) Ensz.

X. Stainier, *Die Mineralien des belgischen Kohlengebiets.* Beschreibung der Mineralien Millerit, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, Quarz u. Baryt. (Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B. **55**. 70—82. 30/3. 1935.) Enszlin.

R. Reichert und **J. Erdélyi**, *Über die Minerale des Csódi-Berges bei Dunabogdány (Ungarn).* (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] [N. F.] **46**. 237—55. 1935. — C. **1935**. I. 1520.) Enszlin.

Oreste Nichita, *Petrographische und chemische Untersuchung des Gebiets der Täler Neagra und Haita des Massifs des Calimanigebirges, Departement Campulung.* Es konnten zwei Eruptionszyklen festgestellt werden, von denen der jüngere basischere Gesteine ergeben hat als der ältere. Es werden Biotit- u. Hornblendeandesite beschrieben u. hydrothermale Einww. auf die Gesteine festgestellt. Eingehende petrograph. u. chem. Unters. der Gesteine. (Ann. sci. Univ. Jassy **20**. 197—314. April 1935. [Orig.: franz.]) Enszlin.

Kirk Bryan und **Walter H. Schoewe**, *Selenit — ein Kriterium für die tatsächliche Windwirkung.* Die von Lang (vgl. C. **1934**. II. 3494) gegen die Theorie der Vff. angeführten Gründe werden als nicht stichhaltig zurückgewiesen. (Science, New York [N. S.] **81**. 233—34. 1/3. 1935.) Enszlin.

R. Stoll, *Die quantitative Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten mit Hilfe des Lichtzählrohres.* Die Lichtzählrohrmethode wird erstmals auf atmosphär.-physikal. Fragen angewendet, u. zwar werden nach dem Verf. von Goetz u. Ladenburg (C. **1931**. II. 213) mit Hilfe eines Lichtzählrohres Messungen des O_3-Geh. bodennaher Luftschichten über Arosa u. Zürich ausgeführt. Als lichtempfindliche Schicht des Zählrohres, aus der durch die einfallenden Lichtquanten (Hg-Linien zwischen 3100 u. 2600 Å) Elektronen ausgel. werden, dient aufgestäubtes Pt (Zerstäubung eines reinen Pt-Drahtes im Hochvakuum oder in einer verd. H_2-Atmosphäre). Bei den Arosaer Messungen stehen Spektralapp. u. Lichtzählrohr auf einem Balkon, während die Lichtquelle (Hg-Lampe) in einer Entfernung von 1555 bzw. 475 m davon aufgestellt ist. Die Lichtquelle wird nach Einbruch der Dunkelheit gezündet, der Spektralapp. genau auf die Hg-Linien eingestellt (mit Hilfe der sichtbaren Linien 5790—5770 u. 5461 Å) u. dann mit relativ kleiner Blende einige Min. lang belichtet. Die pro Min. registrierte Anzahl von Zählrohrausschlägen, vermindert um die Anzahl der Ausschläge bei völlig abgedecktem Spektralapp., ergibt ein relatives Maß für die Strahlungsintensität der betreffenden Linie. Auf diesem Wege findet Vf. für den 22/3. 1934 auf 1000 m Arosaer Luftstrecke bei einem Barometerstand von 610 mmHg eine O_3-Schichtlänge von $27 \cdot 10^{-4}$ cm. Bei den Züricher Messungen wird ein Quarzmonochromator an Stelle des Spektrographen verwendet. Die beiden Entfernungen der Lichtquelle betragen hier 1075 u. 405 m. An Sommertagen mit n. Witterung (Juli 1934) erhält man im Durchschnitt etwa $10 \cdot 10^{-4}$ cm O_3 je km Luftstrecke bei einem mittleren Luftdruck von 720 mm Hg. Dieser Wert ist mit denen vergleichbar, die andere Autoren in den Sommermonaten in Arosa, Chur, Lauterbrunnen u. auf dem Jungfraujoch durch spektralphotometr. Methoden gefunden haben. Entsprechend der wechselnden Witterung schwankt der O_3-Geh. über Zürich an verschiedenen Tagen stark (Minimum $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm). (Helv. physica Acta **8**. 3—38. 1935. Zürich, Physikal. Inst. d. Univ.) Zei.

[russ.] **Nikolai Michailowitsch Fedorowski**, Lehrbuch der Mineralogie. 5. erg. u. umgearb. Aufl. Moskau-Leningrad: Glaw. red. geol.-raswed. i geodesitsch. lit-ry 1934. (328 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **I. I. Malyschew, P. G. Pantelejew** und **A. W. Pek**, Die Titanmagnetitlagerstätten des Urals. Leningrad: isd-wo Akad. nauk SSSR. 1934. (264 S.) 14 Rbl.

[russ.] **D. I. Schtscherbakow** und **N. M. Prokopenko**, Materialien zur Geologie und Geochemie des Tjan-Schanes. Teil IV. Leningrad-Moskau: Isd-wo Akad. nauk SSSR. 1935. (244 S.) 10 Rbl.

[russ.] **Michail Pawlowitsch Wolarowitsch**, Die Anwendung der Methoden zur Untersuchung der Viscosität und der Plastizität in der angewandten Mineralogie. Moskau-Leningrad: Glaw. red. geol.-raswed. i geodesitsch. lit-ry 1934. (IV, 52 S.) Rbl. 1.75.

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Giordano Giacomello, *Die Oxydation organischer Substanzen als Mittel zur Bestimmung ihrer Konstitution.* (Vgl. C. **1934**. II. 234.) Es wird das Verh. organ. Substanzen mit Säurefunktion, besonders der *Essigsäure* bei der Oxydation mit Hydroperoxyd untersucht, wobei die Vers.-Bedingungen verschiedentlich variiert werden. Die organ. Substanzen der Fettreihe werden stufenweise abgebaut bis zur Endstufe, dem CO_2. Die Radikale, die von der Funktion abgetrennt sind, werden entweder als KW-stoffe frei oder oxydieren sich zu Alkoholen, Aldehyden etc. Der molekulare Aufbau komplizierterer Substanzen kann ziemlich tiefgehende Veränderungen bei Veränderung der Versuchsbedingungen erleiden. Die Tautomerie ist als ein viel häufigeres Phänomen anzusehen, als man gewöhnlich annimmt. (Gazz. chim. ital. **64**. 968—84. Dez. 1934.) FIEDLER.

F. Ph. A. Tellegen, *Isomerie.* II. (I. vgl. C. **1935**. I. 3401.) Die Erörterungen über die stereochem. Grundregeln machen drei „Raum"-Isomerien möglich: dissymmetr. Isomerie, cis-trans-Isomerie u. Stellungsisomerie. Vf. gelangt zu der Folgerung, daß die Tetraederregel notwendige Voraussetzung ist für die dissymmetr. Isomerie, jedoch nicht immer ausreicht, dissymmetr. Isomerie herbeizuführen; daß die Dissymmetrie die Ursache der dissymmetr. Isomerie ist; daß in manchen Fällen die Tetraederregel sogar cis-trans- (einschließlich Ring-)Isomerie herbeiführen kann. Wenn des öfteren Bezeichnungen benutzt werden, die nicht durch die Tatsachen bestätigt werden, so ist das darauf zurückzuführen, daß die Tetraederregel nicht konsequent auf jedem Gebiet zur Anwendung gelangt. (Chem. Weekbl. **32**. 40—45. Jan. 1935. Delft.) KUNO WOLF.

J. van Alphen, *Brutoisomerie.* (Vgl. TELLEGEN, C. **1935**. I. 3401; vgl. auch vorst. Ref.) Die Anforderungen, denen eine brauchbare Systematik Genüge leistet, sind: 1. Die Grenzen der Abteilungen sind scharf getrennt; 2. das System soll das Minimum an Möglichkeiten offenlassen, von denen erwiesen ist, daß sie nicht existieren. Diesen beiden Bedingungen genügt das System Brutoisomerie gegenüber Stellungsisomerie nicht; seine Brauchbarkeit ist daher gering u. mit Recht haben die Chemiker diesen Unterschied zwischen Metamerie u. Isomerie in engerem Sinne, den TELLEGEN wieder einzuführen versucht, bereits früher fallen lassen. (Chem. Weekbl. **32**. 39—40. Jan. 1935. Leiden.) KUNO WOLF.

F. Ph. A. Tellegen, *Brutoisomerie. Antwort an Herrn J. van Alphen.* Vf. widerlegt die von VAN ALPHEN (vorst. Ref.) erhobenen Einwände gegen die Unterscheidung zwischen Bruto- u. Stellungsisomerie. Vf. bezeichnet die Minimumgleichheit mit Brutoisomerie. Die Stellungsisomerie setzt den Begriff „Gruppe" voraus u. entspricht einer größeren Gleichheit u. einem kleineren Unterschied zwischen zwei Isomeren. Sie setzt ferner Verbb. derselben Art voraus, beispielsweise beide Dinitroverbb., jedoch auch einen kleinen chem. Unterschied. (Chem. Weekbl. **32**. 53—54. 26/1. 1935. Delft.) KUNO WOLF.

R. A. Ogg jr. und **M. Polanyi**, *Substitution durch freie Atome und Waldensche Umkehrung. Die Zersetzung und Racemisierung von optisch-aktivem sekundärem Butyljodid im Gaszustand.* Es wurde die homogene Gasphasenzers. von *sek.-Butyljodid* (*Methyläthyljodmethan*) zwischen 238 u. 276° untersucht. Es ergab sich, daß die Rk. komplexer Ordnung ist; die beiden konkurrierenden geschwindigkeitsbestimmenden Stufen sind die monomolekulare Dissoziation in ein freies Radikal u. ein Jodatom u. eine bimolekulare Rk. eines sek.-Butyljodidmoleküls mit einem Jodatom, unter Bldg. eines Jodmoleküls u. eines freien sek.-Butylradikals. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Prozesse sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$K_1 = 8{,}9 \times 10^{11}\, e^{-(39{,}420/R\,T)}\ \mathrm{sec}^{-1} \quad \text{u.}$$

$$K_2 = 4{,}25 \times 10^{11}\, T^{1/2}\, e^{-(16{,}820/R\,T)}\ (\mathrm{mol./ccm})^{-1}\ \mathrm{sec}^{-1}.$$

Ferner wurde die Racemisierung (des unzers. Anteils), die die Zers. des opt.-akt. sek.-Butyljodids unter den obigen Bedingungen begleitet, untersucht. Es ergab sich,

daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang eine Waldensche Umkehrung ist, die durch die Substitution, welche bei Zusammenstößen zwischen Jodatomen u. sek.-Butyljodidmolekülen erfolgt, verursacht wird. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Vorganges wurde zu $5{,}00 \times 10'' T^{1/2} e - (13{,}780/R\,T)$ (mol./ccm)$^{-1}$ sec^{-1} gefunden. Bei niederen Tempp. wurde eine Racemisation des akt. sek.-Butyljodids durch Jod an der Glasoberfläche beobachtet. Dieser Effekt scheint durch Jodatome an der Oberfläche verursacht zu werden. Die bzgl. der Racemisation erhaltenen Ergebnisse stützen die Hypothese, daß Substitution durch freie Atome bei organ. Molekülen opt. Umkehrung hervorruft. (Trans. Faraday Soc. **31**. 482—95. Febr. 1935. Manchester, The Victoria Univ.) Corte.

Otto Redlich und **Hans Klinger**, *Zur Theorie des scheinbaren Molvolumens. III. Bemerkung über das scheinbare Molvolumen des Rohrzuckers.* (II. vgl. C. **1931**. II. 2290.) Veranlaßt durch eine Bemerkung von Gucker (C. **1934**. I. 517), wonach das scheinbare Mol.-Vol. von Rohrzucker u. Harnstoff in derselben Weise wie bei den Elektrolyten linear von $\sqrt{c}$ (c = Konz.) abhängen soll, prüfen die Vff. die Ergebnisse ihrer früheren Rechnung auf Grund der Vers.-Daten von Plato, Domke u. Harting (1900) für Rohrzucker nach. Ergebnis: Das scheinbare Mol.-Vol. hängt von c, nicht von $\sqrt{c}$ linear ab. Bei sehr hohen Konzz. treten aber Abweichungen von diesem linearen Verlauf auf. Dies Verh. steht im Einklang mit theoret. Erwägungen, wonach eine lineare Abhängigkeit von $\sqrt{c}$ nur für das scheinbare Mol.-Vol. starker Elektrolyte kennzeichnend ist. Durch Probieren ergibt sich, daß die Messungen jener Autoren durch folgende Gleichung gut wiedergegeben werden können:

$$\varphi = 209{,}741 + 4{,}6185 \cdot 10^{-2}\, g\, s/s_0 + 1{,}412 \cdot 10^{-4}\, (g\, s/s_0)^2,$$

wobei φ das scheinbare Mol.-Vol., g die Gramm Rohrzucker in 100 g Lsg., s u. s_0 das spezif. Gewicht der Lsg. bzw. des W. darstellen. (Mh. Chem. **65**. 137—40. Dez. 1934. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. physikal. Chem.) Zeise.

H. Staudinger, *Die Chemie der Cellulose.* 100. Mitt. *über hochpolymere Verbindungen.* (99. vgl. C. **1934**. II. 3238.) Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vf. über die Cellulose (vgl. C. **1934**. II. 1116). Die Arbeit enthält folgende Abschnitte: I. Bedeutung der Konst.-Aufklärung der Cellulose; II. Darst. der Cellulose, Cellulosesorten u. ihre unterschiedlichen Eigg.; III. Die verschiedenen Auffassungen über den Bau der Cellulose; IV. Vergleich von synthet. Polymeren mit Cellulose. Bau der Cellulosekette u. Vergleich mit den Polyoxymethylenen u. Polystyrolen; V. Der makromolekulare Aufbau der Cellulose. Darst. von polymerhomologen Reihen der Cellulose, Celluloseester u. -äther durch Abbau der nativen Cellulose. Überführung polymerhomologer Cellulosen in polymeranaloge Celluloseacetate u. -nitrate. Die Kolloidteilchen in Celluloselsgg. sind Makromoleküle; VI. Mol.-Gew. der Cellulose u. der Cellulosederivv. Das Viscositätsgesetz bei den Cellulosen, kryoskop. u. osmot. Messungen; VII. Resultate der Viscositätsmessungen. Native Cellulose u. Ramie besitzen nach dem Lösen in Schweitzers Reagens Fadenmoleküle vom Polymerisationsgrad 750—1000. Bei der techn. Verarbeitung erfolgt ein Abbau. Alle Kunstfasern enthalten nur noch Makromoleküle vom Polymerisationsgrad 100—250; VIII. Zusammenhang zwischen physikal. Eigg. u. Molekülgröße von Cellulosen u. Cellulosederivv. Festigkeit, Elastizität, Filmbildungsvermögen, Quellungsvermögen, Viscosität u. Strömungsdoppelbrechung der Lsgg. in Abhängigkeit von der Molekülgröße; IX. Organ. Verbb. u. organisierte Stoffe. Bldg. der Cellulosemakromoleküle in der Pflanze. Biostruktur der natürlichen Fasern. Eigenart der Chemie der Hochmolekularen. (Naturwiss. **22**. 797—803. 813—19. Dez. 1934. Freiburg i. Br., Univ.) Kern.

H. Staudinger und **W. Heuer**, *Über hochpolymere Verbindungen.* 101. Mitt. *Zusammenhänge zwischen Solvatation, Löslichkeit und Viscosität von Polystyrolen.* (100. vgl. vorst. Ref.) Umfangreiche Arbeit über l. u. unl. Polystyrole (vgl. C. **1932**. II. 1903. **1934**. II. 1434). Über die Solvatation u. Löslichkeit organ. Verbb. Die spezif. Viscosität eines gelösten Stoffes ist von der Natur des Lösungsm. abhängig. Dieser Einfluß des Lösungsm. wird auf verschiedenartige Solvatation der gel. Moleküle zurückgeführt. Dabei verstehen Vff. unter Solvatation homöopolarer organ. Moleküle in homöopolaren Lösungsmm. die Bindung von Lösungsm.-Molekülen an gel. Moleküle durch van der Waalssche Kräfte. Auf die Löslichkeit homöopolarer organ. Moleküle hat die Gestalt derselben großen Einfluß. Seitenketten erhöhen die Löslichkeit von Fadenmolekülen durch Abschwächung der van der Waalsschen Kräfte zwischen gleichartigen Molekülen u. möglicherweise durch stärkere Sol-

vatation der Seitenketten. N. Paraffine sind schwerlöslich, Hydrokautschuk u. Polyisobutylen dagegen ll. Die Hochmolekularen zeigen größere Löslichkeitsunterschiede als ähnlich gebaute niedermolekulare Verbb. Die Löslichkeit der Polystyrole wird mit der der Hydropolystyrole verglichen. Zur Charakterisierung der Löslichkeit der Polystyrole in einem Lösungsm. wird ein Verf. angewendet, das sich auf die Ausfällung mit einem Fällungsmittel gründet. Die Löslichkeit polymerhomologer Polystyrole in organ. Lösungsmm. zeigt Unterschiede, die auf solche in der Solvatation zurückgeführt werden: Die Lösungsmm., die Polystyrol leicht lösen [„gute" Lösungsmm., z. B. Bzl.], solvatisieren Paraffinkette u. Phenylseitengruppen der Moleküle, diejenigen, die Polystyrol schwer lösen [„schlechte" Lösungsmm., z. B. Methyläthylketon], solvatisieren vor allem die aromat. Reste. Gute Lösungsmm. für l. Polystyrole sind gute Quellungsmittel für unl. Polystyrole (C. **1934**. II. 1434). Die Löslichkeit von polymerhomologen Polystyrolen nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab, u. zwar bei hemikolloiden sehr rasch, bei mesokolloiden u. eukolloiden langsam. — Viscositätsmessungen. Lsgg. von Polystyrolen in guten Lösungsmm. zeigen höhere Viscosität als solche in schlechten Lösungsmm.; Viscosität der Lsg. u. Solvatation der gel. Moleküle gehen also symbat. Bei Zusatz von Fällungsmitteln zu Lsgg. von Polystyrolen in guten Lösungsmm. nimmt die Viscosität der Lsgg. u. die Solvatation der Moleküle ab. Die spezif. Viscosität, aus der sich nach dem Viscositätsgesetz (C. **1932**. I. 2828) die Mol.-Gewichte errechnen, ändert sich mit steigendem Mol.-Gewicht der Polystyrole in guten u. schlechten Lösungsmm. nicht proportional. Für die Mol.-Gewichtsbest. von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe durch Viscositätsmessungen dürfen diese Verhältnisse zwar nicht außer acht gelassen werden; Viscositätsmessungen ergeben aber dann richtige Mol.-Gewichte, wenn diese Messungen in ein u. demselben Lösungsm. ausgeführt werden, wobei man zweckmäßig ein gutes Lösungsm. wählen wird. Aus Viscositätsmessungen in Bzl., einem guten Lösungsm., u. Methyläthylketon, einem schlechten Lösungsm., ergeben sich übereinstimmende Mol.-Gewichte nur bei Hemikolloiden u. Mesokolloiden; dagegen liegen bei den Eukolloiden die aus Messungen in dem schlechten Lösungsm. Methyläthylketon errechneten Mol.-Gewichte tiefer als bei Bzl. Während im Gebiet der verdünnten Sollsg. η_{sp}/c konstant ist oder nur wenig ansteigt, gilt im Gebiet der konz. Sollsg. u. der Gellsg. eine lineare Beziehung zwischen $\log \eta_{sp}/c$ u. der Konz.: $\log \eta_{sp}/c = K_{St} \cdot c + [\log \eta_{sp}/c]_c \rightarrow 0$. Die K_{St}-Konstante, „Steigungskonstante", ist annähernd unabhängig vom Lösungsm. u. von der Temp. Es besteht zwischen der K_{St}-Konstante u. dem Mol.-Gewicht eine lineare Abhängigkeit, die gestattet, das Mol.-Gewicht eines Polystyrols aus der Konz.-Abhängigkeit der spezif. Viscosität zu berechnen. Vff. sehen in ihren Ergebnissen eine Bestätigung ihrer Anschauungen über die fadenförmige Gestalt der Makromoleküle, die in allen Lösungsmm. etwa die gleiche sein soll. Über den Lösungszustand der Fadenmoleküle homöopolarer organ. Stoffe lassen sich folgende Aussagen machen: Verdünnte Lsgg. niedermolekularer Stoffe [bis zum Mol.-Gewicht 1000] sind Sollsgg.; in sehr konz. Lsgg. tritt Assoziation der Moleküle ein; der Zustand der Gellsg. fehlt. Bei hochmolekularen Stoffen [Mol.-Gewicht über 100000] sind nur sehr verdünnte Lsgg. Sollsgg.; konzentriertere Lsgg. sind Gellsgg., in denen sich die Fadenmoleküle gegenseitig behindern; Lsgg., in denen Assoziationen auftreten, sind hier unbekannt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **171**. 129—80. Dez. 1934. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

Kurt H. Meyer und **H. Mark**, *Bemerkungen zu der Arbeit von H. Staudinger: „Über das Viscositätsgesetz"*. Polemik gegen die C. **1934**. II. 3237 ref. Arbeit von STAUDINGER. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 728. Okt. 1934.) KERN.

H. Staudinger, *Zur Konstitution der Cellulose.* Erwiderung auf vorst. Ausführungen von MEYER u. MARK. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 729. Okt. 1934. Freiburg i. B., Univ.) KERN.

G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks und **U. Liddel**, *Eine spektroskopische Methode zur Erkennung einiger Formen der Chelatbildung.* Die von SIDGWICK („*Die Elektronen-Theorie der Valenz*", London 1929) durch Chelatbldg. erklärte Verschiedenheit in Löslichkeit u. Flüchtigkeit gewisser isomerer disubstituierter Benzolderivv. läßt sich nach den Vff. ebenfalls durch kleine Unterschiede der Frequenzmaxima im infraroten Absorptionsspektrum dieser Verbb. feststellen. (Nature, London **135**. 147 bis 148. 26/1. 1935. Washington, D. C. Bureau of Chemistry and Soils.) VOSSEN.

Boleslawa Twarowska, *Über die Änderung des Spektrums von Lösungen des Biacenaphthylidens. I. Einfluß des Lösungsmittels auf das Fluorescenz- und Absorptionsspektrum.* Bei Erregung mit dem Licht eines Kohlebogens werden die Fluorescenz-

spektren des *Biacenaphtylidens* in verschiedenen Lösungsmm. (Glycerin, A., Isoamylalkohol, o-, m-, p-Xylol, sowie Mischungen von Glycerin u. A. 1 : 3 u. Bzl. + A. 1 : 1) mit einem Leissschen Glasspektrographen aufgenommen. Dabei konnte folgendes konstatiert werden: Die Maxima der Fluorescenzbanden verschieben sich im allgemeinen mit abnehmender D. des Solvens gegen das Violett. Fluorescenz- u. Absorptionsbanden nähern sich in den Xylol- u. Isoamylalkohollsgg. ziemlich stark. Die größte Wellenlängendifferenz derselben Emissionsbande in o- u. p-Xylol beträgt 252 Å. Diese Annäherung ist bei den Fluorescenzspektren viel deutlicher als bei den Absorptionsspektren. (Acta physic. polon. **2**. 267—72. 1933. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) Dadieu.

Boleslawa Twarowska, *Über die Änderung des Spektrums von Lösungen des Biacenaphthylidens. II. Einfluß der Temperatur auf das Fluorescenzspektrum.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Fluorescenzspektren des *Biacenaphthylidens* in o-, m-, p-Xylol-, Isoamylalkohol-, Äthyläther- u. Acetonlsgg. in einem Temp.-Intervall zwischen +15 u. —180° studiert. Eine Apparatur wird ausgearbeitet, welche es gestattet, sowohl die Spektren von Fll. wie auch von festen Stücken aufzunehmen. Man beobachtet, daß die Fluorescenzbanden bei gewöhnlicher Temp. breit u. verwaschen sind, mit abnehmender Temp. schmäler u. schärfer werden u. sich in eine größere Anzahl schmaler Banden aufspalten. Die Zahl der Banden hängt von der Natur des Lösungsm. ab. Die größte Aufspaltung wurde bei —180° in o-Xylol erhalten. In Aceton bei —180° konstatiert man lediglich eine Verminderung der Wellenlängen der Bandenmaxima ohne eine Aufspaltung. In den Xylol- u. Ätherlsgg. beobachtet man das Auftreten einer neuen Bande bei 4090 Å. Die Intensitätsverteilung in den Fluorescenzspektren ist eine Funktion der Temp. (Acta physic. polon. **2**. 273—81. 1933.) Dadieu.

W. Scheib und **K. Hedfeld**, *Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10 381 Å.* Mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter wird das Rotationsschwingungsspektrum von HCN zwischen 7600 u. 11 500 Å aufgenommen. Außer den beiden bereits von Badger u. Binder (C. **1931**. II. 963) gefundenen Banden bei 7912 u. 8563 Å wird nur eine neue Bande bei 10 381 Å (als $3\nu_3$ gedeutet) festgestellt. Es ist möglich, daß auch die bei 11 300 Å zu erwartende Bande $4\nu_1$ vorhanden ist; jedoch wird sie von den Linien einer an derselben Stelle liegenden H_2O-Bande überlagert u. außerdem ist sie so schwach, daß Vff. von einer Ausmessung abgesehen haben. Auf Grund der linearen Gestalt des Mol. HCN wird die Rotationsstruktur der gemessenen Bande mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen für 2-atomige Moll. analysiert. Hieraus ergeben sich durch Extrapolation auf $J = 0$ die Rotationskonstanten $B' = 1{,}425$, $B'' = 1{,}385\ cm^{-1}$, also die Trägheitsmomente $I' = 19{,}44 \cdot 10^{-40}$ u. $I'' = 20{,}00 \cdot 10^{-40}$ g·qcm. Der Kernabstand der C≡N-Bindung beträgt ca. $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ cm, die Schwingungszahl der Nullinie $\nu_0 = 9632{,}9\ cm^{-1}$. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Badger u. Binder (l. c.). (Z. Physik **91**. 792—95. 23/10. 1934. Bonn.) Zeise.

W. Scheib und **K. Hedfeld**, *Berichtigung zu unserer Arbeit: Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10 381 A.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus den Aufnahmen der HCN-Bande bei 10,3 μ von Herzberg u. Spinks (C. **1935**. I. 1034) ergibt sich die Nullstelle der Bande bei ca. 9630 cm^{-1} (in Luft). Mit diesem Werte ordnen die Vff. ihre gemessenen Linien neu ein u. berechnen durch Extrapolation die Rotationskonstanten $B' = 1{,}430$, $B'' = 1{,}463\ cm^{-1}$, u. hieraus die Trägheitsmomente $I' = 19{,}7 \cdot 10^{-40}$ g·cm, $I'' = 18{,}93 \cdot 10^{-40}$ g·qcm. (Z. Physik **93**. 428. 19/1. 1935. Bonn.) Zeise.

I. G. Popescu, *Absorptionsspektren von Lackmus- und Rotkrautfarbstoffen im sichtbaren Spektralgebiet.* Es werden die Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet von Lackmus- u. Rotkrautfarbstoffen in sauren, neutralen u. alkal. wss. Lsgg., sowie in alkoh. u. äth. Lsgg. aufgenommen, aus den gewonnenen Ergebnissen aber keinerlei Schlüsse gezogen. (Bul. Soc. rom. Fizica **36**. Nr. 62. 1—10. 1934. Bukarest. [Orig.: franz.]) Vossen.

Victor Henri, *Die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone, verglichen mit dem Kohlenoxyd.* Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton u. Acetylchlorid werden im mittleren 3300—2700 Å) u. fernen UV (2100 bis 1700 Å) bei verschiedenen Tempp. (20—300°) untersucht. Für den Grundzustand dieser Moll. ergibt sich eine mittlere Schwingungszahl von 1720—1760 cm^{-1} u. für den angeregten Zustand von 1180—1175 cm^{-1}. Diese Werte sind mit denen im Einklang, die Herzberg, Franz u. Gradstein (C. **1933**. I. 1584) aus dem Fluorescenzspektrum von Formaldehyddampf gefunden haben. Eine Analyse dieser Frequenz, die sich in allen Verbb. mit der Gruppe CO findet, zeigt, daß sie der Valenzschwingung dieser

Gruppe entspricht. Mit der Schwingungszahl des n. Mol. CO, für die verschiedene Autoren Werte zwischen 2155 u. 2169 Å gefunden haben, besteht kein Zusammenhang. Dagegen ist die Schwingungszahl des ersten Anregungszustandes $a(^3\Pi)$ von CO, der den CAMERON-Banden entspricht (1739,3 cm^{-1}), gleich der Schwingungszahl des Carbonyls im Grundzustand der Aldehyde u. Ketone. Ferner ist die Schwingungszahl des zweiten Anregungszustandes $a'(^3\Sigma)$ von CO, der den HOPFIELD-BIRGE-Banden entspricht (1182 cm^{-1}), gleich der Schwingungszahl der angeregten Aldehyde u. Ketone. Man kann also durch eine Betrachtung des Schwingungsspektrums den elektron. Zustand analysieren, in dem sich ein Radikal in einem Mol. befindet. Hiermit ergibt sich eine allgemeine Methode, die auf zahlreiche Radikale anwendbar ist, z. B. auf Moll., die die Gruppen NO, CN, SO, NH, CH, OH usw. enthalten. Für alle diese Radikale sind die Emissions- u. Absorptionsspektren im freien u. gebundenen Zustand bekannt. — Bei der Spaltung eines Aldehyds oder Ketons muß das freiwerdende CO in den Grundzustand $^1\Sigma$ zurücktreten. Jene Ergebnisse machen es verständlich, warum man für die Aldehyde u. Ketone stets ein hohes elektr. Moment (im Mittel $2{,}70 \cdot 10^{-18}$) findet, während das CO kein oder nur ein sehr kleines elektr. Moment besitzt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 849—51. 29/10. 1934.) ZEISE.

W. D. Kumler, *Der Einfluß der Wasserstoffbindung auf Dielektrizitätskonstante und Siedepunkt organischer Flüssigkeiten.* Die *DE. von Fll.* ist eine Funktion der Zahl der Moleküle pro ccm, des Dipolmoments μ, der Elektronen- u. Atompolarisation, der Temp. u. der Wechselwrkg. der Moleküle. Wenn alle diese Faktoren mit Ausnahme von einem für eine Anzahl von Fll. gleich gemacht werden, sollte die eine Variable gegen die DE. aufgetragen eine einfache Kurve ergeben. Die Faktoren werden auf folgende Weise konstant gemacht: Temp. für alle Fll. gleich, die Elektronenpolarisation wird dadurch eliminiert, daß jeweils $(\varepsilon - n^2)$ gebildet wird, die Atompolarisation wird vernachlässigt, die gleiche Zahl von Molekülen pro ccm wird durch Multiplikation von $(\varepsilon - n^2)$ mit $M\, d_0/d\, M_0$ erreicht. M_0 u. d_0 sind Mol.-Gewicht bzw. D. einer Bezugssubstanz, als solche wurde Aceton bei 20° gewählt. Auf diese Weise werden alle Faktoren mit Ausnahme von μ u. der Wechselwrkg. der Moleküle ausgeschaltet. Ist letztere physikal. Natur, also durch Dipolkräfte bedingt, so sollte man erwarten, daß $\sqrt{(\varepsilon - n^2)_{korr.}}$ eine einfache Funktion der Dipolmomente der freien Moleküle ist. Besteht sie jedoch in der Bldg. neuer Bindungen, so müssen erhebliche Abweichungen auftreten. $\sqrt{(\varepsilon - n^2)_{korr.}}$ wird für 36 Fll., bei denen von vornherein eine chem. Bindung zwischen den einzelnen Molekülen nicht zu erwarten war (Bzl., Ä., Chlf., Aceton, Acetonitril usw.), gegen μ aufgetragen, die Werte fallen nahezu auf eine Gerade, die durch den Ursprung geht. Dagegen liegen die Werte für 14 Fll. (Alkohole, Carbonsäuren u. deren Amide, Glykol, HF u. HCN), deren Moleküle *koordinative H-Bindungen* (vgl. LATIMER u. RODEBUSH, C. **1920**. III. 903) eingehen können, fast ausnahmslos weit ab von dieser Geraden u. gehorchen keiner einfachen Beziehung. Für die Ausbildung einer derartigen H-Bindung sind 3 Voraussetzungen notwendig: 1. Das Atom, das das H-Atom koordinativ bindet, muß ein einsames Elektronenpaar besitzen, 2. das H-Atom muß von dem Atom, an das es schon ursprünglich gebunden ist, leicht als Ion abdissoziieren können, 3. die zwei Atome, die das H-Atom verknüpft, müssen klein sein. Die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten werden für die Moleküle der einzelnen Fll. diskutiert. — Der *Kp.* einer Fl. wird bestimmt durch Mol.-Gewicht, Art der Atome, Dipolmoment u. Bldg. von Bindungen. Trägt man die Kpp. von 6 Fll., die nur C, H u. O enthalten u. deren Mol.-Gewichte annähernd gleich sind (Methyläthyläther, Methylformiat, Propionaldehyd, Aceton, Propylalkohol u. Essigsäure) gegen μ auf, so liegen die Kpp. der ersten 4 auf einer Geraden, die beiden letzteren, deren Moleküle H-Bindungen eingehen können, weichen davon ab. Genau dieselben Verhältnisse zeigen disubstituierte Carbonsäureamide einerseits u. unsubstituierte bzw. monosubstituierte andererseits. Die Abweichung im Kp. beträgt in beiden Reihen im Durchschnitt +76°. Dementsprechend findet Vf. auch bei Acetamid u. Monoäthylacetamid, nicht dagegen bei Diäthylacetamid in Bzl. mit wachsender Konz. steigende Mol.-Gewichte. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 600—605. April 1935. Berkeley [Calif.], Chem. Lab. der Univ.) THEILACKER.

Hugo Fricke und **Edwin J. Hart**, *Die Umwandlung von Ameisensäure durch Bestrahlung seiner wässerigen Lösungen mit Röntgenstrahlen.* In Fortsetzung der früheren Arbeiten (C. **1935**. I. 1981) über die Aktivierung von W.-Moll. durch Röntgenstrahlen wurden die chem. Veränderungen bei Bestrahlung verd. Lsgg. von *Ameisensäure* unter-

sucht (gasanalyt. Best. von CO_2 u. H_2). Bei Konzz. unterhalb 1 Millimol/1000 ccm sind die entwickelten Mengen CO_2 u. H_2 unabhängig von der Konz. der Ameisensäure. In einer Kurve wird jedoch gezeigt, daß eine Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonz. besteht: Unterhalb $p_H = 3{,}0$ entstehen gleiche Raumteile H_2 u. CO_2, entsprechend der Gleichung $HCOOH = CO_2 + H_2$. Mit steigenden p_H-Werten sinkt die entwickelte CO_2-Menge auf Null u. die H_2-Menge auf die Hälfte des Anfangswertes, was darauf schließen läßt, daß die Rk. bei großen p_H-Werten in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft: $2\,HCOOH = (COOH)_2 + H_2$. — Bei Konzz. der Ameisensäure von 1—200 Millimol/1000 ccm nimmt die CO_2-Menge zu, während der H_2-Geh. konstant bleibt. Diese vermehrte Bldg. von CO_2 scheint mit dem Einsetzen einer Kettenrk. zusammenzuhängen. (J. chem. Physics **2**. 824. Nov. 1934. Cold Spring Harbour, Long Island, New York, Walter B. James Lab. for Biophysics.) Skaliks.

M. Horio und **S. Yamashita**, *Zur Kenntnis des inneren Lichtfilters. Die Wirkung der Azofarbstoffe auf die Photolyse der Diazoverbindungen.* In wss. Lsgg., die Krystallscharlach 6 RA extra bzw. Orange II enthielten, wurde die Photolyse des *p-Diazodiphenylaminsulfats* u. der *1,2,4-Diazonaphtholsulfosäure* spektrophotometr. gemessen, wobei die zugesetzten Azofarbstoffe als innere Lichtfilter dienten. Die durch die Liniengruppen 4360 u. 4050 Å ausgelösten Photolysengeschwindigkeiten u. Mengen abgespaltenen N_2 stimmten mit den aus der Luther-Weigert-Langendijkschen Verteilungsformel errechneten Werten überein. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **33**. 273—80. April 1935. Kyoto, Chem.-techn. Inst. d. Univ.) Vossen.

Charles Dufraisse und **Marius Badoche**, *Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften der Lösungsmittel und den photochemischen Konstanten des Tetraphenylrubens. Besonderer Einfluß der chemischen Natur der verschiedenen Lösungsmittel.* (Vgl. C. **1935**. I. 3267.) Der Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeiten des *Tetraphenylrubens* in verschiedenen Lösungsmm. beim Bestrahlen mit weißem Licht lehrt, daß in einigen Lösungsmm. die Oxydationsgeschwindigkeit in dem Maße wächst, als sich das Maximum des Spektrums des in ihnen gel. *Tetraphenylrubens* mehr nach dem Rot verschiebt; in einigen anderen Lösungsmm. scheint dagegen eine mehr oder weniger starke chem. Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit aufzutreten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1103—05. 25/3. 1935.) Vossen.

F. Patat und **H. Sachsse**, *Der thermische Zerfall von Acetaldehyd und Propionaldehyd.* Die Frage, ob die Aldehyde beim Primärprozeß des therm. Zerfalls Radikale u. Rk.-Ketten bilden oder in einem Schritt gesätt. Moll. liefern, kann durch Messungen der stationären H-Atomkonz. während des Zerfalls geklärt werden, da nur bei einem Kettenmechanismus H-Atome auftreten können. Vff. führen solche Messungen durch Best. der para-H_2-Umwandlung mit Acetaldehyd (29 mm) mit H_2-Zusatz (596 mm) bei 804° absol. durch. Die geringe Umwandlung, die sowohl bei Ggw. des Aldehyds, als auch bei einem Blindvers. ohne Aldehyd beobachtet wird, ist der katalysierenden Wrkg. der Wand zuzuschreiben. Wenn die Genauigkeit der para-H_2-Messung auf 2% geschätzt wird, dann muß nach diesen Verss. die durch das CH_3CHO bedingte H-Atomkonz. kleiner als $4 \cdot 10^{-13}$ Mol/Liter sein. Um diese Ergebnisse mit der Radikalkettentheorie von Rice u. Herzfeld (C. **1934**. II. 587) in Einklang zu bringen, hätte man für die Rk. $CH_3 + H_2 = CH_4 + H$ eine Aktivierungswärme von wenigstens 29 000 cal anzunehmen. Dieser Wert ist aber unter allen Umständen zu hoch. Ähnliches haben die Vff. für Propionaldehyd gefunden. Vff. halten es daher für unwahrscheinlich, daß der therm. Zerfall dieser beiden Aldehyde nach jener Kettentheorie verläuft. (Naturwiss. **23**. 247 bis 248. 12/4. 1935. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) Zeise.

James Small, *Die thermischen Eigenschaften von Benzol-Luft- und Methylalkohol-Luftgemischen.* In Fortsetzung der C. **1934**. I. 2905 referierten Arbeit werden die therm. Eigg. von Bzl. u. Methylalkohol zusammengestellt u. Diagramme (Wärmeinhalt/Konz./Temp.) für Bzl.-Luft- u. Methylalkohol-Luftgemische nach der bereits beschriebenen Methode konstruiert. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **18**. 554—60. Okt. 1934. The James Watt Eng. Lab., The Univ. of Glasgow.) Reusch.

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

M. V. Dover und **C. J. Helmers**, *Synthese von Tetratriakontadien.* Tetratriakontadien wurde nach Peters (Z. Elektrochem. **18** [1912]. 714) durch Elektrolyse von Kaliumoleat in Alkohol bei 50—60° gewonnen u. durch Extraktion mit Alkali, Alkohol u. Trocknen mit Na gereinigt (I). Eine Reinigung durch Dest. führte nicht zum Ziel, da die Dest. bei 95° beginnt. Die Temp. steigt aber dann auf 120° u. weiter langsam, so

daß bei 170° 28% Destillat (II) erhalten wurden. Es blieb ein rotbrauner Rückstand im Kolben (III). Von den 3 Präparaten wurde Jodzahl, Farbe (I hellgelb), F. (I 20,5 bis 21°, II 3,5° (Trübung), III 21—22° (Trübung)], Mol-Gew. [I 444 (teoret. 474), II 278, III 612], D. (I 22° 0,8412), Viscosität, Oberflächenspannung, Reibungskoeff., Brechungsindex u. DE. bestimmt. (Ind. Engng. Chem. **27**. 455—58. April 1935. University of Missouri Columbia, Mo.) J. Schmidt.

G. Bryant Bachman, *Reaktion von Äthylenoxyd mit acetylenischen Grignardreagenzien.* Zu den Mitt. von Faucounau (C. **1934**. II. 3741) u. Danehy, Vogt u. Nieuwland (C. **1935**. I. 2666) bemerkt Vf., daß dieser Rk.-Typus zuerst von Iotsitch (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **39** [1907]. 652; Bull. Soc. chim. France [4] **6** [1909]. 98)beschrieben worden ist [Darst. von Pentin-(3)-ol-(1)]. Auch Vf. hat die Rk. vor einigen Jahren untersucht u. *Nonin-(3)-ol-(1)*, Kp.$_{19}$ 130—130,5°, mit 52% Ausbeute erhalten. *Phenylcarbamat*, $C_{16}H_{21}O_2N$, F. 64,5°. Mit PBr_3 in Bzl.: *1-Bromnonin-(3)*, $C_9H_{15}Br$, Kp.$_9$ 95°. Dieses entstand nicht, als Heptinyl-MgBr in äth. Lsg. mit *p-Toluolsulfonsäure-β-bromäthylester*, $C_9H_{11}O_3BrS$, Kp.$_5$ 203°, äußerst bitter schmeckend, zusammengebracht wurde. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 382—83. Febr. 1935. Columbus [Ohio], Univ.) Lb.

H. J. Backer und **C. C. Bolt**, *Halogenalkanarsonsäuren.* Gough u. King (C. **1928**. II. 2561) haben die Synthese der 2-Chloräthan- u. 3-Chlorpropan-1-arsonsäure beschrieben. Nach demselben Verf. haben Vff. *2-Chlorpropan-, 3-Chlorbutan-, 3-Chlorpentan-* u. *3-Chlorhexan-1-arsonsäure* dargestellt u. die 3 letzteren opt. gespalten. Diese Säuren können mit Methylrot einbas. scharf titriert werden; die 2. Säurefunktion ist zu schwach.

Versuche. Die Synthese der *2-Chlorpropan-1-arsonsäure* durchläuft folgende Stufen:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2 \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot AsCl_2 \rightarrow CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot AsCl_2 \rightarrow CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2.$$

[2-Chlorpropyl]-dichlorarsin. 47 g 1-Chlorpropanol-(2) (Bancroft, J. Amer. chem. Soc. **41** [1919]. 427), 50 g As_2O_3 u. 75 g NaOH in 150 ccm W. 6 Stdn. bei 0° gerührt, mit W. verd., mit HCl angesäuert, im Vakuum eingeengt, von As_2O_3 u. NaCl filtriert, verdampft u. mit A. ausgezogen. Sirupösen A.-Rückstand (2-Oxypropan-1-arsonsäure) in 100 ccm HCl + 0,5 g KJ gel., bei 40° ca. 2 Stdn. SO_2 eingeleitet, nach 2 Tagen das ölige [2-Oxypropyl]-dichlorarsin mit CCl_4 isoliert, 20 ccm PAe. u. 15 ccm $SOCl_2$ zugegeben, 2 Stdn. gekocht u. dest. Kp.$_{14}$ 80—84°. Ausbeute nur 7 g. — *2-Chlorpropan-1-arsonsäure*, $C_3H_8O_3ClAs$. Aus vorigem in W. mit H_2O_2-Überschuß unter W.-Kühlung; Lsg. im Vakuum verdampft, dies nach Zusatz von W. wiederholt. Aus W. Blättchen, F. 164,5—165°. Ausbeute fast quantitativ. — *[3-Chlorbutyl]-dichlorarsin.* Ebenso vom 1-Chlorbutanol-(3) aus (dieses vgl. Fourneau, Bull. Soc. chim. France [4] **25** [1919]. 364). Kp.$_{14}$ 120—125°. — *3-Chlorbutan-1-arsonsäure*, $C_4H_{10}O_3ClAs = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2$. Aus vorigem wie oben. Aus W. Krystalle, F. 167—167,5°. — *1-Chlorpentanol-(3)*. Nach Fourneau (l. c.). Kp.$_{10}$ 70—71°, D.$^{25}_4$ 1,035, n_D^{25} = 1,466. — *3-Chlorpentan-1-arsonsäure*, $C_5H_{12}O_3ClAs = C_2H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2$. Aus vorigem wie oben. Aus W. Blättchen, F. 159—159,5°. — *1-Chlorhexanol-(3)*. Nach Fourneau. Kp.$_6$ 77—78°, D.$^{25}_4$ 1,003, n_D^{25} = 1,446. — *3-Chlorhexan-1-arsonsäure*, $C_6H_{14}O_3ClAs = C_3H_7\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2$. Aus vorigem. Aus W. Blättchen, F. 144,5—145°. — Opt. Spaltung dieser Säuren mittels der Chininsalze, welche aus W. leicht krystallisieren. Die Salze der l-Säuren sind schwerer l. als die der d-Säuren. Zerlegung der Salze mit Baryt, Extraktion des Chinins mit Chlf. — *3-Chlorbutan-1-arsonsäure. Chininsalz*, $C_4H_{10}O_3ClAs$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, 2 H_2O, Nadelrosetten. Ba-Salz, $[M]_D$ = —21,4°. Säure, $[M]_D$ = —28°. — *3-Chlorpentan-1-arsonsäure. Chininsalz*, $C_5H_{12}O_3ClAs$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, 2 H_2O, Nadelrosetten. Ba-Salz, $[M]_D$ = —5,7°. Säure, $[M]_D$ = —12,4°. — *3-Chlorhexan-1-arsonsäure. Chininsalz*, $C_6H_{14}O_3ClAs$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, 2 H_2O, Nadelrosetten. Ba-Salz, $[M]_D$ = —4,3°. Säure, $[M]_D$ = —6,8°. — Drehwerte für andere Wellenlängen im Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 68—72. 15/1. 1935. Groningen, Univ.) Lindenbaum.

John B. Ekeley und **Wayne W. Johnson**, *Die Indiumsalze einiger Carbonsäuren.* Vff. beschreiben die Darst. *bas. Indiumsalze* der allgemeinen Formel $(R\cdot COO)_2InOH$ aus Indiumhydroxyd u. *Propionsäure, n-Buttersäure, Trichloressigsäure, Benzoesäure* bzw. *o-, m-* u. *p-Toluylsäure.* Propionat u. n-Butyrat wurden durch Lösen des Hydroxyds in geringem Säureüberschuß, Einengen auf dem W.-Bad bis zur Fällung u. Kochen bzw. Waschen der Salze, die weiße Pulver darstellen, mit A. bzw. Ä. gewonnen, das

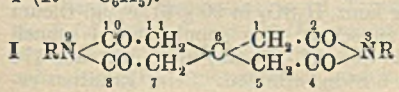
Trichloracetat wegen seiner Löslichkeit in W., A. u. Ä. durch Trocknen des erhaltenen Prod. bei 110°. Das Benzoat wurde durch Fällung einer sauren Indiumsulfatlsg. mit Na-Benzoatlsg. u. Waschen des Nd. mit A. u. Ä. erhalten. Die Toluate wurden aus Hydroxyd u. Säure im Schmelzfluß dargestellt; die erkaltete Schmelze wurde mit W. ausgezogen u. die zurückbleibenden Salze mit A. u. Ä. gewaschen. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 773—74. April 1935. Boulder, Colorado, University of Colorado.) Schicke.

Taichi Harada, *Organische, Eisen und Calcium enthaltende Salze.* 1 Mol Ferricitrat reagiert mit 1 Mol Calciumlactat in wss. Lsg. anscheinend nach der Gleichung $Fe(C_6H_5O_7) + Ca(C_3H_5O_3)_2 + H_2O = Fe(C_6H_5O_7)Ca(OH)C_3H_5O_3 + C_3H_6O_3$ unter Bldg. einer salzartigen *Verb.* der Formel $C_9H_{11}O_{11}CaFe$, die, verglichen mit den Komponenten, sehr leicht in W. l. ist. Die in 95%ig. A. gereinigte, bei 100° getrocknete Substanz enthält gewöhnlich 8—9% H_2O, wahrscheinlich als Hydrat; sie bildet eine glänzende grünliche M., die weder einen definierten F. noch Zers.-Punkt hat. Über 150° beginnt die Zers. langsam. Die wss. Lsg. ist schwach sauer. Beim Erhitzen über 100° in trockener Luft scheint eine *Lacton*form, $C_9H_9O_{10}CaFe$, zu entstehen. Über die Struktur der Verb. u. ihre evtl. physiol. Bedeutung soll später berichtet werden. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 82—83. Febr. 1935. Yokohama, Kanagawa [Orig.: engl.]) Pang.

H. J. Backer, *Radiale Ester der Methantetraessigsäure.* Vf. hat zahlreiche *Ester* der von Ingold u. Nickolls (C. **1923**. I. 896) synthetisierten *Methantetraessigsäure* mittels des *Tetrachlorids* derselben dargestellt. Diese Ester, $C(CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot R)_4$, sind nur teilweise als „gefüllte Moll." (C. **1933**. I. 3051) anzusehen. Sie sind symm., aber die Gruppen R sind durch 3 andere Atome vom Zentralatom getrennt. Die Ester sind daher nicht flüchtig, aber ihre symm. Struktur offenbart sich in der krystallinen Phase: leichte Krystallisation, hoher F. Die Säure selbst bildet tetragonale Oktaeder (Knaggs, C. **1923**. I. 898).

Versuche. *Methantetraacetylchlorid*, $C_9H_8O_4Cl_4$. 1 Mol. Säure mit 6 Moll. PCl_5 2 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, durch Glaswolle filtriert, im Vakuum fraktioniert. Kp.$_{14}$ 105—107°, gelbes Öl. Reinigung durch Behandeln mit Kohle in k. Bzl. u. Verdampfen im Vakuum. Langsam Krystalle, F. gegen 45°. — *Methylester*, $C_{13}H_{20}O_8$. Voriges in Bzl. mit CH_3OH 1/4 Stde. gekocht, dann fraktioniert. Kp.$_{12}$ 192—195°, weiße Krystalle, F. 23°, mit W.-Dampf nicht flüchtig, unl. in W., swl. in PAe., sonst ll. — *Äthyl-* u. *Propylester*. Analog. Fl., Kp.$_{20}$ 211° u. Kp.$_5$ 212—213°. Der tert.-Butylester wurde nicht erhalten, da der Alkohol zu Isobutylen dehydratisiert wurde. — *Cyclohexylester*, $C_{33}H_{52}O_8$. Mit Cyclohexanol in sd. Toluol (3 Stdn.). Aus A. Nädelchen, F. 73,5°. — *Menthylester*, $C_{49}H_{84}O_8$. Ebenso mit Menthol. Aus A. weiße Nädelchen, F. 82—83°. — *Phenylester*, $C_{33}H_{28}O_8$. In sd. Bzl. Aus A. weiße Blättchen, F. 116,5°, durch wss. Laugen oder Säuren nicht, durch alkoh. KOH langsam verseifbar. — *p-Nitrophenylester*, $C_{33}H_{24}O_{16}N_4$. Vorigen in 10 Teilen absol. HNO_3 bei —15° gel., in Eiswasser gegossen. Gegen 50° erweichend, gegen 100° geschm. Verseifung mit alkoh. KOH gab p-Nitrophenol. — *p-Tolylester*, $C_{37}H_{36}O_8$. Mit p-Kresol in sd. Toluol (8 Stdn.). Aus A., F. 127°. — *p-tert.-Butylphenylester*, $C_{49}H_{60}O_8$. Mit p-tert.-Butylphenol (F. 100°) in sd. Bzl. Aus A. Blättchen, F. 166,5°. — *2,6-Dinitro-4-tert.-butylphenylester*, $C_{49}H_{52}O_{24}N_8$. Mit dem Na-Phenolat in sd. Bzl.-Toluol (1 : 1), Filtrat im Vakuum verdampft. Aus Bzl. + absol. A. krystallin, schwach gelblich, gegen 130° erweichend, F. gegen 250° (Zers.). — *2,6-Dibrom-4-tert.-butylphenylester*, $C_{49}H_{52}O_8Br_8$. Analog; in W. gegossen, mit Bzl. extrahiert. Aus Bzl.-absol. A. weiß, krystallin, F. 222—224°. — *p-tert.-Amylphenylester*, $C_{53}H_{68}O_8$. Mit dem Phenol in sd. Bzl. Aus A. weiß, krystallin, F. 122—122,5°. — *o-Methoxyphenylester*, $C_{37}H_{36}O_{12}$. Mit Guajacol in sd. Toluol. Aus A., F. 121°. — *α-Naphthylester*, $C_{49}H_{36}O_8$. In sd. Toluol. Aus Bzl.-A. hellgelbe Nadeln, F. 148°. — *β-Naphthylester*, $C_{49}H_{36}O_8$, aus Toluol-A. gelbliche Nädelchen mit anscheinend 1 Mol. Toluol, welches bei 110° entweicht, dann F. 171,5°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 62—67. 15/1. 1935.) Lindenbaum.

H. J. Backer, *Radiale Amide und spirocyclische Imide der Methantetraessigsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Amide wurden durch Umsetzen des Tetrachlorids mit den betreffenden Aminen dargestellt; sie schm. ziemlich hoch. Durch Erhitzen des NH_4-Salzes entsteht das spirocycl. Diimid I (R = H) u. durch Erhitzen des Tetraanilids I (R = C_6H_5).



Versuche. *Methylamid*, $C_{13}H_{24}O_4N_4$. Absol. äth. Lsg. von 1 Mol. Chlorid bei —15° langsam in gleiche Lsg. von 8 Moll. $CH_3 \cdot NH_2$ eintragen, Filtrat verdampfen. Aus Methyl-

sek.-butyläther, F. 209—209,5°. — *Methylnitrosamid*, $C_{13}H_{20}O_8N_8$. In Ä.-Chlf. mit N_2O_3. Explosive Zers. 146,5°. — *tert.-Butylamid*, $C_{25}H_{48}O_4N_4$. Ebenso. Aus absol. A. Nadeln, F. 229,5°. — *Dimethylamid*, $C_{17}H_{32}O_4N_4$. Bei —20°. Aus A. + Methylsek.-butyläther, F. 187,5°. — *Piperidid*, $C_{29}H_{48}O_4N_4$, aus Bzl. + PAe., F. 168°. Gibt mit absol. HNO_3 bei —10° ein öliges Nitramin. — *Anilid*, $C_{33}H_{32}O_4N_4$. In Toluol 1 Stde. kochen, in verd. HCl gießen, Chlf. bis zur Lsg. zugeben usw. Aus Bzl.-absol. A., F. 271°. — *p-Nitroanilid*, $C_{33}H_{28}O_{12}N_8$. In Bzl. 3 Stdn. kochen, Nd. absaugen, mit h. verd. HCl, W., A. u. Ä. waschen. Gelblich, Zers. >300°, meist unl. — *p-Nitrophenylnitramid*, $C_{33}H_{24}O_{20}N_{12}$. Vorvoriges oder voriges in absol. HNO_3 bei 15° langsam eintragen, Lsg. auf Eis gießen. Weiß, gegen 230° erweichend u. dunkelnd, F. gegen 280° (Zers.), meist unl. — *p-Toluidid*, $C_{37}H_{40}O_4N_4$. Analog dem Anilid; mit h. A. waschen. Aus Bzl.-A. Krystalle mit wahrscheinlich 1 Mol. Bzl., welches bei 115° entweicht, dann F. 260°. — *α-Naphthylamid*, $C_{49}H_{40}O_4N_4$. In Toluol 2 Stdn. kochen, Filtrat im Vakuum verdampfen, mit h. verd. HCl ausziehen. Aus Chlf. + A. krystallin, F. 283—284°. — *Methylanilid*, $C_{37}H_{40}O_4N_4$, aus Bzl.-A., F. 237°. — *Methyl-p (?)-nitroanilid*, $C_{37}H_{36}O_{12}N_8$. Aus vorigem mit absol. HNO_3. Bei 115—125° erweichend, Zers. 137°. — *Diphenylamid*, $C_{57}H_{48}O_4N_4$. In sd. Bzl. Aus Chlf.-Ä. weiß, krystallin, F. 219—219,5°. — *Di-[dinitrophenyl]-amid*, $C_{57}H_{32}O_{36}N_{20}$. Voriges in absol. HNO_3 lösen u. 1/4 Stde. auf 90° erwärmen. F. gegen 175° (Hauptteil), Zers. 200°. — *Spirocycl. Diimid = 3,9-Diaza-6-spiroundecantetron-(2,4,8,10)* oder *Spirodiglutarimid* (I, R = H), $C_9H_{10}O_4N_2$. Säure in wss. NH_4OH lösen, verdampfen, Rückstand in einen in Bad von 210° getauchten Kolben einführen u. evakuieren, nach 1 Stde. Prod. verreiben, unveränderte Säure mit NH_4OH ausziehen u. dem Verf. von neuem unterwerfen. Reinigung durch Lösen in absol. HNO_3 u. Gießen in Eis. Gegen 340° Färbung, kein F., aus viel W. umkrystallisierbar, sonst unl., l. in Laugen, durch Säuren fällbar. Aus alkal. Lsg. mit $AgNO_3$ das *Ag-Salz*, $C_9H_8O_4N_2Ag_2$, weiß, amorph, unl. in W., l. in NH_4OH. — *Spirocycl. Diphenylimid = 3,9-Diphenyl-3,9-diaza-6-spiroundecantetron-(2,4,8,10)* oder *Spirodiglutarphenylimid* (I, R = C_6H_5), $C_{21}H_{18}O_4N_2$. Obiges Anilid unter 12 mm 2 Stdn. auf 300—310° erhitzen (Sublimat von Nadeln), mit Chlf. waschen. Graues Pulver, F. 330°, ganz unl. — *Spirocycl. Di-[p (?)-nitrophenyl]-imid*, $C_{21}H_{16}O_8N_4$. Voriges in absol. HNO_3 bei —15° lösen, auf Raumtemp. kommen lassen, auf Eis gießen. Weißes, unl. Pulver, Zers. ab 150°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 194—99. 15/2. 1935. Groningen, Univ.) Lindenbaum.

Victor Harlay, *Über einige Silberverbindungen des Thiosemicarbazids und der Thiosemicarbazone.* Nach Neuberg u. Neimann (Ber. dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 2049) bilden die Thiosemicarbazone Ag-Derivv. von der allgemeinen Formel RR'C : N·N : C(SAg)·NH_2, welche amorph u. lichtempfindlich sind. Vf. hat nun gefunden, daß Thiosemicarbazid u. die Thiosemicarbazone mit Ag-Salzen krystallisierte, wohl definierte u. nach Trocknen lichtbeständige Verbb. liefern. — *Thiosemicarbazid* gibt mit $AgNO_3$ 2 Verbb.: 1. Verb. $[NH_2 \cdot N : C(SAg) \cdot NH_2]HNO_3$; daraus mit NaCl das entsprechende *Hydrochlorid*, aus W., in dem es schwerer l. ist, lange, seidige Nadeln. 2. Verb. $[NH_2 \cdot N : C(SH) \cdot NH_2]_3$, $2\ AgNO_3$. Beide sind unl. in verd. HNO_3; die erstere kann zur Best. des Thiosemicarbazids verwendet werden. — *Acetonthiosemicarbazon* liefert in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$-Überschuß einen amorphen, lichtempfindlichen Komplex von der Formel $(CH_3)_2C : N \cdot N : C(SAg) \cdot NH_2$ (vgl. oben). Außerdem kann man 2 krystallisierte, beständige Verbb. erhalten, nämlich $[(CH_3)_2C : N \cdot N : C(SH) \cdot NH_2]_2$, $AgNO_3$ u. $[(CH_3)_2C : N \cdot N : C(SH) \cdot NH_2]_3$, $2\ AgNO_3$. — *Benzaldehydthiosemicarbazon* gibt analog die Verbb. $[C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : C(SH) \cdot NH_2]_2$, $AgNO_3$ (I) u. $[C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : C(SH) \cdot NH_2]_3$, $2\ AgNO_3$ (II). Außerdem erhält man leicht eine gut krystallisierte, sehr beständige, aus der Vereinigung von I u. II hervorgehende Verb. Diese bildet sich z. B., wenn man Verb. I mit ihrer Mutterlauge stehen läßt. — Quantitative Best. des Ag volumetr. mit NH_4-Rhodanid; der HNO_3 gasometr. nach Schloesing; des Thiosemicarbazids durch Fällen mit einer bekannten Menge $AgNO_3$ u. Zurücktitrieren mit Rhodanid. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1220—21. 1/4. 1935.) Lb.

J. F. Durand und **M. Mancet**, *Über die Darstellung des Hexajodbenzols.* Nach Rupp (1896) wird *Hexajodbenzol* durch Jodieren von Benzoesäure in Oleum dargestellt. Wie vor einigen Jahren (C. **1931**. I. 1438) gezeigt, wird die Benzoesäure besser durch Bzl. ersetzt. Die Ausbeute hängt aber sehr von der Konz. des Oleums ab. Folgendes Verf. hat sich bewährt: Lsg. von 6,3 g Bzl. in 9 g konz. H_2SO_4 in 90 g 61,5%ig. Oleum einführen, schwach erwärmen, um das Oleum zu schm., 60 g gepulvertes J schnell eintragen, am Steigrohr im Sandbad (Sand etwas über Fl.-Niveau) in 45 Min. auf 170 bis 180° (Badtemp.) u. hierbei (niemals höher!) 6 Stdn. erhitzen. Beim Erkalten er-

starrt die M. krystallin, u. das sublimierte J kann leicht herausgenommen werden. 200 ccm W. zugeben, Krystalle absaugen, mit 10%ig. NaOH $^1/_4$ Stde. erwärmen, nach Erkalten absaugen u. gründlich waschen. Das Prod. ist rein u. zeigt F. 350°. Ein Vers. gab 32 g C_6J_6 u. 24 g zurückgewonnenes J; also Ausbeute (auf J) 81,2%. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 665—66. April 1935.) Lindenbaum.

Gérard Desseigne, *Kondensation des Isopropylalkohols mit Toluol und seinen Nitroderivaten.* Kurzes Ref. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. **1935**. I. 3783. Nachzutragen ist: In Gemisch von 1200 g 78%ig. H_2SO_4 u. 368 g Toluol bei 70° in 1 Stde. 60 g Isopropylalkohol eingerührt, noch 3 Stdn. auf 70° u. 1 Stde. auf 100° erwärmt, mit 300 ccm W. verd. u. mit Dampf dest., dabei die Temp. der Fl. auf 160° gehalten (ca. 5 Stdn.), organ. Schicht mit K_2CO_3 getrocknet u. mit Kolonne fraktioniert. Erhalten: 1. 82% *Cymol* (Gemisch von o- u. p-), Kp.$_{754}$ 175—176°, D.$^{20}_4$ 0,8662, n_D^{20} = 1,4977; 2. 14% *2,4-Diisopropyltoluol*, Kp.$_{770}$ 225°, D.$^{20}_4$ 0,8664, n_D^{20} = 1,499; 3. wenig *2,4,6-Triisopropyltoluol*, Kp.$_{757}$ 252—253°, D.$^{20}_4$ 0,8695, n_D^{20} = 1,4995. Bei Verwendung von 95%ig. H_2SO_4 wurden 38% Cymol u. 47% Diisopropyltoluol erhalten. — Für *4-Amino-2,6-diisopropyltoluol* wird jetzt D.$^{20}_4$ 0,942 angegeben. — Die Substitutionsregel scheint hier dieselbe zu sein wie bei der Sulfonierung. Ist nur ein Alkyl vorhanden, so erfolgt Substitution in o u. p. Sind aber eine elektronegative Gruppe u. ein Alkyl gleichzeitig anwesend, so überwiegt der Einfluß der ersteren; es erfolgt Substitution in m zur elektronegativen Gruppe u. in p zum Alkyl oder in o, wenn p besetzt ist. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 617—23. April 1935. Lab. Central des Poudres.) Lindenbaum.

M. C. Geerling, *Untersuchungen über die Nitrierung der Monobromtoluole.* II. *Der Einfluß von Kresol auf die Nitrierung.* (I. vgl. C. **1935**. I. 1042.) Es wurde früher gefunden, daß reines *o-Bromtoluol* mit konz. HNO_3 ein Gemisch von Mono- u. Dinitroderivv. liefert, während man in Ggw. von o-Kresol reines Monoderiv. erhält. Vf. stellte nun fest, daß sich o-Kresol durch Phenol ersetzen läßt u. daß man statt dieser Verbb. auch ihre bei Einw. von konz. HNO_3 entstehenden Dinitroderivv. (2,4-Dinitrophenol u. 3,5-Dinitro-2-oxytoluol) verwenden kann. Die Nitrierungsprodd. enthalten ca. 20% 4-Nitro- u. 37,5% 5-Nitro-2-bromtoluol; die übrigen Isomeren wurden nicht bestimmt. Die Wrkg. des Dinitrophenols u. Dinitrokresols ist vermutlich auf die Bldg. von additionellen Verbb. zurückzuführen; durch therm. Analyse konnte die Existenz einer Verb. aus o-Bromtoluol u. 3,5-Dinitro-2-oxytoluol bewiesen werden. — *3,5-Dinitro-2-oxytoluol*, F. 84—85°. F.F. von Gemischen mit o-Bromtoluol s. Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 235—38. 15/2. 1935. Amsterdam, Univ.) Og.

Henry Wenker, *Elektrolytische Reduktion von Iminoäthern.* Die aus den Nitrilen leicht erhältlichen Iminoätherhydrochloride wurden elektrolyt. an Pb-Elektroden in verd. H_2SO_4 reduziert. Auf diese Weise wurden erhalten: *Benzylamin* (Ausbeute 76%), *3- u. 4-Tolubenzylamin* (70 u. 94%), *Äthylamin* (16%), *Phenyläthylamin* (14%) u. *4-Äthoxybenzylamin* (66%; $C_9H_{13}ON$ + HCl, F. 234° aus A.; Pikrat, F. 191° aus W.). (J. Amer. chem. Soc. **57**. 772. April 1935.) Ostertag.

W. A. Lott und **W. G. Christiansen**, *Untersuchung einer neuen Reihe von Urethanen.* (Vgl. C. **1935**. I. 3666.) Die Herst. von Urethanen der allgemeinen Zus. C_6H_5—CH=C(R)—CH_2O·CO·NH_2, worin R = Alkylrest, u. ihre physiol. Prüfung werden beschrieben. — *2-Methyl-cinnamylurethan*, $C_{11}H_{13}O_2N$. Darst. aus 2-Methylzimtalkohol (erhalten durch Red. des entsprechenden Aldehyds nach Bogert u. Powell, C. **1931**. I. 3232) u. Phosgen in Bzl. durch Kondensation in Ggw. von Dimethylanilin u. anschließende Behandlung mit überschüssiger konz. wss. NH_3. Aus A. nach mehrmaligem Umkrystallisieren Krystalle, F. 132—133°. — *2-Amylcinnamylurethan*, $C_{15}H_{21}O_2N$. Darst. analog aus 2-Amylzimtalkohol. Aus A. Krystalle vom F. 77,5 bis 78°. — Gegenüber Albinoratten zeigten beide Verbb. keine hypnot. Wrkg. Da Urethane im allgemeinen im Tierkörper nicht schnell hydrolysiert werden, ist anzunehmen, daß entweder die C_6H_5—CH=C(R)-Gruppe keine hypnot. Aktivität besitzt oder die obigen Urethane nicht genügend resorbiert werden; da die entsprechenden Amide C_6H_5—CH=C(R)—$CONH_2$ gegenüber Ratten akt. sind (l. c.), scheint letztere Annahme die wahrscheinlichere. (J. Amer. pharmac. Ass. **24**. 22—24. Jan. 1935. E. R. Squibb and Sons, Brooklyn, N. Y.) Pangritz.

Stephan Secareanu und **I. Lupas**, *Neue Untersuchungen über die Schiffschen Basen des 2,4,6-Trinitro- und 2,4-Dinitrobenzaldehyds.* (Vgl. C. **1934**. II. 54. 2218.) Vff. haben einige weitere, von genannten Aldehyden abgeleitete Schiffsche Basen der l. c. beschriebenen Rk. unterworfen u. auch in diesen Fällen die entsprechenden Isomerisierungs-

prodd. (Indazolderivv.) erhalten. Es handelt sich demnach um eine Rk. von ziemlich allgemeinem Charakter. Bei den SCHIFFschen Basen des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds mit β-Naphthylamin u. m-Brom-p-toluidin verläuft die Umwandlung komplizierter, so daß ein definiertes Prod. nicht isoliert werden konnte.

Versuche. *4,6-Dinitro-3-oxy-2-[p-äthoxyphenyl]-indazol-1-oxyd*, $C_{15}H_{12}O_7N_4$. 3 g 2,4,6-Trinitrobenzyliden-p-phenetidin mit 2 g Na_2CO_3 in 60 ccm A. 2 Stdn. kochen, abkühlen, Filtrat einengen u. mit Essigsäure stark ansäuern. Aus A. gelbe Krystalle, F. 209°. Lsg. in wss. Laugen tief rot. — *Ag-Salz*, $C_{15}H_{11}O_7N_4Ag$. In h. A. mit $AgNO_3$. Hellkastanienbraun. — *4,6-Dinitro-3-äthoxy-2-[p-äthoxyphenyl]-indazol-1-oxyd*, $C_{17}H_{16}O_7N_4$. Voriges in Bzl.-wenig A. mit C_2H_5J 15 Min. kochen, nach Stehen Filtrat verdampfen, Prod. mit wenig Bzl. aufnehmen, zentrifugieren, Lsg. verdampfen. Aus A. citronengelb, F. 170°. — *4,6-Dinitro-3-oxy-2-p-tolylindazol-1-oxyd*, $C_{14}H_{10}O_6N_4$. Wie oben aus 2,4,6-Trinitrobenzyliden-p-toluidin; mit Eg. u. W. erhaltenen Nd. in h. Eg.-W. (3 : 1) lösen, Filtrat mit HCl fällen. Aus A. ziegelrot, F. 215°. — *Ag-Salz*, $C_{14}H_9O_6N_4Ag$, gelbe Nadeln. — *4,6-Dinitro-3-äthoxy-2-p-tolylindazol-1-oxyd*, $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Wie oben. Aus A. gelb, F. 150°. — *2,4-Dinitrobenzyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{11}O_4N_3$. 2,4-Dinitrobenzaldehyd u. p-Toluidin in Eg. lösen u. vermischen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 152°. — *6-Nitro-3-oxy-2-p-tolylindazol*, $C_{14}H_{11}O_3N_3$. Aus vorigem mit Na_2CO_3 wie oben (8 Stdn. kochen). Mit Eg. erhaltener Nd. (Filtrat A) bildet aus A. citronengelbe Nadeln, F. 240° (Zers.). — *O-Acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$. Mit sd. Acetanhydrid. Aus A. gelb, F. 225°. — *6-Nitro-3-oxy-2-p-tolylindazol-1-oxyd*, $C_{14}H_{11}O_4N_3$. Filtrat A verdampfen, mit Chlf. aufnehmen, Nd. abfiltrieren, in w. W. lösen, mit konz. HCl fällen. Aus A., F. 216°. — *Ag-Salz*, $C_{14}H_{10}O_4N_3Ag$, gelb. — *6-Nitro-3-äthoxy-2-p-tolylindazol-1-oxyd*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, aus A. orangene Krystalle, F. 141°. — *4,6-Dinitro-3-oxy-2-[p-dimethylaminophenyl]-indazol-1-oxyd*, $C_{15}H_{13}O_6N_5$. Konnte nur durch eine Veränderung der von SACHS u. EVERDING (Ber. dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 959) für die Darst. der SCHIFFschen Base gegebenen Vorschrift (A. statt Aceton) erhalten werden. 10 g 2,4,6-Trinitrotoluol, 8 g p-Nitrosodimethylanilin u. 4,3 g krystall. Soda in 120 ccm A. 3 Stdn. kochen, abkühlen, Nd. mit A. waschen u. bei unter 100° trocknen. Dieses Gemisch mit überschüssiger konz. HCl 24 Stdn. stehen lassen, Nd. mit HCl u. W. waschen, mit 100 ccm h. A. aufnehmen, ungel. Teil (1 g) abfiltrieren (im Filtrat 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd). Aus A., dann Eg. carminrot, krystallin, F. 217°, unl. in wss., l. in alkoh. Laugen. Bildet weder ein Ag-Salz noch ein Acetylderiv. — *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}O_6N_5Cl$. Durch Einleiten von HCl-Gas in die benzol. Suspension; mit Bzl. u. Ä. waschen. Gelb, wenig luftbeständig. Wird durch W. sofort hydrolysiert. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 69—76. Jan. 1935. Cluj [Rum.], Univ.) LINDENBAUM.

Gilbert T. Morgan und **Eric Walton**, *Neue Derivate der p-Arsanilsäure. VI. p-Arsonopimelinanilsäure und p-Arsonosuberanilsäure und verwandte Verbindungen.* (V. vgl. C. **1933**. II. 3261.) Die Pimelin- u. Korksäuremethylester-p-arsonoanilide I (n = 5 u. 6, R = CH_3) wurden durch Kondensation von Atoxyl mit Pimelin- u. Korksäuremethylesterchlorid dargestellt u. mit Aminen zu den Verbb. II umgesetzt. Die Reinigung der Verbb. II ist gegenüber den niedrigeren Homologen infolge leichterer Hydrolyse etwas erschwert. Die chemotherapeut. Unters. (vgl. Original) zeigt, daß die Verbb. II mit n = 5 u. 6 geringere trypanocide Wrkg. aufweisen als die früher untersuchten niedrigeren Homologen; die höchste Wirksamkeit ist bisher bei den Verbb. mit n = 2 u. 3 angetroffen worden (vgl. C. **1931**. II. 2003. **1932**. I. 1521).

I $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_n \cdot CO_2 \cdot R$ II $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_n \cdot CO \cdot NRR'$.

Versuche. *Pimelinsäuremonomethylester*, durch Halbverseifung des Dimethylesters. Kp.$_{18}$ 181—182°. *Pimelinsäuremethylesterchlorid*, $C_8H_{13}O_3Cl$, aus dem Monomethylester u. $SOCl_2$. Kp.$_{17}$ 135—136°. — *p-Arsonopimelinanilsäure*, $C_{13}H_{18}O_6NAs$ (I, n = 5, R = H), durch Hydrolyse des Methyl- oder Äthylesters, Nadeln aus W., l. in w. A. *Methylester*, $C_{14}H_{20}O_6NAs$ (I, n = 5, R = CH_3), aus Pimelinsäuremethylesterchlorid u. Atoxyl in verd. NaOH. Prismen aus W., ll. in A. $NaC_{14}H_{19}O_6NAs + H_2O$, Blättchen aus verd. NaOH. *Äthylester*, $C_{15}H_{22}O_6NAs$ (I, n = 5, R = C_2H_5), Prismen aus W., ll. in w. A. *Amid* $C_{13}H_{19}O_5N_2As$ (II, n = 5, R u. R' = H), aus dem Methylester u. konz. NH_3. Nadeln aus W., geht beim Trocknen plötzlich in Tafeln über, wl. in A. $NaC_{13}H_{18}O_5N_2As + 2\,H_2O$. *Methylamid*, $C_{14}H_{21}O_5N_2As$ (R = H, R' = CH_3), aus dem Äthylester u. Methylamin bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus W., wl. in A. $NaC_{14}H_{20}O_5N_2As + 2\,H_2O$, Nadeln aus verd. A. *Dimethylamid*, $C_{15}H_{23}O_5N_2As$ (R u. R' = CH_3), aus dem Methylester u. 60%ig. Dimethylamin (24 Stdn. bei 75°, dann 30 Tage bei gewöhnlicher Temp.); der Äthylester reagiert hierbei nicht. Tafeln aus W.,

wl. in h. A. $NaC_{15}H_{22}O_5N_2As + 3\,H_2O$, etwas zerfließlich. *Äthylamid*, $C_{15}H_{23}O_5N_2As$ (R = H, R′ = C_2H_5), aus dem Äthylester u. wss. Äthylamin bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus W. $NaC_{15}H_{22}O_5N_2As + 2\,H_2O$. *Propylamid*, $C_{16}H_{25}O_5N_2As$ (R = H, R′ = $CH_2 \cdot C_2H_5$), aus dem Methylester u. Propylamin in W. bei 80°. Blättchen aus W., zl. in h. A. $NaC_{16}H_{24}O_5N_2As + H_2O$, Blättchen aus verd. A. — *p-Dichlorarsinopimelinanilsäure*, $C_{13}H_{16}O_3NCl_2As$, aus p-Arsonopimelinanilsäure mit SO_2 u. etwas J in konz. HCl. Nadeln aus Bzl., F. 114—116°. Gibt bei der Hydrolyse *p-Oxyarsinopimelinanilsäure*, $C_{13}H_{16}O_4NAs$, amorph, wl. in W. — *Pimelinsäuredianilid-p,p′-diarsonsäure*, $C_{19}H_{24}O_8N_2As_2$, aus Pimelinsäuredichlorid u. Atoxyl in verd. NaOH. Amorph, fast unl. in h. W. u. A. $Na_2C_{19}H_{22}O_8N_2As_2$. — *Korksäuremonomethylester*, neben dem Dimethylester aus Korksäure u. methylalkoh. H_2SO_4. F. 17—19°, Kp.$_{17}$ 185—189°. *Korksäuremethylesterchlorid*, $C_9H_{15}O_3Cl$, Kp.$_{34}$ 163—165°. — *Korksäuremono-p-arsonoanilid*, *p-Arsonosuberanilsäure*, $C_{14}H_{20}O_6NAs$ (I, n = 6, R = H), durch Verseifung der Ester. Nadeln aus W., unl. in A. $NaC_{14}H_{19}O_6NAs + H_2O$, sll. in W. *Methylester*, $C_{15}H_{22}O_6NAs$ (I, n = 6, R = CH_3), aus Korksäuremethylesterchlorid u. Atoxyl. Blättchen aus W., l. in h. A. $NaC_{15}H_{21}O_6NAs + H_2O$, Tafeln aus W. *Äthylester*, $C_{16}H_{24} \cdot O_6NAs$ (R = C_2H_5), aus Korksäureäthylesterchlorid. Blättchen aus W., l. in A. $Na \cdot C_{16}H_{23}O_6NAs$, Tafeln aus W., fast unl. in k. W. $Na_2C_{16}H_{22}O_6NAs$, sll. in k. W. *Amid*, $C_{14}H_{21}O_5N_2As$ (II, n = 6, R u. R′ = H), aus dem Methylester u. konz. NH_3 bei 100°. Nadeln aus W., unl. in A. $NaC_{14}H_{20}O_5N_2As + 2\,H_2O$, Blättchen aus W. *Methylamid*, $C_{15}H_{23}O_5N_2As$ (R = H, R′ = CH_3), aus dem Methylester u. wss. $CH_3 \cdot NH_2$ bei 100°. Nadeln aus W., unl. in A. $NaC_{15}H_{22}O_5N_2As$, Blättchen aus W. *Dimethylamid*, $C_{16}H_{25} \cdot O_5N_2As$ (R u. R′ = CH_3), aus dem Methylester u. wss. $(CH_3)_2NH$ bei 100°. Undeutlich krystallin. $NaC_{16}H_{24}O_5N_2As + H_2O$, Prismen aus W. *Äthylamid*, $C_{16}H_{25}O_5N_2As$ (R = H, R′ = C_2H_5), aus dem Methylester u. wss. $C_2H_5 \cdot NH_2$ bei 100°. Blättchen aus W., zll. in h. A. $NaC_{16}H_{24}O_5N_2As + H_2O$, Tafeln aus W. — *p-Dichlorarsinosuberanilsäure*, $C_{14}H_{18}O_3NCl_2As$, aus der Arsonsäure durch Red. Warzen aus Toluol, F. 152 bis 156°. Hydrolyse liefert *p-Oxyarsinosuberanilsäure*, $C_{14}H_{18}O_4NAs$, amorph, wl. in W. — *Korksäuredianilid-p,p′-diarsonsäure*, $C_{20}H_{26}O_8N_2As_2$, aus Korksäuredichlorid u. Atoxyl in verd. NaOH. Amorph, unl. in W. u. A. $Na_2C_{20}H_{24}O_8N_2As_2 + 2\,H_2O$. (J. chem. Soc. London **1935**. 290—93. März. Teddington, Chem. Research Labor.) Og.

I. V. Hopper, J. T. Hendry und **R. J. Dawson**, *Aldehydphenylhydrazonsulfonsäuren*. Nach Biltz u. Mitarbeitern (Ber. dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 2000) bildet *Phenylhydrazin-p-sulfonsäure* (I) mit Aldehyden keine Hydrazone, sondern lockere Additionsprodd. vom Typus $R \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Vff. haben gefunden, daß sich in Ggw. von Aminen leicht beständige Salze von Hydrazonen bilden:

$$R \cdot CHO + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + R' \cdot NH_2 = R \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3NH_3R' + H_2O.$$

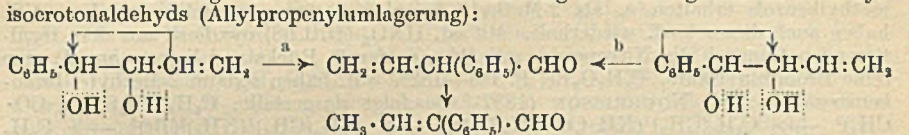
Die Konst. dieser Verbb. wurde durch Hydrolyse zu Aldehyd, I u. Amin bestätigt. Verwendet wurden Benzaldehyd, die Nitrobenzaldehyde, Salicyl-, Anis- u. Zimtaldehyd einerseits, Anilin, die Toluidine, die Naphthylamine, Benzylamin u. Piperidin andererseits. Zur Darst. der Salze wurden 2 Verff. benutzt. Verf. I: Je 1 Mol. I u. Amin in w. W. gel., nach Abkühlen 1 Mol. Aldehyd zugesetzt. Verf. II: Je 1 Mol. Aldehyd u. I in W. erwärmt oder Aldehyd zur h. wss. Lsg. der I gegeben (Bldg. des Additionsprod.), dann 1 Mol. Amin zugefügt. In beiden Fällen meist sofort Nd. des Hydrazonsalzes. — Die Rk. erfolgt mit sekundären u. tertiären Aminen im allgemeinen nicht; nur das starke Piperidin bildet eine Ausnahme. Die Rk. ist für primäre aromat. Amine charakterist. Die mit ihnen u. aromat. Aldehyden gebildeten Verbb. sind beständig, krystallisieren gut u. schm. scharf; da sie ferner hohe Mol.-Geww. haben, sind sie wertvoll für die Identifizierung ihrer Komponenten. Ketone u. aliphat. Aldehyde reagieren entweder nicht oder geben unbrauchbare Prodd. — Die *Aldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäuren* sind relativ starke Säuren u. reagieren auch mit Hydroxyden, Carbonaten oder Salzen von Metallen unter Bldg. von Metallsalzen. Zur Darst. dieser wurden 2 Verff. benutzt. Verf. III: Je 1 Mol. I u. Metallhydroxyd, -carbonat oder -salz in so viel w. W. gel., daß beim Erkalten nichts ausfiel, dann 1 Mol. Aldehyd zugesetzt. Verf. IV: I u. Aldehyd in W. miteinander zur Rk. gebracht, dann das Metallreagens in W. zugefügt. Diese Salze, deren Farbe mit dem Metall, dem Aldehyd u. dem W.-Geh. variiert, sind mit wenigen Ausnahmen luftbeständig. Bei längerem Kochen mit W. wird der Aldehyd langsam abgespalten; sd. Säure bewirkt völlige Hydrolyse. Einige Salze sind in A. etwas l., alle in anderen organ. Solvenzien unl. —Zwei analyt. wertvolle Tatsachen wurden entdeckt: 1. Trennung des Cu von anderen Metallen mittels des Salzes $(C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Cu$, welches in A. viel löslicher ist als andere Salze. 2. Ab-

scheidung eines aromat. Aldehyds aus einem Gemisch von organ. Verbb. mittels der in W. wl. Salze $(R \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Ca$ oder auch der Ba-Salze.

Versuche. Salze der *Benzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Benzylaminsalz*, $C_{20}H_{21}O_3N_3S$. Nach Verf. I. Aus A., F. 227°. Hydrolyse mit sd. verd. HCl; durch Dampfdest. der sauren Fl. den Benzaldehyd, der alkalisierten Fl. das Benzylamin übergetrieben; Nachweis der I durch Neutralisieren u. Zugeben von Anilin u. Zimtaldehyd (vgl. unten). — *Anilinsalz*, $C_{19}H_{19}O_3N_3S$. Nach Verf. II. Aus A., F. 221°. — *o-Toluidinsalz*, $C_{20}H_{21}O_3N_3S$. Ebenso. Aus A., F. 213° (Zers.). — *p-Toluidinsalz*, $C_{20}H_{21}O_3N_3S$. Nach Verf. I. Aus A., F. 226°. — *α- u. β-Naphthylaminsalz*, $C_{23}H_{23}O_4N_3S$ (Hydrazon + H_2O). Lsg. des Amins in A. u. der I in wenig sd. W. vermischt, im Falle eines Nd. mehr A. zugesetzt, nach Erkalten Benzaldehyd zugefügt u. im Eisschrank stehen gelassen. α: Aus A., F. 215° (Zers.). β nicht umgel., da sll. in A. — *Piperidinsalz*, $C_{18}H_{21}O_2N_3S$ (Hydrazon—H_2O). Nach Verf. I. tus A., F. 233°. Vielleicht liegt das Piperidid vor. — *Ba-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Ba + 3\ H_2O$. Nach Verf. IV mit $BaCl_2$. Aus W. von unter 80°. Im Vakuumexsiccator wasserfrei. — *Sr-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Sr$. Analog. Gelb, aus W. von nicht über 75°. — *Ca-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Ca + 5\ H_2O$. Nach Verf. III mit $CaCO_3$. Gelb, aus W. von nicht über 75°. — *Mg-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Mg + 6\ H_2O$. Mit $MgSO_4$. Verliert bei 115—120° 3 H_2O. — *Na-Salz*, $C_{13}H_{11}O_3N_2SNa + 6\ H_2O$. Mit NaCl oder Na_2CO_3 in möglichst wenig W. Aus W. Verliert im H_2SO_4-Vakuum 3 H_2O. Zers. sich über 70°. — *K-Salz*, $C_{13}H_{11}O_3N_2SK + 8\ H_2O$. Analog; auf 0° gekühlt. Weiße Krystalle. Wird im H_2SO_4-Vakuum gelb u. verliert 5 H_2O. Geht auf poröser Platte an der Luft in porzellanartige M. über. Ist wärmebeständiger als voriges. — *Zn-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Zn + 7\ H_2O$. Nach Verf. IV mit bas. $ZnCO_3$; braune Krystalle aus W. umgel. Wird bei 110° tief gelb u. wasserfrei. — *Cd-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Cd + 4\ H_2O$. Ebenso mit $CdCO_3$. Bräunlich, ziemlich beständig gegen sd. W. Verliert bei 115° 3 H_2O. — *Cu-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Cu + 11\ H_2O$. Mit $CuCl_2$. Aus W. grüne Krystalle, zersetzlich. — *Ag-Salz* gelb, l. in W., sehr zersetzlich. — *Fe^{III}-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_3Fe + 6\ H_2O$. Mit $FeCl_3$. Aus W. rehbraun, ziemlich beständig gegen sd. W. — *Co-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Co + 6\ H_2O$. Mit $CoCl_2$. Aus W. hellrot, bei 115° blau u. wasserfrei, dann sehr hygroskop. — *Ni-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Ni + 5\ H_2O$. Mit $NiCl_2$. Aus W. grüne Krystalle, bei 120° tief gelb u. wasserfrei. — *Mn^{II}-Salz*. Mit $MnCl_2$. Rehbraune Krystalle mit viel H_2O, bei 140° Zus. $(C_{13}H_{11}O_3N_2S)_2Mn + 11\ H_2O$.

Salze der *Salicylaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Anilinsalz*, $C_{19}H_{19}O_4N_3S$. Nach Verf. II. Aus A. gelbe Krystalle, F. 249°, l. in h. W. — *o- u. p-Toluidinsalz*, $C_{20}H_{21}O_4N_3S$. Nach Verf. I. Aus A., FF. 219 u. 226°. — *α-Naphthylaminsalz*, $C_{23}H_{23}O_5N_3S$ (Hydrazon + H_2O). Darst. wie oben. Aus A. Krystalle, F. 209°. — *β-Naphthylaminsalz*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$ (Hydrazon—H_2O), aus A., F. 230°. — *Piperidinsalz*, $C_{18}H_{21}O_3N_3S$ (Hydrazon—H_2O). Nach Verf. I. Aus A., F. 236°. — *Ca-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2Ca + 2\ H_2O$, aus W., bei 110° wasserfrei. — *Ba-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2Ba$, aus W. mit Krystallwasser, bei 110° wasserfrei. — *Sr-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2Sr + 2\ H_2O$, aus W.; bei 130° kein Gewichtsverlust. — *Ni-Salz*, $(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2Ni + 5\ H_2O$, aus W. chamoisfarbene Krystalle, bei 110° wasserfrei. — Salze der *Anisaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Anilinsalz*, $C_{20}H_{21}O_4N_3S$. Nach Verf. II. Aus A. gelbe Krystalle, bei 200° dunkel, F. 221°. — *Piperidinsalz*, aus CH_3OH. — *Ba-Salz*, $(C_{14}H_{13}O_4N_2S)_2Ba + 5\ H_2O$. Nach Verf. III mit $BaCO_3$. Aus W. Verliert bei 130° 3 H_2O. — *Co-Salz*, $(C_{14}H_{13}O_4N_2S)_2Co + 7\ H_2O$. Wie oben. Aus W. hellrot, bei 115° blau u. wasserfrei. — Salze der *Zimtaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Anilinsalz*, $C_{21}H_{21}O_3N_3S$. Nach Verf. II. Gelb, aus A., bei 200° dunkelbraun, F. 215—220°. — *o-Toluidinsalz*, $C_{22}H_{23}O_3N_3S + H_2O$. Ebenso. Hellgelbe Flocken, aus A., F. 196°. Nach Trocknen bei 100° wasserfrei, hellbraun, F. 230° (Zers.). — *p-Toluidinsalz*, $C_{22}H_{23}O_3N_3S$, aus A., F. 223°. — Salze der *p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Piperidinsalz*, $C_{18}H_{20}O_4N_4S$ (Hydrazon—H_2O). Nach Verf. I mit konz. alkoh. Aldehydlsg.; stark eingeengt, 2-mal mit absol. A. verdampft. Aus absol. A. + PAe., dann CH_3OH, F. 226°. — *Ba-Salz*, $(C_{13}H_{10}O_5N_3S)_2Ba + 5\ H_2O$. Nach Verf. III mit $BaCO_3$. Aus W. gelbe u. rote Krystalle, nach Kochen dieser mit A. nur gelbe Krystalle, bei 120° wasserfrei. — Salze der *o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure*. *Piperidinsalz*, $C_{18}H_{20}O_4N_4S$ (Hydrazon—H_2O). Wie oben. Aus A. + Bzl., F. 216°. — *Ba-Salz*, $(C_{13}H_{10}O_5N_3S)_2Ba + 10\ H_2O$, dunkelrot, bei 130° wasserfrei. — *m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsaures Piperidin*, $C_{18}H_{20}O_4N_4S$ (Hydrazon—H_2O), aus A. Krystalle, F. 217°. — *Acetophenonphenylhydrazon-p-sulfonsaures Anilin*, $C_{20}H_{21}O_3N_3S$. Nach Verf. II. Silberweiß, aus W., F. 215°, viel unbeständiger als obige Salze. (J. Roy. techn. Coll. 3. 388—98. Jan. 1935.) Lindenbaum.

M. Tiffeneau und **P. Weill**, *Hydrobenzoindehydratisierung des Phenyläthenylglykols; Bildung von α-Phenylcrotonaldehyd.* Vff. haben die Dehydratisierung des *Phenyläthenylglykols* untersucht u. festgestellt, daß dieselbe ausschließlich nach dem Hydrobenzointypus vor sich geht. Als Rk.-Prod. wird *α-Phenylcrotonaldehyd* erhalten, wahrscheinlich infolge einer sekundären Isomerisierung des zuerst gebildeten α-Phenylisocrotonaldehyds (Allylpropenylumlagerung):



Ob die Rk. unter Austritt des linken OH u. Wanderung des Äthenyls (a) oder unter Austritt des rechten OH u. Wanderung des C_6H_5 (b) verläuft, läßt sich vorläufig nicht sagen. Im Falle a wäre die Affinitätsbeanspruchung des C_6H_5 größer als die des Äthenyls, im Falle b umgekehrt. Außerdem würde im Falle a ein Äthenyl denselben Einfluß ausüben wie ein C_6H_5, nämlich den O-ständigen H des benachbarten CH·OH beweglicher machen als den C-ständigen. Es ist auch möglich, daß beide Rkk. gleichzeitig vor sich gehen. Über diese Fragen wird die Dehydratisierung des Diäthenylglykols Auskunft geben. — *Phenyläthenylglykol.* Durch Kondensation von Acrolein u. Benzaldehyd mittels des Zn-Cu-Paares in wss. A. Kp.$_{15}$ 164°, erstarrend, aus Bzl.-PAe., F. 43°. Daneben entstehen wechselnde Mengen von Diäthenylglykol u. Hydrobenzoin. — Dehydratisierung durch 5 Min. langes Kochen mit reiner Ameisensäure oder 50%ig. H_2SO_4. In beiden Fällen erhält man eine Fraktion von Kp.$_{15}$ 117° (Aldehyd) u. nur im 2. Falle außerdem eine ungesätt. Verb. $C_{20}H_{20}O_2$, wahrscheinlich das entsprechende Diäthylendioxyd, Kp.$_{15}$ 208°, D.$^{18}_0$ 1,0865, n_D^{18} = 1,5685, M_D = 87,99 (ber. 88,0). Diese Verb. wird durch Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 in den Aldehyd umgewandelt. — *α-Phenylcrotonaldehyd*, $C_{10}H_{10}O$, Kp.$_{15}$ 117°, D.$^{18}_0$ 1,045, n_D^{18} = 1,5605, M_D = 46,26 (ber. 44,63); bindet Br. *Semicarbazon*, F. 201°. *Oxim*, F. 116°. Liefert durch Oxydation die bekannte *α-Phenylcrotonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, aus Lg., F. 135°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1217—19. 1/4. 1935.) Lindenbaum.

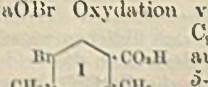
Thomas Love, *Untersuchung der Gattermannschen Oxyaldehydsynthese.* Vf. hat die Gattermannsche Synthese auf *m-Kresol* angewendet, jedoch den üblichen wasserfreien HCN durch $Zn(CN)_2$ ersetzt. Er hat nicht nur den p-, sondern auch die beiden o-Oxyaldehyde erhalten; die Ausbeute an letzteren nahm zu, als die $Zn(CN)_2$-Menge vermindert wurde. Bei einem Vers. mit $Zn(CN)_2$-Überschuß entstand ein interessantes Nebenprod., dessen Konst. noch nicht ermittelt wurde. Auf die Arbeit von Hinkel, Ayling u. Morgan (C. **1933**. I. 935) wird hingewiesen.

Versuche. Skizze des App. im Original. In gerührtes Gemisch von 20 g m-Kresol, 70 ccm trockenem Bzl. u. 50 g $Zn(CN)_2$ $^1/_2$ Stde. lebhaft HCl-Gas geleitet, dann Gasstrom vermindert u. langsam 25 g $AlCl_3$ eingetragen, dabei in $2^1/_2$ Stdn. Temp. auf 40° erhöht. Nach Stehen über Nacht mit 200 ccm 10%ig. H_2SO_4 gekocht, Bzl.-Schicht mit Dampf dest., Rückstand h. filtriert. Daraus 7,5 g *4-Oxy-2-methylbenzaldehyd* (I), aus W. Krystalle, F. 108—109°. Teeriger Rückstand lieferte durch Extraktion mit A. 3,5 g einer Verb. $C_{17}H_{17}O_2N$, aus A., F. 235° (schwache Zers.), l. in verd. NaOH, beständig gegen h. konz. HCl u. 50%ig. H_2SO_4; reduziert alkal. $KMnO_4$-Lsg. sehr leicht, aber nicht Fehlingsche Lsg. Aus dem Destillat 2,5 g einer hellgelben Fl., Kp. 208—211°, u. wenig festen Rückstand; dieser war *2-Oxy-4-methylbenzaldehyd* (II), aus A. Nadeln, F. 60°. Der fl. Anteil lieferte, mit Anilin u. Spur J erwärmt, 2,5 g II-*Anil*, aus A. gelbe Nadeln, F. 90—91°, u. wenig unreines *2-Oxy-6-methylbenzaldehyd*(III)-*anil*, nach Waschen mit verd. Eg. fest, F. 45°; vgl. C. **1934**. I. 2923. — Gleicher Vers. mit nur 15 g $Zn(CN)_2$ gab 3 g I, 5 g II-Anil (= 3,2 g II) u. ein fl. Anil. Letzteres wurde mit verd. H_2SO_4 gespalten u. der Aldehyd übergeführt in III-*Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 169—170°. — Darst. von $Zn(CN)_2$: 52 g NaCN in 100 ccm W. gel., $MgCl_2$ zugegeben, Filtrat unter Kühlung in Lsg. von 62 g $ZnCl_2$ in 60 ccm wss. A. gegossen, Nd. mit A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet. (J. Roy. techn. Coll. **3**. 385—87. Jan. 1935.) Lindenbaum.

K. J. Keuning und **N. Evenhuis**, *2-Methyl-5-brombenzoesäure.* Unter diesem Namen finden sich im Beilstein 2 Verbb., die eine F. 167°, die andere F. 174—176°. Die beiden Säuren haben ganz verschiedene Eigg. u. liefern in der Kalischmelze verschiedene Oxytoluylsäuren. — Säure 167° ist erstens durch Bromierung der o-Toluylsäure, zweitens auf folgendem Wege erhalten worden: $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^4 \longrightarrow C_6H_3$

$(CH_3)^1(NO_2)^2(NH_2)^4 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(Br)^4 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^{1(2)}(CO_2H)^{2(1)}(Br)^{4(5)}$. Vff. haben beide Verff. nachgearbeitet u. ident. Prodd. von der Zus. $C_8H_7O_2Br$ erhalten, aus A. Nädelchen, F. 170°. Es liegt also zweifellos *2-Methyl-5-brombenzoesäure* vor, welche roh bei 167° schm. Durch Kochen mit CH_3OH u. etwas H_2SO_4 der *Methylester*, F. 45°, Kp. 264,5°. — Säure 174—176° ist durch Oxydation des 4-Brom-1,2-dimethylbenzols erhalten u. als 2-Methyl-5-brombenzoesäure angesehen worden. Vff. haben auch dieses Verf. wiederholt. Mit sd. HNO_3 (D. 1,08) oxydiert, aus dem resultierenden Gemisch die Nitroprodd. mit PAc. entfernt; Rückstand lieferte aus A. eine reine Bromtoluylsäure, $C_8H_7O_2Br$, F. 181—182°. Vff. haben sodann 2-Methyl-4-brombenzoesäure nach Nourrisson (1887) wie folgt dargestellt: $C_6H_3(CH_3)^1(NH\cdot CO\cdot CH_3)^2 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^1(NH\cdot CO\cdot CH_3)^2(Br)^5 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(Br)^5 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(Br)^5 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)^{1(2)}(CO_2H)^{2(1)}(Br)^{5(4)}$. Die Säure zeigte F. 181—182° u. war mit obiger Bromtoluylsäure ident. Diese ist folglich *2-Methyl-4-brombenzoesäure*. Die Säure 174—176° war unrein. *Methylester*, fl., Kp. 265°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 73—75. 15/1. 1935. Groningen, Univ.) Lindenbaum.

C. Harold Fisher und **Morton Grant**, *5-Brom-2,4-xylylsäure. Kernhalogenierung mit alkalischen Hypohalogenitlösungen.* Die von Perkin u. Stone (C. **1926**. I. 907) aus 2,4-Dimethylacetophenon u. Hypobromit erhaltene u. als *6-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure* formulierte Säure (F. 180°) ist in Wirklichkeit das 5-Bromderiv. (I). Die früher für I angegebenen FF. sind zu niedrig. I wurde zum Vergleich auch aus 5-Brom-2,4-dimethylanilin über das Nitril dargestellt. Die Angabe von Süssenguth [1882], daß I auch bei der Oxydation von 5-Brom-1,2,4-trimethylbenzol auftritt, ist irrtümlich; die hierbei entstehende Säure ist offenbar ein Isomeres von I. — Ebenso wie 2,4-Dimethylacetophenon werden auch andere Verbb. durch NaOBr im Kern bromiert; I entsteht auch bei der Einw. von NaOBr auf 2,4-Dimethylphenacylchlorid, -benzoesäure u. -mandelsäure; unter gleichen Bedingungen gibt β-Isodurylsäure mit NaOBr *3-Brom-2,4,6-trimethylbenzoesäure*, 2,4-Dimethylacetophenon mit NaOCl 5-Chlor-2,4-dimethylbenzoesäure. Für diese Halogenierungsrkk. scheinen 2 CH_3-Gruppen nötig zu sein, bei der Darst. von p-Toluylsäure aus p-Methylacetophenon tritt kein Halogenierungsprod. auf; o-Toluylsäure reagiert nicht mit NaOBr. In anderen Fällen bewirkt NaOBr Oxydation von Seitenketten zu CO_2H. — *5-Brom-2,4-dimethylbenzonitril*, C_9H_8NBr, aus diazotiertem 5-Brom-2,4-dimethylanilin. Krystalle aus verd. Methanol, F. 88—89°. *5-Brom-2,4-dimethylbenzoesäure*, *5-Brom-2,4-xylylsäure* (I), neben dem Amid aus dem Nitril u. starker H_2SO_4; entsteht aus 2,4-Xylylsäure mit Br in Eg. oder mit NaOBr-Lsg. sowie aus 2,4-Dimethylacetophenon oder 2,4-Dimethylphenacylchlorid u. überschüssigem NaOBr. F. 180—181°. *5-Brom-2,4-dimethylbenzamid*, $C_9H_{10}ONBr$, Krystalle aus verd. Methanol, F. 197,5—198,5°. — Die bei der Oxydation von 5-Brom-1,2,4-trimethylbenzol mit verd. HNO_3 entstehende *Bromdimethylbenzoesäure* hat F. 172 bis 173° (aus Lg.) u. gibt mit I F.-Depression. — *2,4-Xylylsäure*, aus 2,4-Dimethylphenacylchlorid u. der berechneten Menge NaOBr. Krystalle aus verd. Methanol, F. 123,5—125°. — *o-Toluylsäure*, aus o-Xylylbromid u. NaOBr. F. 102—103,5°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 718—19. April 1935. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Ostertag.



H. R. Burjorjee, **Kamakshi**, **B. K. Menon** und **D. H. Peacock**, *Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution. I. Die Darstellung und Spaltung von α-Benzyl-n-capronsäure und einigen Derivaten.* Es wurden opt.-akt. Verbb. vom Typus $X\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_4H_9)\cdot COOH$ (X = H, *m*- u. *p*-Br, *m*- u. *p*-COOH) bzgl. ihres molekularen Drehungsvermögens (in Bzl.) untersucht, um den Einfluß von Substituenten auf das Drehungsvermögen kennen zu lernen. Übt der Übergang von der *m*-Bromverb. zur *p*-Bromverb. irgendeinen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus, so war zu erwarten, daß durch die Carboxylgruppe der entgegengesetzte Einfluß hervorgerufen wird. Die Verss. ergaben, daß die *p*-Bromverb. ein größeres Drehungsvermögen besitzt als die *m*-Bromverb., daß also die Stellung des Br-Atoms auf die Drehung einen ähnlichen Einfluß ausübt wie auf die Hydrolysengeschwindigkeit der Brombenzylbromide. Bei den Carboxyderivv. ist ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Einfluß der Stellung der Carboxylgruppe auf die Hydrolysengeschwindigkeit der ω-Bromtolylsäuren, das Drehungsvermögen der *p*-Verb. geringer als das der *m*-Verb., doch sind hier die Drehwerte sehr klein, so daß die erhaltenen Ergebnisse noch der Bestätigung bedürfen. Vergleich des Drehungsvermögens der *Benzyl-*, *p-Brombenzyl-* u. *p-Carboxybenzylsäuren* führt zu folgender Ordnung: *p*-Br > H > COOH. Da die allgemeinen polaren Effekte des

Br-Atoms u. der Carboxylgruppe gleich sind (beide ziehen Elektronen an), so kann der Unterschied im Verh. dieser beiden Gruppen möglicherweise dem elektromeren Effekt des Br-Atoms zugeschrieben werden.

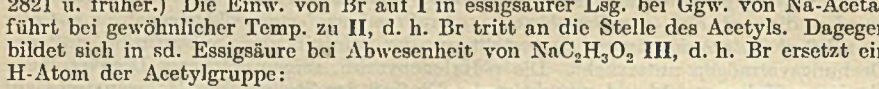
Versuche. *d,l-α-Benzyl-n-capronsäure*, $C_{13}H_{18}O_2$, aus der Na-Verb. des n-Butylacetessigesters (Kp.$_{35}$ 124—127°) mit Benzylchlorid u. anschließend Verseifung mit konz. alkoh. KOH-Lsg.; Kp.$_5$ 181—182°; *Ag-Salz*, $C_{13}H_{17}O_2Ag$, unl. in W. *Amid*, $C_{13}H_{19}ON$, aus W. u. verd. A. Krystalle, F. 97°. *Anilid*, $C_{19}H_{23}ON$, aus wss. A., F. 97°. — *d-α-Benzyl-n-capronsäure*, aus der d,l-Form mittels Chinin, $[\alpha]_D^{29} = +28°$, $[M]_D^{29} = +57,6°$. *Chininsalz*, $C_{33}H_{42}O_4N_2$, aus Bzl., F. 95°, $[\alpha]_D^{29} = -96°$. — *d,l-α-p-Brombenzyl-n-capronsäure*, $C_{13}H_{17}O_2Br$, analog aus α-Aceto-n-capronsäureäthylester u. p-Brombenzylbromid aus Bzl.-PAc., F. 62°; Kp.$_5$ 209°; *Ag-Salz*, $C_{13}H_{16}O_2BrAg$. *Amid*, $C_{13}H_{18}ONBr$, aus A., F. 138°. *Anilid*, $C_{19}H_{22}ONBr$, aus wss. A., F. 116°. — *d-α-p-Brombenzyl-n-capronsäure*, aus der d,l-Form mit Chinin; $[\alpha]_D^{30} = 40,8$, $[M]_D^{30} = +116,3°$. — *d,l-α-m-Brombenzyl-n-capronsäure*, $C_{13}H_{17}O_2Br$, analog der *p*-Verb.; Kp.$_6$ 217°; *Ag-Salz*, $C_{13}H_{16}O_2BrAg$; *Ba-Salz*, $(C_{13}H_{16}O_2Br)_2Ba$. *Amid*, $C_{13}H_{18}ONBr$, aus wss. A., F. 91°. *Anilid*, $C_{19}H_{22}ONBr$, aus wss. A., F. 119°. — *d-α-m-Brombenzyl-n-capronsäure*, analog der Benzylsäure; $[\alpha]_D^{30} = +20,08°$, $[M]_D^{30} = +57°$. — *d,l-α-p-Carboxybenzyl-n-capronsäure*, $C_{14}H_{18}O_4$, analog aus α-Aceto-n-capronsäureäthylester u. *p*-Cyanbenzylchlorid; F. 160°; *Ag-Salz*, $C_{14}H_{16}O_4Ag_2$. — *d-α-p-Carboxybenzyl-n-capronsäure*, aus der d,l-Form über das n. Chininsalz; $[\alpha]_D^{29} = +5,8°$, $[M]_D^{29} = +14,5°$. — *d,l-α-m-Carboxybenzyl-n-capronsäure*, $C_{14}H_{18}O_4$, analog der *p*-Säure; F. 115°. *d-Form*, über das n. Brucinsalz; $[\alpha]_D^{29} = +9,2°$, $[M]_D^{29} = +23,1°$. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 407—11. Dez. 1934. Rangoon. Univ.) Corte.

H. R. Burjorjee, B. K. Menon und **D. H. Peacock**, *Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution. II. Die Darstellung und Spaltung von α-Benzyl-β-p-bromphenylpropionsäure und ähnlichen Verbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die opt.-akt. *α-p-Brombenzyl-, α-m-Brombenzyl-, α-p-Chlorbenzyl-, α-m-Chlorbenzyl-β-phenylpropionsäuren* dargestellt u. der Einfluß der Substitution auf das Drehungsvermögen untersucht. Die p-Halogenverbb. zeigen stärkeres Drehvermögen als die m-Halogenverbb.; demnach ist der Einfluß der Stellung des Halogenatoms auf das Drehvermögen ähnlich dem bei der Hydrolyse substituierter Benzylhalogenide beobachteten. Besteht dieselbe Beziehung auch bei den Nitro- u. Carboxyverbb., so wäre zu erwarten, daß die Drehungen der m-Nitro- u. m-Carboxysäuren größer sind als die der entsprechenden p-Verbb. Es gelang aber weder die Nitroverbb. darzustellen, noch die Carboxyverbb. zu spalten. Bei den Carboxyderivv. wurden sehr kleine Drehungen beobachtet, so daß es nicht sicher ist, ob die beobachtete Drehung eine innere Eig. des Moleküls ist, oder ob sie auf nicht eingetretene Spaltung zurückzuführen ist. *α-p-Brombenzyl-β-m-bromphenylpropionsäure* konnte ebenfalls nicht gespalten werden (möglicherweise besitzt sie auch nur eine kleine Drehung). Die Bromsäuren zeigen stärkeres Drehungsvermögen als die Chlorsäuren, u. der Einfluß des Überganges von *p* nach *m* ist bei den Bromsäuren größer als bei den Chlorsäuren. Da der allgemeine polare Effekt von Br kleiner sein sollte als der von Cl, so ist der Unterschied zwischen den beiden Halogenen möglicherweise auf den elektromeren Effekt des Br zurückzuführen, denn es ist zu erwarten, daß elektromere Verschiebung bei dem großen Br-Atom leichter stattfindet als beim Cl-Atom, wo die äußere Elektronenschale näher am Kern ist.

Versuche. *α-[p-Nitrobenzyl]-α-benzylmalonsäurediäthylester*, $C_{21}H_{23}O_6N$, aus Benzylmalonester u. p-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat; aus Bzl., F. 76°. Der *m-Nitrobenzylester* wurde ähnlich dargestellt, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden; er wurde durch sd. wss. KOH nicht verändert, während alkoh. KOH ihn in der Kälte in ein schwarzes, zähes Prod. umwandelte, aus dem keine Säure erhalten werden konnte. Durch Erhitzen mit konz. HCl auf 180° oder durch Kochen mit konz. HBr wurden beide Ester nicht hydrolysiert; auch ließen sich die Ester nicht in die Amide überführen. — *d,l-α-[p-Chlorbenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{16}H_{15}O_2Cl$, aus Na-Benzylmalonsäureäthylester u. p-Chlorbenzylbromid, doch ließ sich der Ester nur schwer hydrolysieren. Deswegen wurde p-Chlorbenzylbromid mit Benzylacetessigester kondensiert; aus Eg., F. 86°. *d-Form*, aus vorigem mit Chinin, F. 74°; $[\alpha]_D^{30,5} = +5,93°$ (A., $c = 2,528$). $[M]_D^{30,5} = +16,7°$; $[\alpha]_D^{29,5} = +10,19$ (Bzl., $c = 4,3660$), $[M]_D^{29,5} = +27,97°$; *Chininsalz*, $C_{36}H_{39}O_4N_2Cl$, F. 183°. $[M]_D = -547,6°$ (A.). — *d,l-α-[m-Chlorbenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{16}H_{15}O_2Cl$, m-Chlortoluol wurde beim Kp. bromiert, da Bromierung in der Seitenkette im Sonnenlicht nicht eintrat. Die Säure wurde analog der p-Verb. erhalten; F. 64°. *d-Form*, aus vorigem mit Chinin, F. 73,5°;

$[\alpha]_D^{29,5} = +8,18^0$ (Bzl., $c = 3,788$), $[M]_D^{29,5} = +22,45^0$; *Chininsalz*, $C_{36}H_{39}O_4N_2Cl$, aus A., F. 173°, $[\alpha]_D^{30} = -90,5^0$, $[M]_D^{30} = -541,6^0$. — *d,l-α-[p-Brombenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{18}H_{15}O_2Br$, aus p-Brombenzylbromid u. Benzylmalonsäureäthylester, doch ließ sich der Ester nur schwer hydrolysieren, so daß die Säure über den α-Aceto-β-phenylpropionsäureäthylester dargestellt wurde, F. 92°. *d-Form* aus vorigem über das Chininsalz, F. 90°, $[\alpha]_D^{29,5} = +16,1^0$ (Bzl., $c = 3,2644$), $[M]_D^{29,5} = +51,35^0$; *Chininsalz*, $C_{36}H_{39}O_4N_2Br$, aus A., F. 175°, $[\alpha]_D^{30} = -89,8^0$, $[M]_D^{30} = -576,4^0$. — *d,l-α-[m-Brombenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{16}H_{15}O_2Br$, analog der p-Säure, F. 81°. *l-Form*, aus vorigem mit Chinin, F. 89,5°, $[\alpha]_D^{29,5} = -10,46^0$ (Bzl., $c = 14,5396$), $[M]_D^{29,5} = -33,4^0$; *Chininsalz*, $C_{36}H_{39}O_4N_2Br$, aus A., F. 161°, $[\alpha]_D^{30} = -96,3^0$, $[M]_D^{30} = -619,2^0$. — *d,l-α-[m-Brombenzyl]-β-[p-bromphenyl]-propionsäure*, $C_{16}H_{14}O_2Br_2$, durch Kondensation von p-Brombenzylbromid u. anschließend von m-Brombenzylbromid mit Na-Acetessigester; aus Bzl. u. PAe., F. 110°. *Amid*, $C_{16}H_{15}ONBr_2$, aus wss. A., F. 138,9°. *Anilid*, $C_{22}H_{19}ONBr_2$, aus wss. A., F. 156°. Das Chininsalz wurde krystallin. erhalten, doch ließ sich die Säure nicht spalten. — *β-[p-Bromphenyl]-propionsäure*, $C_9H_9O_2Br$, aus PAe. u. Bzl., F. 134,5°. — *β-[m-Bromphenyl]-propionsäure*, $C_9H_9O_2Br$, aus Bzl. u. PAe., F. 71°. — *d,l-α-[p-Carboxybenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{17}H_{16}O_4$, aus p-Cyanbenzylbromid u. der Na-Verb. des α-Aceto-β-phenylpropionsäureesters u. anschließender Verseifung mit konz. wss.-alkoh. KOH; aus wss. A., F. 212°. Die Säure ließ sich weder über das Chinin-, noch über das Cinchoninsalz in opt. Antipoden spalten. — *d,l-α-[m-Carboxybenzyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{17}H_{16}O_4$, analog vorigem; aus einer Mischung von Aceton, A. u. W., F. 159°. Spaltung über das Chininsalz gelang nicht. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 412—17. Dez. 1934. Rangoon, Univ.) Corte.

F. D. Chattaway und **D. R. Ashworth**, *Die Einwirkung von Chlor, Brom und Jodmonochlorid auf Arylazoacetoacetate und verwandte Verbindungen.* (Vgl. C. **1934**. II. 2821 u. früher.) Die Einw. von Br auf I in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat führt bei gewöhnlicher Temp. zu II, d. h. Br tritt an die Stelle des Acetyls. Dagegen bildet sich in sd. Essigsäure bei Abwesenheit von $NaC_2H_3O_2$ III, d. h. Br ersetzt ein H-Atom der Acetylgruppe:



Cl scheint auf I in k. oder h. Essigsäure oder $CHCl_3$ nicht einzuwirken, es gab unverändertes Ausgangsmaterial. Bei Ggw. von Na-Acetat in k. Essigsäure ersetzt Cl die Acetylgruppe zu IV, bei Anwendung von trockenem Chlf. als Lösungsm. wird quantitativ V erhalten. Ähnlich wirkt Cl auf *2,4-Dinitrophenylazoacetylaceton* oder *2,4-Dinitrophenylazobenzoylaceton* ein. Erst bei Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ in Essigsäure wird das Acetyl durch Cl ersetzt zu VI u. VII. Die Wrkg. von JCl auf obige Stoffe verläuft wechselnd u. ist von den im Phenyl vorhandenen Substituenten abhängig. So ersetzt JCl in essigsaurer Lsg. in *Äthyl-2,4,6-tribrom-, -2,4-dibrom-, -p-brom-, -p-nitro-* oder *-o-nitrophenylazoacetoacetaten* ein H-Atom der Acetylgruppe durch J, es entstehen *γ-Jodverbb.* (Ausbeute 80%). Dagegen gibt *2,4-Dinitrophenylazoacetoacetat* mit JCl *2,4-Dinitrophenylazo-γ-chloracetoacetat* (Ausbeute 70%). Im *p-Chlorphenylazoacetoacetat* wird in essigsaurer Lsg. mit JCl die Acetylgruppe durch Cl ersetzt, es entsteht *α-Chlorglyoxylsäure-p-chlorphenylhydrazon.* Ebenso wirkt JCl auf *Äthylphenylazoacetoacetat*; die entsprechende p-Jodverb. liefert *α-Chlorglyoxylsäure-p-jodphenylhydrazon*, das durch Red. mit Sn u. HCl p-Jodanilin gibt. Eine essigsaure Lsg. von *α-Ketopropionaldehyd-o-nitrophenylhydrazon* geht mit JCl über in VIII; die entsprechende 2,4,6-Tribromverb. liefert *ω-Chlor-α-ketopropionaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon.* Arylazoacetylacetone u. Arylazobenzoylacetone blieben bei Einw. von JCl unverändert. J in der Acetylgruppe ist sehr reaktionsfähig. Bei Behandlung der γ-Jodverbb. mit K-Acetat wird unter Ringschluß HJ abgespalten u. *Pyrazolderivv.* gebildet, die ident. sind mit denen aus γ-Chlor- u. γ-Bromverbb. (C. **1932**. II. 3385; **1933**. I. 1610). Bei Behandlung der Arylazo-γ-brom- oder -chloracetoacetate mit KJ in alkoh. Lsg. wird das Halogen durch J ersetzt. So gibt *Äthyl-γ-nitrophenylazo-γ-chloracetoacetat* das *p-Nitrophenylazo-γ-jodacetoacetat.* Dagegen bildet *β,β,ω-Tribrom-α-ketopropionaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon* ähnlich in essigsaurer Lsg. IX. *Arylazoacetoacetate* sind schwer acetylierbar, Essigsäureanhydrid verändert z. B. Äthyl-2,4-dibrom-, 2,4-dichlor-, -p-nitro- u. -o-nitrophenylazoacetoacetate nicht. Dagegen gibt Äthyl-2,4,6-tribrom- u. -2,4,6-trichlorphenylazoacetoacetat die N-Acetylderivv. Cl wirkt in verschiedenen Lösungsmm. auf diese N-Acetylderivv. nicht substituierend. Versetzt man aber die h. essigsaure

oder Chlf.-Lsg. mit überschüssigem Br, so werden 2 H-Atome der Acetylgruppe durch Br ersetzt, z. B. *Äthyl-2,4,6-tribrom-* oder *-2,4,6-trichlorphenylazo-γ,γ-dibromacetoacetat-N-acetat.* Letztere entstehen auch aus Äthyl-2,4,6-tribrom- oder -2,4,6-trichlorphenylazo-γ,γ-dibromacetoacetaten mit Acetanhydrid.

Versuche. *Äthyl-2,4-dinitrophenylazoacetoacetat,* $C_{12}H_{12}O_7N_4$ (I), aus A. gelbe Prismen, F. 108°. *2,4-Dinitrophenylazobenzoylaceton,* $C_{16}H_{12}O_6N_4$, gelbe Prismen, aus Essigsäure, F. 203°. *2,4-Dinitrophenylazoacetylaceton,* $C_{11}H_{10}O_6N_4$, aus Essigsäure Prismen, F. 176°. — *Äthyl-α-bromglyoxylsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon,* $C_{10}H_9O_6N_4Br$, (II), aus A. gelbe lange Prismen, F. 122°. — *Äthyl-α-aminoglyoxylsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon,* $C_{10}H_{11}O_6N_5$, aus A. rote Prismen, F. 169°. *Äthyl-2,4-dinitrophenylazo-γ-bromacetoacetat,* $C_{12}H_{11}O_7N_4Br$ (III), aus A. gelbe Nadeln, F. 141°. *4-Oxy-3-carbäthoxy-1-(2',4'-dinitrophenyl)-pyrazol,* $C_{12}H_{10}O_7N_4$, aus A. Prismen, F. 150°. — *Wrkg. von trockenem Cl auf Äthyl-2,4-dinitrophenylazoacetoacetat in trockenem Chlf.* 5 g in 15 ccm $CHCl_3$ 20 Min. lang auf Cl eingeleitet, Wasserbad verdampft, aus A. gelbe Prismen. — *Äthyl-2,4-dinitrophenylazo-γ-chloracetoacetat,* $C_{12}H_{11}O_7N_4Cl$ (V), F. 143°. — *Wrkg. von Cl auf Äthyl-2,4-dinitrophenylazoacetoacetat in Essigsäure bei Ggw. von Na-Acetat.* Das entstehende *Äthyl-α-chlorglyoxylsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon,* $C_{10}H_9O_6N_4Cl$ (IV), bildet harzige gelbe M., aus A. lange Prismen, F. 120°. Ähnlich entsteht aus 2,4-Dinitrophenylazobenzoylaceton *ω-Chlorphenylglyoxal-2,4-dinitrophenylhydrazon,* $C_{14}H_9O_5N_4Cl$ (VII), gelbe Prismen aus Essigsäure, F. 177° u. aus 2,4-Dinitrophenylazoacetylaceton *ω-Chlor-α-ketopropionaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,* $C_9H_7O_5N_4Cl$ (VI), gelbe, rhomb. Tafeln aus Essigsäure, F. 159°. — *Äthyl-2,4,6-tribromphenylazo-γ-jodacetoacetat,* $C_{12}H_{10}O_3N_2Br_3J$, gelbe Prismen aus $CHCl_3$, F. 104°. — *Äthyl-2,4-dibromphenylazo-γ-jodacetoacetat,* $C_{12}H_{11}O_3N_2Br_2J$, aus A. gelbe Prismen, F. 127°. *Äthyl-p-bromphenylazo-γ-jodacetoacetat,* $C_{12}H_{12}O_3N_2BrJ$, aus A. gelbe Prismen, F. 114°. *Äthyl-p-nitrophenylazo-γ-jodacetoacetat,* $C_{12}H_{12}O_5N_3J$, aus A. gelbe, lange Prismen, F. 154°. *Äthyl-o-nitrophenylazo-γ-jodacetoacetat,* aus A. gelbe Prismen, F. 128°. Dieselben Verbb. wurden beim Kochen von entsprechenden γ-Chlor- oder γ-Bromverbb. mit KJ in alkoh. Lsg. erhalten. — *Äthyl-2,4-dinitrophenylazo-γ-chloracetoacetat.* 2. Darst. aus 2,4-Dinitrophenylazoacetoacetat u. JCl in k. Essigsäure; ident. mit obigem. — *Äthyl-α-chlorglyoxylsäure-p-jodphenylhydrazon,* $C_{10}H_{10}O_2N_2ClJ$, aus Äthylphenylazoacetoacetat u. JCl in k. Essigsäure, Ausbeute 15%. Aus A. Nadeln, F. 176°. In gleicher Weise bildet sich aus Äthyl-p-chlorphenylazoacetoacetat das *Äthyl-α-chlorglyoxylsäure-p-chlorphenylhydrazon* (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **1932**. 137. 489). — *β-Jod-α-ketopropionaldehyd-o-nitrophenylhydrazon,* $C_9H_8O_3N_3J$ (VIII), aus A. gelbe Prismen, F. 174°. — *ω-Jod-α-ketopropionaldehyd-o-nitrophenylhydrazon,* gelbe Prismen, F. 189°. — *ω-Jod-α-ketopropionaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon,* $C_9H_7ON_2Br_2J$, gelbliche Nadeln aus A., F. 169°. — *ω-Jod-α-ketopropionaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon,* $C_9H_6ON_2Br_3J$ (IX), schwach gelbliche Prismen aus A., F. 150°. Wrkg. von KJ auf β,β,ω-Tribrom-α-ketopropionaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon. 2 g KJ in 10 ccm W. u. 2 g Substanz in 30 ccm Essigsäure bei 100°, 4 Stdn. Ergebnis vgl. oben. — *Äthyl-2,4,6-tribromphenylazo-γ,γ-dibromacetoacetat-N-acetat,* $C_{14}H_{11}O_4N_2Br_5$, aus A. Prismen, F. 178°. — *Äthyl-2,4,6-trichlorphenylazo-γ,γ-dibromacetoacetat-N-acetat,* $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl_3Br_2$, aus A. Prismen, F. 141°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1985—88. Dez. Oxford, Queen's College Lab.) Beyer.

H. I. Waterman, J. J. Leendertse und **A. C. Ter Poorten**, *Polymerisation von Cyclohexen.* (Vgl. C. **1935**. II. 36.) Während Isobutylen durch $AlCl_3$ in Pentan bei —78° in heftiger Rk. polymerisiert wird (C. **1934**. II. 1757), wird *Cyclohexen* (Kp.$_{769}$ 83 bis 83,4°, $D.^{20}_4$ 0,8093, n_D^{20} = 1,4468) unter den gleichen Bedingungen kaum verändert; auch bei 0° u. selbst bei 40° erfolgt nur eine schwache Polymerisation; dagegen kann man bei 70° eine ziemlich rasche Polymerisation erzielen. In Ggw. von 6—7% $AlCl_3$ sind in 7 Stdn. > 50% des Cyclohexens polymerisiert. Eigg. der Rk.-Prodd. s. Original. Mit HCl u. $AlCl_3$ reagiert Cyclohexen auch bei —78° unter Bldg. von Chlorcyclohexan u. Chlorpolycyclohexylderivv., die durch Addition von HCl an Cyclohexenpolymere u. nicht nur durch Umwandlungen von intermediär gebildetem Cyclohexylchlorid entstehen; Cyclohexylchlorid wird durch $AlCl_3$ in Pentan bei —78° nicht verändert; auch ein Gemisch von Cyclohexylchlorid u. Cyclohexen verändert sich unter diesen Bedingungen nicht; ebenso reagiert Cyclohexen in Pentan bei Abwesenheit von $AlCl_3$ bei 0° bis —78° nicht mit HCl. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 245 bis 248. 15/2. 1935. Delft, Univ.) Ostertag.

P. Carré und **D. Libermann**, *Über das neutrale Cyclohexylsulfit.* Vff. zeigen, daß

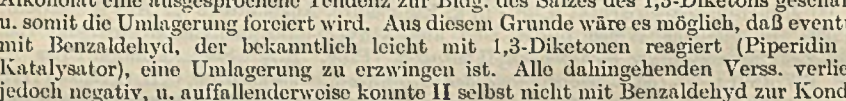
weder das von Voss u. Blanke (C. **1931**. I. 2603) noch das von Kitasato u. Sone (C. **1931**. I. 3448) als *neutrales Cyclohexylsulfit* beschriebene Prod., ersteres Kp.$_{19}$ 182°, letzteres Kp.$_{12}$ 55°, genanntes Sulfit ist. Nach der Vorschrift der ersteren Autoren Einw. von 1 Mol. $SOCl_2$ auf 2,2 Moll. Cyclohexanol) entsteht fast quantitativ Cyclohexen. Nach der Vorschrift der letzteren Autoren (in CS_2 in Ggw. von Pyridin) erhält man nach Verdampfen des Filtrats ein Öl, welches fast die Zus. des Cyclohexylsulfits besitzt, aber bei der Vakuumdest., selbst bei unter 12 mm, wie folgt zerfällt:

$$SO(OC_6H_{11})_2 = SO_2 + C_6H_{10} + C_6H_{11}\cdot OH.$$

Das Prod. von Kp.$_{12}$ 55° ist Cyclohexanol. Diese Zers. ist der anderer neutraler Alkylsulfite analog (vgl. C. **1935**. I. 1212) u. tritt auch ein, wenn man vorher den Rest des Pyridins in absol. Ä. mit HCl-Gas ausfällt. Das Destillat enthält jetzt allerdings etwas S; ein Teil des Sulfits scheint demnach zu dest. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 160—61. Jan. 1935.) Lindenbaum.

S. Danilow, W. Drjachlitzyna, O. Manochina und **N. Orlowa**, *Die Benzyläther des Äthylenglykols und Glycerins im Zusammenhang mit der Synthese der einfachen Celluloseäther.* Ist im wesentlichen ident. mit der C. **1935**. I. 1860 referierten Arbeit. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] **1934**. Nr. 2. 11—16. März/April.) Maur.

M. Henze, *Über Isomerisierung bei Oxyketonen. Umlagerung des „Phenylketols"* ($C_6H_5CHOH\cdot CO\cdot CH_2CO\cdot CH_3$). Das *Phenylketol*, $C_6H_5CO\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COCH_3$ (I) (vgl. Henze u. Müller, C. **1931**. II. 2320), das sich in Lsg. beim Aufbewahren oder Erhitzen über den F. niemals spontan umzulagern scheint, konnte durch Na-Alkoholat glatt in sein Isomeres, $C_6H_5CHOH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (II) übergeführt werden, das sich in allen Eigg. von I unterscheidet. Beweisend für die Strukturformel II ist das Red.-Vermögen gegen Ag- u. alkal. Cu-Salzlsgg. (α-Ketol) sowie die Rkk., die es als 1,3-Diketon charakterisieren (rote $FeCl_3$-Rk., Salze, Bldg. eines Pyrazolderiv.). Oxydation lieferte nur Benzoesäure, dagegen gab die Zers. mit Alkali neben viel Benzoesäure wenig Mandelsäure u. Phenylacetylcarbinol, das jedoch nur als Osazon isoliert werden konnte, wodurch über die Stellung der OH- u. CO-Gruppe im Ketol selbst nichts ausgesagt wird, da das gleiche Osazon auch aus dem isomeren Benzoylmethylcarbinol entsteht. Bezüglich der Umlagerung von I nimmt Vf. an, daß durch das Na-Alkoholat eine ausgesprochene Tendenz zur Bldg. des Salzes des 1,3-Diketons geschaffen u. somit die Umlagerung forciert wird. Aus diesem Grunde wäre es möglich, daß eventuell mit Benzaldehyd, der bekanntlich leicht mit 1,3-Diketonen reagiert (Piperidin als Katalysator), eine Umlagerung zu erzwingen ist. Alle dahingehenden Verss. verliefen jedoch negativ, u. auffallenderweise konnte II selbst nicht mit Benzaldehyd zur Kondensation gebracht werden.

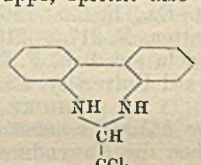


Versuche. *Phenylketol* II, $C_{11}H_{12}O_3$, aus I in absol. A. beim Versetzen mit alkoh. Na-Äthylatlsg. u. anschließender Zers. der Na-Verb. mit h. verd. H_2SO_4; aus Ä.-PAe. rhomb. Krystalle, F. 59—59,5°. Bezüglich Farbrkk. u. krystallograph. Daten vgl. Original. *Cu-Salz*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Cu\cdot C_2H_5OH$, beim Versetzen der alkoh. Lsg. des Ketols mit wss. Cu-Acetatlsg.; blaßblaue Krystalle aus A., F. 147°, beim Stehen an der Luft verliert die Verb. langsam den Krystallalkohol. — *Pyrazolverb. von* II, $C_{17}H_{16}ON_2$ (III oder IV), aus II in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin; aus Ä. schwach gelbliche, spießige Krystalle, F. 115°; unl. in Säuren u. Alkalien. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid tritt Acetylierung ein, wodurch bewiesen ist, daß die ursprüngliche Hydroxylgruppe des Ketols noch erhalten ist. *Acetylderiv.*, aus Ä.-PAe., F. 93°. I gibt mit Phenylhydrazin rote, schmierige, nicht zu reinigende Prodd., ähnlich verhalten sich die mit p-Nitro- oder Dinitrophenylhydrazin entstehenden Osazone. — *Benzoylmethylcarbinol-p-nitrophenylosazon*, $C_{21}H_{18}O_4N_6$, aus Essigsäure - Essigester rotgelbe Krystalle, F. 258—260°. — Bei der Oxydation von II wurde neben Benzoesäure u. Essigsäure in geringer Menge eine Verb. vom F. 210° erhalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**. 117—22. 25/3. 1935. Innsbruck, Univ.) Corte.

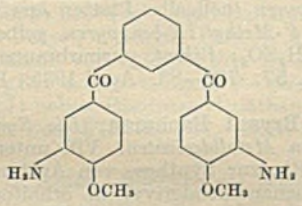
M. Henze, *Bemerkungen zur Kenntnis des „Ketols"* $CH_3COCHOHCH_2COCH_3$. Vf. fand, daß das spontan aus Acetessigsäure u. Methylglyoxal entstehende „Ketol" (vgl. C. **1932**. II. 3735 u. früher), für dessen feste Modifikation seinerzeit im Röhrchen eines gewöhnlichen F.-Best.-App. der F. 95° gefunden worden war, im Mikro-F.-App. bei 144° unter teilweisem Verdampfen schmilzt. Ferner wurde gefunden, daß der F. von der Qualität des Glases weitgehend abhängig ist (im Makroapp.: gewöhnliches Glas

95°, Jenaer Glas 124—128°, Quarzglas 130—132°). Daraus geht hervor, daß die Geschwindigkeit des Schmelzens von der Art des Glases katalyt. beeinflußt wird. Wahrscheinlich handelt es sich hier nicht um strukturelle Umlagerungen, sondern lediglich um Beeinflussung der Schnelligkeit der Rückwandlung der dimeren Form in die monomolekulare Form, denn es zeigte sich, daß das feste krystallisierende Ketol in Aceton doppeltes Mol.-Gewicht hat. Das Ketol bildet über eine Cycloform Assoziate von dimolarer Größe. Durch Temp.-Erhöhungen oder durch Lösen in gewissen Lösungsmm. zerfallen diese Assoziate. Da die glucosid. Äther derartiger Ketole noch leichter Assoziate bilden, wurde mittels methylalkoh. HCl der *Methyläther*, $(C_7H_{12}O_3)_2$, dargestellt (aus CH_3OH Täfelchen, F. 262°). — Bei einem Vers. wurden aus dem dimolaren Ketol in Pyridin große Krystalle erhalten, die an der Luft unter Abgabe von Pyridin verwitterten, u. die wahrscheinlich als ein Pyridinassoziat aufzufassen waren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**. 123—24. 25/3. 1935. Innsbruck, Univ.) Corte.

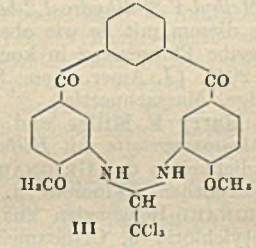
Richard Weiss und **Ludwig Chledowski**, *Bildung cyclischer Verbindungen aus aromatischen Diaminen mittels Chloral.* Vff. kondensieren Chloral mit *o,o'-Diaminobiphenyl.* Die entstehende Verb. muß die Konst. I haben, da aus ihr u. salpetriger Säure eine Dinitrosoverb. gebildet wird. Ferner wurde *4',4''-Dimethoxy-3',3''-diamino-m-dibenzoylbenzol* (II) durch Erhitzen in Chlf. mit einem Überschuß Chloral kondensiert. Dem Kondensationsprod. wird die Konst. III zugeschrieben, weil nur 1 Mol Chloral in die Rk. eintritt. Wäre die Verb. IV entstanden, dann wäre nicht einzusehen, warum die beiden NH_2-Gruppen sich verschieden verhalten sollten. Auch die Unlöslichkeit des Rk.-Prod. in verd. oder konz. HCl zeugt für die Abwesenheit einer freien NH_2-Gruppe, spricht also gegen Formel IV.



I

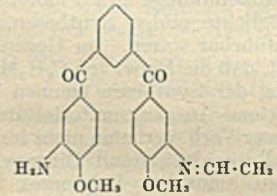


II

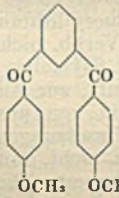


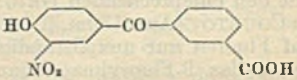
III

IV



V





VIII

Versuche. *Symm.-Trichloräthyliden-o,o'-diaminobiphenyl*, $C_{14}H_{11}N_2Cl_3$ (I). o,o'-Diaminobiphenyl u. Chloral werden in Bzl. ca. 3 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. Krystalle (aus A.), F. 111°. — *Dinitrosotrichloräthyliden-o,o'-diaminobiphenyl*, $C_{14}H_9O_2N_4Cl_3$, entsteht aus I u. $NaNO_2$ in Eg. unter Kühlung mit Eiswasser, Krystalle (aus A.). Zers. bei 133°. — Bei Einw. von Isophthalsäurechlorid auf Anisol in Ggw. von Al-Chlorid entsteht ein Gemenge aus *4',4''-Dimethoxy-m-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{18}O_4$ (V), F. 146—149° u. (infolge der umlagernden Wrkg. des Al-Chlorids) von *4',4''-Dimethoxy-p-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{18}O_4$, F. 239°. Zwecks Identifizierung wurde die zuletzt genannte Verb. auch aus Terephthalsäurechlorid u. Anisol dargestellt. — *4',4''-Dioxy-m-dibenzoylbenzol*, $C_{20}H_{14}O_4$ (VI). Aus V beim Kochen mit HBr-Eg. Blättchen + 2 H_2O (aus verd. A.), F. 215°. — *4',4''-Dimethoxy-3',3''-dinitro-m-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{16}O_8N_2$ (VII). Entsteht beim Kochen von V, suspendiert in Eg., mit konz. HNO_3. Nadeln (aus Eg.), F. 174—177°. — Daneben entsteht die durch ihre Löslichkeit in h. verd. NaOH abtrennbare *4'-Oxy-3'-nitro-m-benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_9O_6N$ (VIII). Gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.), die sich bei 231° verflüssigen. — *4'-Oxy-3'-nitro-m-benzoylbenzoesäureäthylester*, $C_{16}H_{13}O_6N$. Aus VIII u. alkoh. HCl. Gelbe Blättchen (aus A.), F. 130°. — *4',4''-Dioxy-3',3''-dinitro-m-dibenzoylbenzol*, $C_{20}H_{12}O_8N_2$. Aus VII durch Kochen mit HBr-Eg. oder aus VI + HNO_3 in Eg. Gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 195°. — II, $C_{22}H_{20}O_4N_2$. Aus VII durch Red. mit $SnCl_2$ + HCl. Gelbliche Krystalle (aus A.),

die nach voraufgehendem Erweichen bei 189° durchschmelzen. Sll. in wss. HCl u. k. Chlf. — *3',3''-Diacetyldiamino-4',4''-dimethoxy-m-dibenzoylbenzol*, $C_{26}H_{24}O_6N_2$. Durch Kochen von II in Eg. Schwachbräunliche Prismen (aus A.), F. 201°. — *3',3''-Tetraacetyldiamino-4',4''-dimethoxy-m-dibenzoylbenzol*, $C_{30}H_{28}O_8N_2$. Aus II beim Erhitzen mit Acetanhydrid. Blättchen (aus A.), F. 185°. — *Symm. Trichloräthyliden-3',3''-diamino-4',4''-dimethoxy-m-dibenzoylbenzol*, $C_{23}H_{19}O_4N_2Cl_3$ (III). Schwach bräunliche Nadeln (aus A.), F. 200° (Zers.). (Mh. Chem. **65**. 357—66. April 1935. Wien, Univ., I. Chem. Lab.) Elsner.

Louis F. Fieser und **Mary Fieser**, *1,2-Benzpyren*. Vff. berichten über die Darst. des 1,2-Benzpyrens, das durch gewisse Modifikationen der Methode von Cook u. Hewett (vgl. C. **1933**. II. 546) erhalten wurde. Die Kondensation des *Pyrens* mit Bernsteinsäureanhydrid in $C_6H_5NO_2$ (+ $AlCl_3$) erfolgte in der für Acenaphthen (vgl. C. **1933**. I. 422) angegebenen Weise u. das *Na-β-1-Pyrenoylpropionat* wurde nach Cook u. Hewett zur *γ-1-Pyrenylbuttersäure* (aus Xylol F. 187—188°) reduziert u. mit $SOCl_2$ in das Säurechlorid verwandelt. Dieses wurde in CS_2 mit $SnCl_4$ durch Kochen, Zers. mit Eis u. W.-Dampfdest. zum *Ketotetrahydrobenzpyren* (tiefgelbe Krystalle, F. 169—171°) cyclisiert. Mit Hydrazin-Na-Äthylat, nach Clemmensen (am besten in Dioxan) oder am besten durch Hydrierung mit Cu-Chromit in A. bei 200° unter Druck wurde das Keton zum *1',2',3',4'-Tetrahydro-1,2-benzpyren* (gelbe Platten aus A., F. 113°; *Pikrat*, rote Nadeln, F. 166°) reduziert u. dieses mit Se bei 330° zum *1,2-Benzpyren* (Platten aus Eg., beim Stehen mit Eg. oder A. daraus Nadeln, F. 176,5—177°) dehydriert. 1,2-Benzpyren wird auch durch Pyrolyse einer Mischung des cycl. Ketons mit Zn-Staub erhalten. Aus Ketotetrahydrobenzpyren mit CH_3MgJ: *4'-Methyl-1',2'-dihydro-1,2-benzpyren* (hellgelbe Platten aus verd. Eg., F. 155—156°). Aus diesem mit Se wie oben: *4'-Methyl-1,2-benzpyren*, gelbe Platten, F. 217,5—218°, rotgelbe Fluorescenz in konz. H_2SO_4; *Pikrat*, purpurbraune Nadeln aus Bzl., F. 203 bis 204°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 782—83. April 1935. Harvard University, Cambridge, Massachusetts.) Schicke.

Harry F. Miller und **G. Bryant Bachman**, *Die Synthese höherer benzenoider Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Metallderivaten*. Vff. untersuchen die Anwendungsmöglichkeiten der Grignard-Rk. zur Synthese von Anthracen-, Dihydroanthracen-, Acenaphthen-, Fluoren- u. Phenanthrenderivv. u. erhalten durch Umsetzung der Grignard-Reagenzien aus 9-Bromphenanthren u. Fluoren mit Alkylhalogeniden, Acetylchlorid u. Orthoameisensäureester einige neue Abkömmlinge des Fluorens u. Phenanthrens. Anwendung des 9-Fluoryllithiums ermöglichte einige Synthesen, die mit den entsprechenden Grignard-Verbb. nicht durchführbar waren. Im Gegensatz zu Courtot (Ann. Chim. [9] **4** [1915]. 84) stellen Vff. fest, daß die Einw. von C_2H_5MgBr auf Fluoren nur unvollständig verläuft; zur Ausführung der Synthesen trennen Vff. daher das 9-Fluorylmagnesiumbromid von unverändertem Ausgangsmaterial durch Ausziehen des Rk.-Prod. mit Ä. Die Umsetzungen mit dieser Verb. verliefen nicht immer n.; Butylbromid reagierte überhaupt nicht, mit Benzylbromid entstand Bibenzyl u. Bisdiphenylenäthan, Orthoameisensäureester lieferte ein amorphes Polymeres, mit Acetylchlorid jedoch wurde 9-Acetylfluoren erhalten. 9-Chlorfluoren reagiert mit Alkylmagnesiumhalogeniden in zweifacher Richtung: mit Phenyl-, n-Amyl-, n-Butyl- u. Cyclohexyl-MgBr entstand in äther. Lsg. Bisdiphenylenäthan, in Bzl. wurde jedoch aus Cyclohexyl-MgBr Cyclohexylfluoren erhalten. Vff. nehmen an, daß RMgX-Verbb. mit Alkylhalogeniden n. reagieren, während solche vom Typus R_2Mg zu Kupplungsprodd. führen u. daß das Gleichgewicht $2\ RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$ durch Lösungsmm. beeinflußt wird; so begünstigt Bzl. die Bldg. von RMgX, welches mit 9-Chlorfluoren n. reagiert, während in äther. Lsg. vorwiegend R_2Mg vorhanden ist. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung lieferte C_2H_5MgJ, welches in äther. Lsg. vorwiegend als RMgX vorliegt, mit 9-Chlorfluoren zu 65% 9-Äthylfluoren, u. nur zu ca. 20% erfolgte Kupplung. 9-Bromanthracen, 2-Bromfluoren u. 3-Bromacenaphthen lieferten keine metallorganischen Verbb. u. Vff. konnten das von Grignard, Bellet u. Courtot (Ann. Chim. [9] **4** [1915]. 52) beschriebene 2-Acenaphthylmagnesiumbromid nicht isolieren. Ebensowenig entstand aus 9,10-Dihydroanthracen mit C_2H_5MgBr die entsprechende Grignard-Verb.

Versuche. Die *Kohlenwasserstoffe* wurden durch fraktionierte Dest. im Vakuum u. wiederholte Krystallisation aus geeigneten Lösungsmm. gereinigt. — *Dihydroanthracen*, durch Red. von Anthracen mit Na in fl. NH_3, F. 104—105° (aus A.). — *Bromkohlenwasserstoffe. 9-Bromphenanthren*, durch Erhitzen von Phenanthrendibromid

(nach AUSTIN, Trans. Chem. Soc. **1908**. 1763) Kp.$_{760}$ 360°, Kp.$_{22}$ 238—241°, F. 65° (aus A.). *9-Bromanthracen*, in ähnlicher Weise, F. 100°. *2-Bromfluoren*, F. 110° nach CLARKSON u. GOMBERG (vgl. C. **1930**. II. 2649). *3-Bromacenaphthen*, Kp.$_{30}$ 204—209°, Kp.$_{760}$ 327—332°, F. 52°, nach CROMPTON u. WALKER (Trans. Chem. Soc. **1912**. 958). — *Grignardreagentien*. Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit Mg in Ä. u. zugeben von Bzl. oder Xylol. 9-Fluorylmagnesiumbromid aus Fluoren mit C_2H_5MgBr in h. Xylol u. Auswaschen des Rk.-Prod. mit Ä. — *9-Fluoryllithium*, aus Butyl- oder Methyllithium mit Fluoren in h. Xylol. — *Reaktionen des 9-Phenanthrylmagnesiumbromids. 9-n-Propylphenanthren*, mit n-C_3H_7Br in Ä.-Bzl. (1 : 1), Kp.$_{22}$ 265—267°, Platten aus A., F. 74°, *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 134°; *9-n-Butylphenanthren*, mit n. C_4H_9Br, Kp.$_{20}$ 282—284°, F. 58°, *Pikrat*, F. 99,5°; *9-Acetylphenanthren*, mit CH_3COCl, aus Methanol F. 73—74°, *Pikrat*, F. 107°, *Oxim*, F. 154—155°; *Phenanthren-9-aldehyd*, mit Orthoameisensäureester u. Hydrolyse des erhaltenen Öls mit 25%ig. H_2SO_4, F. 99—100° aus A. (gereinigt über Bisulfitverb.), *Acetal*, F. 79—80°, *Oxim*, F. 156 bis 157°. — *Reaktionen des 9-Fluorylmagnesiumbromids*; mit Benzylbromid in Xylol entstand *Bisdiphenylenäthan*, F. 244—245° u. *Bibenzyl*, F. 52° (identifiziert durch Nitrierung zu p,p'-Dinitrobibenzyl, aus verd. Eg. F. 176—178° u. Oxydation mit $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoesäure, F. 233—235°); mit n-Propyl- u. n-Butylbromid keine Rk.; mit Acetylchlorid: *9-Acetylfluoren*, Nadeln aus A., F. 107°, *Oxim*, F. 167°; mit Orthoameisensäureester Krystalle vom F. 255° u. eine amorphe M. vom F. 198—200°, die mit Essigsäureanhydrid die Verb. vom F. 255° lieferte. — *Reaktionen des 9-Fluoryllithiums*; mit n-Butylbromid in Xylol: *9-n-Butylfluoren*, Kp.$_{33}$ 192—195°, Platten aus A., F. 101°; mit Acetylchlorid: *9-Acetylfluoren*; mit Orthoameisensäureester kein Aldehyd, auch die Verb. vom F. 255° (vgl. oben) wurde nicht beobachtet. — *Reaktionen des 9-Chlorfluorens*; mit n-Butyl-, n-Amyl-, Phenyl- u. Cyclohexylmagnesiumbromid in Ä. oder Bzl. (mit Ausnahme von $C_6H_{11}MgBr$): *Bisdiphenylenäthan*, F. 244—245°; in Bzl. mit Cyclohexyl-MgBr: neben vorigem *9-Cyclohexylfluoren*, Nadeln aus A., F. 102—103°; mit C_2H_5MgJ: neben Bisdiphenylenäthan *9-Äthylfluoren*, aus A. F. 106 bis 107°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 766—71. April 1935. Ohio, State University, Columbus, Ohio.) SCHICKE.

Nicolas Maxim und **G. Aldea**, *Wirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf α-Phenyl-β-furylacrylsäurenitril.* (Vgl. C. **1935**. I. 1373.) *α-Phenyl-β-furylacrylsäurenitril* (I) reagiert mit RMgX-Verbb. ebenso wie α-Phenylzimtsäurenitril, d. h. unter Addition an die Konjugation im Sinne der THIELEschen Theorie u. Bldg. von gesätt. Nitrilen:

$$C_4H_3O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C\vdots N\ (I) + RMgX \rightarrow C_4H_3O\cdot CHR\cdot C(C_6H_5):C:N\cdot MgX \xrightarrow{\text{Hydrolyse}}$$
$$C_4H_3O\cdot CHR\cdot C(C_6H_5):C:NH \rightarrow C_4H_3O\cdot CHR\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\vdots N.$$

Diese Nitrile wurden zu den Säuren verseift u. einige Derivv. letzterer dargestellt.

Versuche. *α-Phenyl-β-furylvaleronitril*, $C_{15}H_{15}ON$. Aus I (HOWARD u. FORST, Liebigs Ann. Chem. **250**. 159) u. C_2H_5MgBr; Komplex mit verd. Eg. zers. Kp.$_{18}$ 181°. — *α-Phenyl-β-furylvaleriansäure*, $C_{15}H_{16}O_3$. 10 g des vorigen in 75 g A. u. 25 g W. mit 35 g KOH 40 Stdn. gekocht, mit W. verd., A. abdest., mit HCl gefällt, aus Soda + HCl umgefällt. Aus verd. Eg., F. 93°. — *Chlorid*. Durch Kochen mit $SOCl_2$ in Bzl. Kp.$_{18}$ 167°. — *Amid*, $C_{15}H_{17}O_2N$. 1. Durch Eintropfen des vorigen in k. konz. NH_4OH. 2. 5 g Nitril mit 50 g 20%ig. alkoh. KOH 12 Stdn. gekocht usw. Aus W. oder Bzl. Krystalle, F. 136°. — *Äthylester*, $C_{17}H_{20}O_3$. 5 g Säure, 25 g A. u. 5 g konz. H_2SO_4 6 Stdn. gekocht, in W. gegossen, ausgeäthert usw. Kp.$_{22}$ 180°, aromat. riechend. — Darst. der folgenden Verbb. analog. — *α-Phenyl-β-furylcapronitril*, $C_{16}H_{17}ON$. Aus I u. C_3H_7MgBr. Kp.$_{23}$ 191°. — *α-Phenyl-β-furylcapronsäure*, $C_{16}H_{18}O_3$, aus verd. Eg., F. 124°. — *Chlorid*, Kp.$_{18}$ 174—175°. — *Amid*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus W. oder Bzl. Krystalle, F. 164°. — *Äthylester*, $C_{18}H_{22}O_3$, Kp.$_{18}$ 184°. — *α-Phenyl-β-furyl-δ-methylcapronitril*, $C_{17}H_{19}ON$. Aus I u. i-C_4H_9MgCl. Kp.$_{19}$ 187°. — *α-Phenyl-β-furyl-δ-methylcapronsäure*, $C_{17}H_{20}O_3$, aus W., F. 107°. — *Chlorid*, Kp.$_{25}$ 185°. — *Amid*, $C_{17}H_{21}O_2N$, aus Bzl., F. 132°. — *Äthylester*, $C_{19}H_{24}O_3$, Kp.$_{18}$ 184—185°. — *α,β-Diphenyl-β-furylpropionitril*, $C_{19}H_{15}ON$. Aus I u. C_6H_5MgBr. Kp.$_{15}$ 225°, viscos. — *α,β-Diphenyl-β-furylpropionsäure*, $C_{19}H_{16}O_3$, aus verd. Eg., F. 172°. — *Chlorid*, Kp.$_{14}$ 210°. — *Amid*, $C_{19}H_{17}O_2N$. Aus vorigem in Bzl. mit NH_3-Gas. Aus Bzl., F. 179°. — *Äthylester*, $C_{21}H_{20}O_3$, Kp.$_{10}$ 213°, fest, aber nicht krystallisierbar. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 582—91. April 1935.) LB.

Nicolas Maxim und **R. Mavrodineanu**, *Über das Verfahren von Bouveault für die Darstellung von Aldehyden aus Organomagnesiumverbindungen und N-disubstituierten*

Formamiden. Bouveault (Bull. Soc. chim. France [3] **31** [1904]. 13) hat durch Einw. von RMgX-Verbb. auf N-disubstituierte Formamide Aldehyde erhalten:

$$H\cdot CO\cdot NR_2 + R'MgX \longrightarrow R'\cdot CH(OMgX)\cdot NR_2 \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} R'\cdot CH(OH)\cdot NR_2 \longrightarrow NHR_2 + R'\cdot CHO.$$

Er hat aber beobachtet, daß sich in gewissen Fällen auch sehr geringe Mengen von tertiären Aminen bilden: $H\cdot CO\cdot NR_2 + 2R'MgX = R'_2CH\cdot NR_2 + MgO + MgX_2$. Letztere Rk. kann zur Hauptrk. werden (vgl. Vigier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **135** [1911]. 955; Maxim, C. **1927**. II. 1240). Um die Bedingungen des Rk.-Verlaufes im einen oder anderen Sinne zu ermitteln, haben Vff. einerseits N-Diäthylformamid (I), N-Methylformanilid (II), N-Äthylformanilid (III), N-Diphenylformamid (IV) u. Formpiperidid (V), andererseits C_2H_5MgBr, C_3H_7MgBr u. i-C_4H_9MgCl verwendet. — Bei Einw. von 3 Moll. RMgX auf 1 Mol. Amid bildet sich in allen Fällen reichlich tertiäres Amin, am meisten aus I u. V. Hier eignet sich die Bouveaultsche Rk. eher für die Darst. der tertiären Amine als für die der Aldehyde. Die Menge des zurückgewonnenen Amids ist immer sehr gering. — Bei Verwendung äquimolarer Mengen von Amid u. RMgX erhält man hauptsächlich Aldehyd, besonders in den Fällen II, III u. IV, bei IV fast ausschließlich. I u. V liefern mehr tertiäres Amin als Aldehyd. Immer wird reichlich (20—40%) Amid zurückgewonnen. RMgX-Verbb. mit schwerem R geben mehr Aldehyd als solche mit leichtem R.

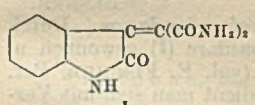
Versuche. Allgemeine Arbeitsweise: In Ä. gel. Amid in die mit Kältegemisch gekühlte RMgX-Lsg. tropfen, mit verd. H_2SO_4 zers. Äth. Schicht liefert nach Waschen mit $NaHCO_3$-Lsg. usw. den Aldehyd. Wss. Lsg. mit NH_4OH alkalisieren u. ausäthern, Ä.-Rückstand in A. lösen, mit 10%ig. HCl neutralisieren (Lackmus), zur Trockne verdampfen, mit Ä. ausziehen, in wenig W. lösen, Amin mit festem KOH abscheiden, in Ä. aufnehmen usw. — Aus 180 g (3 Moll.) C_3H_7Br, 36 g Mg u. 50 g (1 Mol.) I: 30 g *4-[Diäthylamino]-heptan*, $C_{11}H_{25}N = (C_3H_7)_2CH\cdot N(C_2H_5)_2$, Kp.$_{20}$ 86°, stark bas. riechend. *Pikrat*, $C_{17}H_{28}O_7N_4$, aus A. gelbe Krystalle, F. 85°. In HCl mit $K_3Fe(CN)_6$ der Komplex $C_{11}H_{25}N, H_3Fe(CN)_6$. — Aus 115 g (3 Moll.) C_2H_5Br, 24 g Mg u. 50 g (1 Mol) III: 26 g *3-[Äthylphenylamino]-pentan*, $C_{13}H_{21}N = (C_2H_5)_2CH\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$, Kp.$_{15}$ 125°. *Pikrat*, $C_{19}H_{24}O_7N_4$, aus A. Krystalle, F. 82°. Komplex $(C_{13}H_{21}N)_2$, $H_3Fe(CN)_6$. — Aus 83 g (3 Moll.) i-C_4H_9Cl, 20 g Mg u. 46 g (1 Mol.) III: 1. 6 g *Isovaleraldehyd*, Kp. 92°. 2. 30 g *4-[Äthylphenylamino]-2,6-dimethylheptan*, $C_{17}H_{29}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$, Kp.$_{18}$ 142°. Komplex $C_{17}H_{29}N, H_3Fe(CN)_6$. — Aus 133 g (3 Moll.) C_2H_5Br, 25 g Mg u. 50 g (1 Mol.) II: 20 g *3-[Methylphenylamino]-pentan*, $C_{12}H_{19}N = (C_2H_5)_2CH\cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, Kp.$_{12}$ 128°. Komplex $(C_{12}H_{19}N)_2$, $H_3Fe(CN)_6$. — Aus 90 g (3 Moll.) i-C_4H_9Cl, 21 g Mg u. 45 g (1 Mol.) II: 1. 10 g *Isovaleraldehyd*. 2. 20 g *4-[Methylphenylamino]-2,6-dimethylheptan*, $C_{16}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, Kp.$_{18}$ 152°. Komplex $C_{16}H_{27}N, H_3Fe(CN)_6$. — Aus 51 g (3 Moll.) i-C_4H_9Cl, 11,1 g Mg u. 30 g (1 Mol.) IV: 1. 5 g *Isovaleraldehyd*. 2. 12 g *4-[Diphenylamino]-2,6-dimethylheptan*, $C_{21}H_{29}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot N(C_6H_5)_2$, Kp.$_7$ 185°. Mit $H_3Fe(CN)_6$ Gemisch von mono- u. dimolekularem Komplex. — Aus 116 g (3 Moll.) C_2H_5Br, 25,4 g Mg u. 40 g (1 Mol.) V: 1. Nur Spuren Aldehyd. 2. 32 g *3-Piperidinopentan*, $C_{10}H_{21}N = (C_2H_5)_2CH\cdot NC_5H_{10}$, Kp. 185°. *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_7N_4$, aus A., F. 107°. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 591—600. April 1935.) Lindenbaum.

Nicolas Maxim und **N. Stancovici**, *Über α-Phenyl-β-furylacrylsäure und einige ihrer Derivate.* Darst. der *α-Phenyl-β-furylacrylsäure* nach Röhmer (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 282). 6 g Furfurol, 10 g Na-Phenylacetat u. 24 g Acetanhydrid 6 Stdn. gekocht, in W. gegossen, Nd. wiederholt aus konz. Sodalsg. (Kohle) + HCl umgefällt. Krystalle, F. 144°. — *Chlorid.* Säure in trockenem Bzl. gel., Lsg. von $SOCl_2$ in Bzl. eingetropft, 4 Stdn. auf 60° erwärmt, dann dest. Kp.$_{15}$ 183°, erstarrend, F. 43°. Wird rasch braungrün. — *Methylester*, $C_{14}H_{12}O_3$. 10 g Säure, 60 g CH_3OH u. 10 g konz. H_2SO_4 4 Stdn. gekocht, in W. gegossen. Aus A. gelbliche Krystalle, F. 88°. — *Äthylester*, $C_{15}H_{14}O_3$. Analog. Aus CH_3OH Krystalle, F. 54°. — *n-Propylester*, $C_{16}H_{16}O_3$. 10 g obigen Chlorids mit 30 g Propylalkohol 4 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen usw. Kp.$_{17}$ 187°. — *n-Butylester*, $C_{17}H_{18}O_3$. Analog mit 10 g Butylalkohol. Kp.$_{17}$ 204°, gelb, viscos. — *n-Amylester*, $C_{18}H_{20}O_3$. Analog. Kp.$_{17}$ 210°, gelb. — *Amid*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Aus dem Chlorid in absol. Ä. mit NH_3-Gas (Kältegemisch). Aus W. weiße Krystalle, F. 127°. — *Diäthylamid*, $C_{17}H_{19}O_2N$. Lsg. des Chlorids in trockenem Bzl. in gleiche Lsg. von $NH(C_2H_5)_2$ unter starker Kühlung getropft, 1 Stde. erwärmt, Filtrat mit W. gewaschen usw. Kp.$_{17}$ 211°. — *Anilid*, $C_{19}H_{15}O_2N$. Wie vorst. Kp.$_{11}$ 255°,

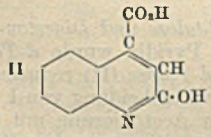
sehr viscos, aus A. weiße Krystalle, F. 104°. — *Methylanilid*, $C_{20}H_{17}O_2N$, Kp.$_{17}$ 234°, sehr viscos. — *Äthylanilid*, $C_{21}H_{19}O_2N$, Kp.$_{18}$ 236°, sehr viscos. — *Dimethylamid*, $C_{15}H_{15}O_2N$. 7 g $NH(CH_3)_2$, HCl in 5 ccm W. gel., 30 g Ä. u. unter Kühlung 7 ccm 70%ig. K_2CO_3-Lsg. zugegeben, äth. Lsg. von 10 g Chlorid eingetropft, 3 Stdn. gekocht u. dest. Kp.$_{16}$ 205°. — *Diphenylamid*, $C_{25}H_{19}O_2N$. Chlorid u. $NH(C_6H_5)_2$ in Toluol $^1/_2$ Stde. im Bad von 135—140° erhitzt, Filtrat dest. Kp.$_{12}$ 272°, aus Ä. hellgelbe Krystalle, F. 108°. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 600—05. April 1935. Bukarest [Rum.], Univ.) Lindenbaum.

G. Sanna, *Über Polyhalogenketone.* II. *Indol.* (I. vgl. C. **1931**. I. 2476). Nach den in der vorigen Mitt. beschriebenen Methoden werden Polyhalogenderivv. des *Indols* selbst gewonnen. Beim *Indol* kann die Seitenkette an drei verschiedenen Stellen eingreifen, in 1-, 2- oder 3-Stellung. Durch Einw. von *Dichloracetylchlorid* auf die *Magnesiumverb. des Indols* in wasserfreiem Ä. entstehen 2 Prodd.: Neben *1,3-Bis-[dichloracetyl]-indol* das in Ä. weniger l. *3-Dichloracetylindol* (*3-Indacylidenchlorid*), $C_{10}H_7ONCl_2$, Nadeln, F. 202°. Liefert mit K-Acetat [*Bis-(acetyloxy)-methyl*]-[*indolyl-(3)*]-*keton*. Bei der Kalischmelze entsteht *Indolcarbonsäure-(3)*. Wenn *3-Dichloracetylindol* in Methanol mit einer konz. wss. Lsg. von KBr mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt wird, entsteht *3-Dibromacetylindol* (*3-Indacylidenbromid*). *3-Dichloracetylindol* liefert bei mehrstd. Kochen mit 5%ig. KOH nach dem Ansäuern mit verd. HCl *Indolyl-(3)-glykolsäure*, Krystalle, F. 174°. Wenn *Trichloracetylchlorid* in wasserfreiem Ä. unter Kühlung auf die *Magnesiumverb. des Indols* einwirkt, so entstehen nach dem Zers. durch Eis 2 Verbb. Ein Teil bleibt in Ä. gel., der andere in Suspension an der Berührung der wss. Fl. mit der äth. Lsg. Der feste Teil bildet Tafeln (aus A.), F. 228°. Diese Verb. ist das *3-Trichloracetylindol* (*β-Indoylchloroform*), $C_{10}H_6ONCl_3$. Es liefert bei der Kalischmelze *Indolcarbonsäure-(3)*. Neben der genannten Verb. erhält man aus dem in Ä. unl. Teil eine in A. weniger l. Verb.: *1,3-Bis-[trichloracetyl]-indol*, $C_{12}H_5O_2NCl_6$, F. 175°. Durch Einw. von KOH wird die am N haftende Kette abgespalten unter Bldg. der Verb. vom F. 228°. *3-Trichloracetylindol* liefert bei 6-std. Kochen mit 5%ig. KOH *Indolcarbonsäure-(3)*, F. 218°. K_2CO_3 läßt in sd. wss. Lsg. das Prod. zum Teil unverändert, zum Teil verharzt es, außerdem bilden sich geringe Mengen eines Prod., das in Analogie zum Verh. des *Methylketoylchloroforms* (vgl. C. **1931**. I. 2476) *Indolyl-(3)-glyoxylsäure* sein dürfte. Durch Einw. von KBr u. KJ bleibt *β-Indoylchloroform* in wss. alkoh. Lsg. unverändert. Durch Erhitzen von *3-Dichloracetylindol* mit konz. wss. Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht *Indolcarbonsäureamid-(3)*, $C_9H_8ON_2$, Krystalle, F. 201°. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari **4**. 28—33. 1934. Cagliari, Univ.) Fiedler.

H. G. Lindwall und **Arthur J. Hill**, *Kondensationsreaktionen cyclischer Ketone.* 3. *Oxindolmalonsäurederivate.* (2. vgl. C. **1930**. I. 2099.) *3-[Bis-(aminoformyl)-methylen]-oxindol*, $C_{11}H_9O_3N_3$ (I), durch Erhitzen von Isatin mit Malonamid in A. in Ggw. von NH_3, gelbe Platten, F. 245°. — *3-[Bis-(anilinoformyl)-methylen]-oxindol*, $C_{23}H_{17}O_3N_3$, mit Malonanilid, gelbe Nadeln, F. über 320°. — *Tetraäthylester von 3,3-Bis-[dicarboxymethyl]-oxindol*, $C_{22}H_{27}O_9N$, aus Isatin u. Malonester (+ Diäthylamin) in A., schwach gelbe Platten, F. 152°. — Erhitzen von Isatin u. Malonsäure in 10%ig. ammoniakal. absol. A. ergibt das Di-NH_4-Salz des *3-[Dicarboxymethylen]-oxindols*. Daraus das Di-Ag-Salz, $C_{11}H_5O_5$-NAg_2. Behandlung beider Salze mit Mineralsäuren liefert *2-Oxycinchoninsäure* (II), deren Äthylester auch aus dem Di-NH_4-Salz mit alkoh. HCl entsteht. — Erhitzen des Di-NH_4-Salzes mit rotem P in HJ führt zu *2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrocinchoninsäure*, F. 218°. — Einleiten von H_2S in die wss. Suspension obigen Di-Ag-Salzes liefert ein Prod., dessen H_2O_2-Oxydation Isatin ergibt. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 735—37. April 1935. New York Univ.; New Haven [Conn.], Yale Univ.) Behrle.



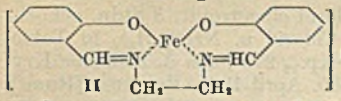
I

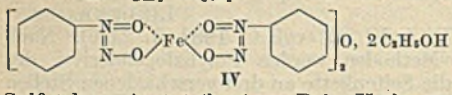


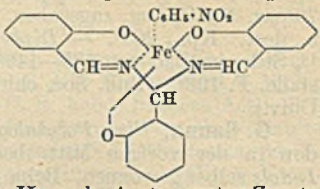
II

Tokuichi Tsumaki, *Über einige Eisenverbindungen mit Nebenvalenzringen.* In Fortsetzung der Unterss. von Pfeiffer, Breith, Lübbe u. Tsumaki (vgl. C. **1933**. II. 712) berichtet Vf. über weitere Fe-Komplexverbb. dieser Art. Als Vf. zur Herst. des l. c. beschriebenen Salicylaldehydäthylendiiminferrioxyds (I) $FeSO_4$ auf Salicylaldehyd u. Äthylendiamin in Pyridin einwirken ließ, entstanden schwarzviolette Krystalle des *Salicylaldehydäthylendiiminferrihydroxyds*, $(C_{16}H_{14}O_2N_2Fe)\cdot OH$ mit $^1/_4$ Mol Pyridin (II), das selbst bei 130° nicht abgegeben wird. Das Fe-Atom

ist 3-wertig, die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit KCNS blutrot. II, in h. Pyridin gel. oder mit anderen bas. Substanzen behandelt, geht in das braune, krystalline Oxyd I über. I oder II ergeben beim Lösen in verd. H_2SO_4 bzw. Essigsäure das komplexe





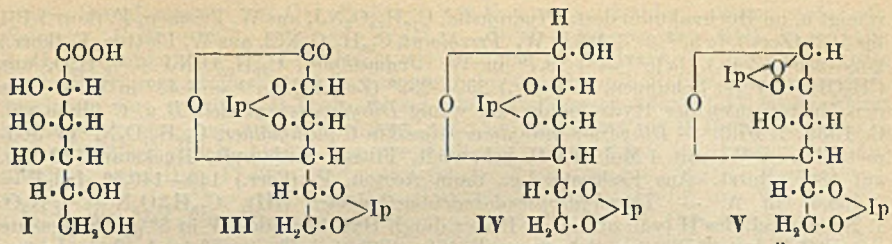


Sulfat bzw. Acetat (l. c.). — Beim Umkrystallisieren von II aus h. Aceton unter Zusatz von mit CO_2 gesätt. W. u. Einleiten von CO_2 entstand das violettbraune *Salicylaldehydäthylendiiminferrihydroxyd* mit 2 Mol H_2O, die bei 140° nicht abgegeben wurden. KCNS färbt die schwefelsaure Lsg. blutrot, Fe ist wieder 3-wertig. — Bei Einw. von $FeSO_4$ auf eine Mischung von Salicylaldehyd + 25%ig. NH_3 in A. bei W.-Badtemp. entstanden uneinheitliche Krystalle, aus denen durch Behandlung mit Pyridin u. Nitrobenzol fast schwarze Krystalle des *Trisalicylaldehyddiimineisens* mit 1 Mol Nitrobenzol (III), $C_{21}H_{15}O_3N_2Fe \cdot C_6H_5NO_2$, isoliert werden konnten. Es ist das komplexe Fe-Salz des Hydrosalicylamids. Bei 150° wird das Mol $C_6H_5NO_2$ abgegeben, als Rückstand bleibt ein schwarzes Pulver. Beim Erwärmen der Verb. in verd. H_2SO_4 tritt Zers. ein; KCNS färbt die Lsg. wieder blutrot. — Bei Rk. von $FeSO_4$ mit Cupferron in wss. Lsg. entstand ein rotbrauner Nd., der in Chlf. gel. u. mit A. u. W. ausgefällt wurde: *Phenylnitrosohydroxylaminferrioxyd* mit 2 Mol A., $C_{24}H_{20}O_9N_8Fe \cdot 2\,C_2H_5OH$ (IV). Aus h. Chlf. mit A. gefällt glänzende dunkelbraune Krystalle. Beim Erhitzen auf 110° wird der Krystall-A. abgegeben; gleichzeitig zers. sich das alkoholfreie Oxyd. Aus dem Filtrat von IV wurde noch Phenylnitrosohydroxylamineisen (vgl. BAMBERGER u. BAUDISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 3568) erhalten, aus A. rotbraune Tafeln. — Zum Schluß Betrachtungen über die Konstst. dieser Verbb. im Vergleich mit denen des Hämatins u. Hämins. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 74—81. Febr. 1935. Osaka, Hochschule. [Orig.: dtsch.]) PANGRITZ.

Susil Kumar Ray, *Parachor und chemische Konstitution.* Teil I. *Struktur der Kohlenhydrate.* Oberflächenspannung u. D. von *d-Glucose* (I), *d-Fructose* (II), *Saccharose* (III), *Pentaacetyl-d-glucose, Octaacetylsaccharose* u. *Octaacetylmaltose* wurden im geschmolzenen Zustand bestimmt u. daraus die Parachorwerte gewonnen. Diese befinden sich in guter Übereinstimmung mit den auf Grund der Ringform, nicht aber mit den auf Grund der offenen Kettenform errechneten Parachorwerten. — Ferner wurden für I, II, III u. *Maltose* die Parachorwerte in wss. u. in Pyridinlsg. bestimmt (vgl. C. **1935**. I. 370). (J. Indian chem. Soc. **11**. 843—47. Nov. 1934. Kalkutta, Presidency-College.) ELSNER.

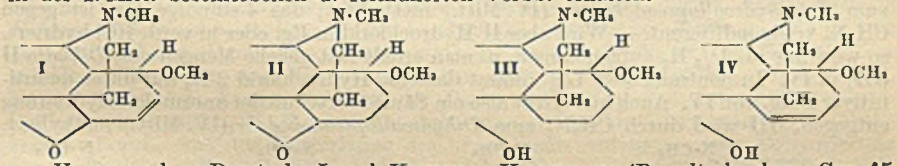
W. Bosshard, *d-Talose, Diaceton-d-talose und Diaceton-d-talonsäurelacton.* Durch Erhitzen von d-Galaktonsäure in wss. Pyridin wurde *d-Talonsäure* (I) gewonnen u. diese als Lacton mit Na-Amalgam zu *d-Talose* (II) reduziert (vgl. E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891] 3625). Zur Abscheidung von I bedient man sich mit Vorteil des Kaliumsalzes. II liefert bei der Acetonierung mit $CuSO_4$ u. wenig Schwefelsäure ein öliges *Gemisch* aus mindestens 2 *Diacetonverbb.* Eine hiervon muß eine freie Hydroxylgruppe in 1-Stellung besitzen, wie sich aus der Jodtitration nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL u. aus der Oxydation mit alkal. Permanganat zu *Diaceton-d-talonsäure-γ-lacton* (III) ergibt; dieser Diacetonverb. wird deshalb die Konst. IV zugeschrieben. Der von alkal. Permanganat u. von alkal. Hypojodit nicht angegriffene (größere) Teil des Gemisches hat wahrscheinlich die Konst. V. Da bei der Oxydation auch geringe Mengen öliger Säuren vorgefunden wurden, die nach Erhitzen mit Säuren FEHLINGsche Lsg. stark reduzieren, enthält das Gemisch vielleicht auch noch eine in 6-Stellung freie Diaceton-d-talose.

Versuche. *Kaliumsalz* von I, $C_6H_{11}O_7K$. Würfel (aus 60%ig. Methanol). F. 171—172°. $[\alpha]_D^{10} = +2{,}97°$ (W.; $c = 2{,}4$). Ll. in W., prakt. unl. in A. — *α-d-Talose* (II), grobe Krystalle. F. 128—130° (REICHELT-Mikroskop). $[\alpha]_D^{20} = +30°$ (5 Min.) $\longrightarrow$ +20,6° (W.; $c = 2$; Endwert). In einem Falle entstanden feine Nadeln, F. 123—127°. — *d-Talose-o-nitrophenylhydrazon* entsteht aus den Komponenten beim Erhitzen in Methanol auf dem W.-Bad. Gelbe Blättchen (aus absol. A.). F. 148,5 bis 149°. $[\alpha]_D^{18} = +88{,}3°$ (Methanol; $c = 0{,}5$). — III, $C_{12}H_{18}O_6$. Wird auch durch



direkte Acetonierung von d-Talonsäure-γ-lacton erhalten. Krystalle (aus Ä.). F. 129 bis 130°. $[\alpha]_D^{18} = +23 \pm 2^0$ (Aceton; c = 2). Wird beim Erhitzen mit verd. HCl zu d-Talonsäurelacton verseift. — Gemisch der *Diacetonverbb.* Sirup. Kp.$_{0,1}$ 120°. $[\alpha]_D^{22} = -18,5^0$ (Aceton; c = 2,5). Jodtitration nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL: 18,5°/$_0$ *Diaceton-d-talose* IV. — *Diaceton-d-talose* V = der bei der Oxydation vorstehenden Gemisches zurückbleibende Teil. Kp.$_{0,5}$ 110—120°. $[\alpha]_D^{20} = -25,2^0$ (Aceton; c = 3,1). (Helv. chim. Acta **18**. 482—90. 2/5. 1935. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Inst. f. allg. u. analyt. Chemie.) ELSNER.

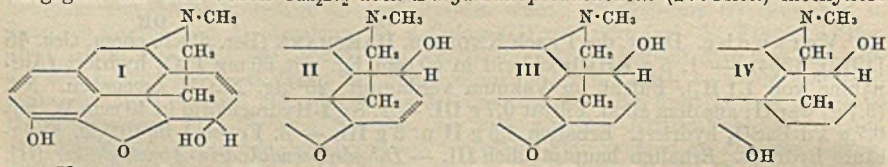
Lyndon Small und **Robert E. Lutz**, *Reduktionsstudien in der Morphinreihe. V. Dihydro- und Tetrahydropseudokodeinmethyläther.* (IV. vgl. C. **1935**. I. 2681.) Die reduktive Eliminierung des alkoh. OH unter Bldg. der Desoxykodeinderivv. ist ein neuer Rk.-Typus in der Morphinreihe, u. daher haben Vff. ihre Unterss. auf die Methyläther-reihe ausgedehnt, um festzustellen, ob auch das OCH_3 auf diese Weise entfernt werden kann. — *Pseudokodeinmethyläther* (I) verhält sich wie Pseudokodein (I. u. II. Mitt.), denn es liefert, wenn man es nach den verschiedenen früher beschriebenen Verff. katalyt. hydriert, hauptsächlich entweder das Dihydroderiv. II oder das Tetrahydroderiv. III. Tetrahydrodesoxykodein wurde nicht gefunden. Im Gegensatz zum Allopseudokodein (IV. Mitt.) zeigen also Verbb. mit der Pseudokodeinkonfiguration keine Neigung, bei der katalyt. Hydrierung die 8-ständige Gruppe zu verlieren. — Durch Red. des I mit Na u. A. entsteht fast quantitativ das Dihydroderiv. IV u. nur eine Spur der Dihydrodesoxykodeine. Also ist die Red.-Phase, welche beim Pseudo- u. Allopseudokodein die gleichzeitige Sprengung der C—O-Bindungen am C 5 u. C 8 einschließt, im Falle I fast ganz unterdrückt. — Die Verbb. I—IV wurden zu den ε-Methylmorphimethinderivv. partiell abgebaut u. letztere hydriert. So wurden die Methyläther der in der I. Mitt. beschriebenen u. formulierten Verbb. erhalten.



Versuche. Darst. des I nach KNORR u. HARTMANN (Ber. dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 1354). — 1. 5 g I-Hydrochlorid in 50 ccm Eg. mit 60 mg PtO_2 hydriert (Aufnahme von 1,1 H_2), Filtrat im Vakuum verdampft, 25°/$_0$ig. NaOH zugegeben. Nd. (3,7 g) war II; aus dem alkal. Filtrat 0,7 g III. — 2. 8 g I-Hydrochlorid in 40 ccm W. mit 0,7 g Pd-$BaSO_4$ hydriert. Erhalten 4,5 g II u. 3 g III. — 3. Freien I in 10°/$_0$ig. Essigsäure hydriert. Erhalten hauptsächlich III. — *Dihydropseudokodein-A-methyläther* (II), $C_{19}H_{25}O_3N$, aus Essigester-Lg. dicke Prismen, aus verd. A. Platten, F. (korr.) 127°, $[\alpha]_D^{25} = +35^0$ in A. *Perchlorat*, $C_{19}H_{26}O_7NCl$, aus W. Platten oder Prismen, F. (korr.) 243—244° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = -6,5^0$ in W. — *Dihydro-ε-methylmorphimethin-A-methyläther*, $C_{20}H_{27}O_3N$. Aus dem amorphen II-Jodmethylat mit 25°/$_0$ig. NaOH wie üblich. Aus 40°/$_0$ig. A. Platten oder Nadeln, F. (korr.) 102,5°, $[\alpha]_D^{27} = +202^0$ in A. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{28}O_3NCl + H_2O$, aus absol. A. Krystalle, F. (korr.) 219—220°, $[\alpha]_D^{27} = +157^0$ in W. *Perchlorat*, $C_{20}H_{28}O_7NCl + H_2O$, aus W. dicke Krystalle, F. (korr.) 85 bis 87°, wieder fest, dann 155—156°, $[\alpha]_D^{27} = +136^0$ in W. — *Tetrahydro-ε-methylmorphimethin-A-methyläther*, $C_{20}H_{29}O_3N$. Durch Hydrieren des vorigen in 7,5°/$_0$ig. Essigsäure mit PtO_2. Aus 50°/$_0$ig. A. Platten, F. 98,5°, $[\alpha]_D^{27} = +54^0$ in A. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{30}O_3NCl$, aus A. Nadeln, F. (korr.) 251—252° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +42^0$ in W. — *Dihydropseudokodein-C-methyläther* (IV), $C_{19}H_{25}O_3N$. Aus I in A. mit Na, wie früher (II. Mitt.) für Dihydropseudokodein C beschrieben; fl. Base über das Hydrojodid ge-

reinigt u. im Hochvakuum dest. *Hydrojodid*, $C_{19}H_{26}O_3NJ$, aus W. Prismen, F. (korr.) 161 bis 162° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +48°$ in W. *Perchlorat*, $C_{19}H_{26}O_7NCl$, aus W. Platten, F. (korr.) 252—255° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +38,7°$ in W. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{28}O_3NJ + {}^1/_2 H_2O$, aus CH_3OH oder W. Schuppen, F. (korr.) 230—232° (Zers.), $[\alpha]_D^{30} = +43°$ in W. — Aus den Mutterlaugen des Hydrojodids sehr wenig *Dihydrodesoxykodein B* u. *C* (diese vgl. C. **1935**. I. 573). — *Dihydro-ε-methylmorphimethin-C-methyläther*, $C_{20}H_{27}O_3N$. IV-Jodmethylat in W. mit 1 Mol. TlOH behandelt, Filtrat verdampft, Rückstand 30 Min. auf 180° erhitzt. Aus Essigester-Lg., dann Aceton, F. (korr.) 140—140,5°, $[\alpha]_D^{25} = +138,5°$ in A. — *Tetrahydropseudokodeinmethyläther* (III), $C_{19}H_{27}O_3N + {}^1/_2 H_2O$. 1. Nebenprod. des II (vgl. oben). 2. Besser durch Hydrieren des IV in 5%ig. Essigsäure mit PtO_2. Aus 60%ig. A. Schuppen, F. 125—130°, $[\alpha]_D^{30} = -5°$ in A., l. in Lauge, daraus durch NH_4OH gefällt u. durch Ä. teilweise extrahiert. *Hydrojodid*, $C_{19}H_{28}O_3NJ + {}^1/_2 H_2O$, aus W. Nadeln, F. (korr.) 251—252° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +6°$ in W. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{30}O_3NJ$, aus W. Krystalle, F. (korr.) 250—255° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +25,5°$ in W. — *Phenol. Tetrahydro-ε-methylmorphimethinmethyläther*, $C_{20}H_{29}O_3N$. Aus vorigem Jodmethylat mit TlOH. Aus Aceton Schuppen, F. (korr.) 156,5—157°, $[\alpha]_D^{25} = +199°$ in A. — *Hexahydro-ε-methylmorphimethinmethyläther*, $C_{20}H_{31}O_3N$. Durch Hydrieren von ε-Methylmorphimethinmethyläther (aus I-Jodmethylat u. Alkali), Dihydro-ε-methylmorphimethin-C-methyläther u. vorigem in 10%ig. Essigsäure mit PtO_2. Aus Essigester, F. (korr.) 138°, $[\alpha]_D^{25} = +17,4°$ in A. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 361—64. Febr. 1935.) LINDENBAUM.

Lyndon Small und **Burt F. Faris**, *Reduktionsstudien in der Morphinreihe. VI. Hydrierung des α- und β-Isomorphins.* (V. vgl. vorst. Ref.) Dihydrokodein kann glatt zu Dihydromorphin entmethyliert werden (MANNICH u. LÖWENHEIM, C. **1921**. III. 110), desgleichen Dihydropseudokodein A zu Dihydro-γ-isomorphin (III. Mitt.). Dieses einfache Verf. scheint jedoch nicht allgemein anwendbar zu sein, denn Verss., Dihydroisokodein u. Dihydroallopseudokodein zu entmethylieren, ergaben nur harzige oder teerige Prodd. Zur Darst. der Dihydroderivv. des α- u. β-Isomorphins muß man daher von letzteren selbst ausgehen. — *α-Isomorphin* (I) verhält sich bei der Hydrierung wie Morphin, mit welchem es diastereomer ist, u. liefert ausschließlich *Dihydro*-I. Dieses wird durch CH_2N_2 zum *Dihydroisokodein* (F. 198—199° nach Hochvakuumsublimation) methyliert. — *β-Isomorphin* (II), diastereomer mit γ-Isomorphin, verhält sich wie dieses (III. Mitt.), Pseudokodein (I. Mitt.) u. Allopseudokodein (IV. Mitt.). In A. nimmt es 2 H_2 auf u. liefert *Tetrahydro*-II (IV), eine empfindliche Diphenolbase, ferner eine Spur *Tetrahydrodesoxymorphin* infolge Eliminierung des alkoh. OH. IV wird durch CH_2N_2 zum *Tetrahydroallopseudokodein* (IV. Mitt.) methyliert; das 4-ständige OH ist gegen CH_2N_2 völlig indifferent. — Wird aber II-Hydrochlorid in Eg. oder in verd. HCl hydriert, so wird nur ca. $1^1/_3$ H_2 aufgenommen, u. man erhält fast gleiche Mengen von *Dihydro*-II (III) u. IV. In neutraler wss. Lsg. nimmt dasselbe Hydrochlorid 2 H_2 auf unter quantitativer Bldg. von IV. Auch hier wirkt also ein Säureüberschuß der anormalen Hydrierung entgegen. III wird durch CH_2N_2 zum *Dihydroallopseudokodein* (IV. Mitt.) methyliert.

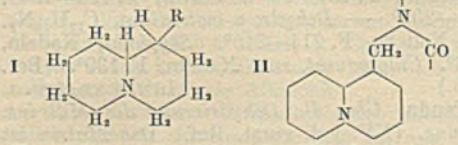


Versuche. *Dihydro-α-isomorphin*, $C_{17}H_{21}O_3N$. Alkoh. Suspension von I (F. 248°, $[\alpha]_D^{23} = -164°$) mit Pd-$BaSO_4$ hydriert, Filtrat eingeengt. Aus A. oder Essigester Nadeln, F. 224—226°, $[\alpha]_D^{19} = -125,8°$ in CH_3OH. In absol. A. mit alkoh. HCl das *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{22}O_3NCl$, Nädelchen, $[\alpha]_D^{23} = -112°$ in W. Mit 20%ig. HBr das *Hydrobromid*, $C_{17}H_{22}O_3NBr$, aus W., $[\alpha]_D = -97,9°$ in W. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{24}O_3NJ$, aus W., $[\alpha]_D^{23} = -80,4°$ in W. *Saures Oxalat*, $C_{19}H_{23}O_7N$, aus A., $[\alpha]_D^{22} = -91,9°$ in W. — *Tetrahydro-β-isomorphin* (IV), $C_{17}H_{23}O_3N$. 1. II (F. 182°, $[\alpha]_D^{23} = -216°$) in alkoh. Suspension mit PtO_2 hydriert, Nd. rasch abfiltriert, mit verd. HCl ausgezogen, Base mit Soda gefällt, mit 20%ig. $HClO_4$ übergeführt in das *Perchlorat*, $C_{17}H_{24}O_7NCl$, aus W., $[\alpha]_D^{19} = -76°$ in W., dieses in wss. Lsg. mit konz. Sodalsg. u. Spur Hydrosulfit zerlegt. 2. II-Hydrochlorid ($[\alpha]_D^{23} = -200°$) in wss. Lsg. hydriert, Filtrat mit Soda u. Spur Hydrosulfit gefällt. Weiße Krystalle, F. 245—247° (Zers.), $[\alpha]_D^{22} = -60,4°$ in 10%ig. Essigsäure. — *Tetrahydrodesoxymorphin.* Mutterlaugen

obigen Perchlorats mit NH_4OH alkalisiert, mit Essigester extrahiert, Auszug verdampft. *Salicylat*, F. 224—227°. $[\alpha]_D^{24} = -30,1°$. — *Dihydro-β-isomorphin* (III), $C_{17}H_{21}O_3N$. 1. II-Hydrochlorid in Eg.-Suspension mit PtO_2 bei 60° hydriert, W. bis zur Lsg. der Hydrochloride zugefügt, Filtrat im Vakuum bei 60° verdampft, Rückstand mit absol. A. verrieben, aus welchem III-Hydrochlorid auskrystallisierte, während IV-Hydrochlorid gel. blieb, in wss. Lsg. mit Soda zerlegt, mit Chlf. extrahiert. 2. II-Hydrochlorid in n. HCl mit PtO_2 hydriert, bis zur Lsg. der Hydrochloride erwärmt, weiter wie vorst. Aus absol. A. mit 1 H_2O, F. 202—203°, wasserfrei $[\alpha]_D^{22} = -104°$ in CH_3OH. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{22}O_3NCl$, $[\alpha]_D^{23} = -98,7°$ in W. *Hydrobromid*, $C_{17}H_{22}O_3NBr$, aus W., $[\alpha]_D^{23} = -87°$ in W. Mit alkoh. Fumarsäurelsg. das *saure Fumarat*, $C_{31}H_{35}O_7N$, aus W., $[\alpha]_D^{22} = -81,3°$ in W. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 364—66. Febr. 1935. Univ. of Virginia.) LB.

Heisaburo Kondo, Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und **Shinichiro Yoshida**, *Über die Natronkalkdestillationsprodukte des Kaliummatrinates.* XV. Mitt. *über die Konstitution des Matrins.* (XIV. vgl. C. **1931**. II. 2333.) Wie früher (C. **1926**. I. 410. **1927**. I. 1481) berichtet, besteht der bas. Anteil der Natronkalkdest.-Prodd. des *K-Matrinates* hauptsächlich aus *Matrin*, α- u. *β-Matrinidin*. Er enthält außerdem sehr wenig einer luftempfindlichen Fraktion von Kp.$_{14}$ 55—90°, aus welcher nach der Hydrierung *α-Butylpiperidin* u. *Norlupinan* isoliert wurden (diese Basen vgl. CLEMO u. Mitarbeiter, C. **1931**. I. 3127. **1933**. I. 1948; WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER, C. **1933**. I. 1626). — α-Matrinidin besitzt eine Doppelbindung u. kann leicht zum *Dihydroderiv.*, einer sekundär-tertiären Base, hydriert werden (C. **1927**. I. 1481. **1928**. II. 56). Verss., dessen *Benzoylderiv.* mittels PBr_5 abzubauen, waren erfolglos. Dagegen ließ sich das *Acetylderiv.* mittels BrCN leicht spalten. Es wurden 2 *Bromcyanide* erhalten, ein krystallisiertes (A) u. ein sirupöses (B), welche katalyt. entbromt u. dann mit HCl verseift wurden. A lieferte 2 Basen, ein disekundäres Amin $C_{12}H_{21}N_2$ (a_1) u. ein sekundäres Amin $C_{12}H_{23}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (a_2); durch stärkeres Erhitzen mit konz. HCl kann a_2 zu a_1 hydrolysiert werden. Auch B lieferte 2 Basen, $C_{12}H_{21}N_2$ (b_1), ebenfalls ein disekundäres Amin, aber verschieden von a_1, u. $C_{12}H_{21}ON_2$ (b_2). Letzteres gibt die Nitrosaminrk., u. zwar ist das Nitrosamin nicht bas. Sein O-Atom scheint einem tertiären OH anzugehören, denn Halogenwasserstoffsäuren substituieren OH durch Halogen. Ein N-Atom verhält sich wie ein Säureamid-N. — a_1 u. b_1 wurden durch Pd-Asbest dehydriert u. die Rk.-Prodd. in stärker u. schwächer bas. Anteile zerlegt. Auffallenderweise gab a_1 viel mehr schwache als starke Base, b_1 umgekehrt. Die beiden schwachen Basen besitzen die Zus. $C_{12}H_{11}N_2$ u. sind indent.; es ist ein sehr schwaches einsäuriges Amin. Die beiden stärkeren Basen besitzen die Zus. $C_{12}H_{18}N_2$ u. sind isomere, sekundär-tertiäre Amine (positive Nitrosaminrk.), deren tertiäres N-Atom ebenso schwach bas. ist wie in $C_{12}H_{11}N_2$. Früher (C. **1929**. I. 757) ist aus den Zn-Staubdest.-Prodd. des α-Matrinidins ein Amin $C_{11}H_{16}N_2$ (F. 150—151°) isoliert worden. Vff. haben dasselbe mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, wobei der F. bis auf 185° stieg; Analyse u. Eigg. der Derivv. zeigten, daß das Amin mit obigem $C_{12}H_{18}N_2$ ident. ist. $C_{12}H_{18}N_2$ nimmt auch bei starker Druckhydrierung in Eg. (+ PtO_2) keinen H auf. Aus der Mutterlauge des krystallinen Anteils von der Dehydrierung des b_1 wurde eine Base $C_{12}H_{16}N_2$ isoliert, welche sich mit dem früher (C. **1929**. I. 757. **1931**. II. 2333) aus α-Matrinidin durch Zn-Staubdest. oder durch Dehydrierung mit Mercuriacetat erhaltenen *Dehydro-α-matrinidin* als ident. erwies. — Um den tertiären N-Ring in der Base $C_{12}H_{14}N_2$ nachzuweisen, wurde dieselbe in wss. Suspension bei 80—90° mit $KMnO_4$ oxydiert. Hauptprod. war *Chinolinsäure* (*Dimethylester*, F. 55 bis 56°), Nebenprod. eine neutrale, mit W.-Dampf flüchtige, in Nadeln krystallisierende Substanz.

Wie in der XIV. Mitt. berichtet, ist die Spaltbase $C_{10}H_{19}N$ mit dem *β*-Lupinan (I, R = CH_3) ident. Die Isolierung des α-Butylpiperidins u. des Norlupinans (I, R = H) (vgl. oben) bestätigt diesen Befund. Das tertiäre N-Atom des Matrins gehört also sicher dem Lupinanring an. Vff. nehmen Formel II als Grundskelett des Matrins an. Die beiden CO_2H der Chinolinsäure stammen aus dem α-ständigen Butylrest des aufgespaltenen Norlupinanringes u. aus der CH_2-Seitenkette des *β*-Lupinanringes. Das tertiäre N-Atom der Base $C_{12}H_{11}N_2$, welche nur ein Monojodmethylat liefert, gehört dem Pyridinkern an, stammt also aus dem aufgespaltenen Norlupinanring.



Versuche. *Dihydro-α-matrinidin*, $C_{12}H_{22}N_2$. 1. Reines, krystallisiertes α-Matrinidin in w. Eg. mit Tierkohle u. $PdCl_2$ hydriert, mit KOH alkalisiert u. ausgeäthert. Fraktion 130—138° (10 mm) erstarrte zu Nadeln, F. 66°, Kp.$_2$ 122—123°. — 2. Zur Darst. größerer Mengen wurden die bas. Anteile der Natronkalkdest.-Prodd. mehrmals fraktioniert, Fraktion 132—134° (6 mm) in Eg. mit PtO_2 unter Druck hydriert u. das Rk.-Prod. fraktioniert. Fraktionen 120—130° (2 mm) lieferten krystallisiertes Dihydro-α-matrinidin. — Eine Fraktion 40—70° (6 mm) wurde benzoyliert, Rk.-Prod. in Ä. mit verd. HCl in bas. u. nicht bas. Anteile zerlegt. Letztere lieferten mit konz. HCl (150°, 8 Stdn.) *α-Butylpiperidinhydrochlorid*, aus Aceton-Essigester, dann Essigester seidige Krystalle, F. 182—184°. Der bas. Anteil wurde fraktioniert; Fraktion 45—50° (3 mm) lieferte *Norlupinan* als *Hydrobromid*, $C_9H_{18}NBr$, aus Aceton Prismen, F. 280 bis 281°; *Pikrat*, aus Bzl. Blättchen, F. 192—193°; *Chloroaurat*, Prismen, F. 160—165°; *Chloromercurat*, F. 212—214°; *Jodmethylat*, Tafeln, Zers. 333°. — Derivv. des Dihydro-α-matrinidins: *Hydrochlorid*, Nadeln, Zers. > 340°. *Hydrobromid*, $C_{12}H_{24}N_2Br_2$, Zers. 290°. *Pikrat*, Nadeln, Zers. 251°. *Jodmethylat*, Prismen, Zers. 246°. — *Benzoylderiv.*, $C_{19}H_{26}ON_2$, aus Ä.-PAe. Blättchen, F. 112°. *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{27}ON_2)_2PtCl_6$. — *p-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{19}H_{25}O_3N_3$, aus Ä. Nadeln, F. 136°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{21}ON_2$, Kp.$_3$ 170—173°. *Pikrat*, aus A. Nadeln, F. 197°. *Chloroaurat*, $(C_{14}H_{25}ON_2)AuCl_4$, Prismen, Zers. 199—200°. *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{26}ON_2)PtCl_6$, aus W. Krystalle. — Abbau des Acetylderiv.: In trockenem Bzl. gel., bei 70° Lsg. von BrCN in Bzl. eingerührt, Bzl. entfernt, mit verd. HCl versetzt, ungel. Teil in Chlf. gel., Chlf.-Rückstand aus Ä. umgel., mit wenig Ä.-Aceton stehen gelassen. Erhalten fast gleiche Mengen Krystalle (A) u. sirupöses Öl (B). — A war reines *Bromcyanid*, $C_{14}H_{24}ON_2$, BrCN, aus Ä. Prismen, F. 105—106°. Dasselbe in 3,3%ig. methylalkoh. KOH mit Pd-Kohle hydriert, mit CO_2 gesätt., Filtrat verdampft, Rückstand mit verd. HCl behandelt, nicht bas. Teil mit konz. HCl 15 Stdn. auf 100° erhitzt, verdampft, Base mit NaOH u. Ä. isoliert u. fraktioniert. Erhalten: 1. Base $C_{12}H_{24}N_2$ (a_1), Kp.$_6$ 130°, Nadeln, F. 42—45°; *Pikrat*, Nadeln, Zers. 163—164°; *Hydrobromid*, $C_{12}H_{26}N_2Br_2$, Prismen, Zers. > 320°; *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{26}N_2)PtCl_6$; *Di-p-nitrobenzoylderiv.*, $C_{26}H_{30}O_6N_4$, Nadeln, F. 240—241°. 2. Base $C_{14}H_{26}ON_2$ (a_2), Kp.$_6$ 160—162°, nach längerem Stehen krystallisierend, aus Ä.-PAe. Prismen, F. 79—80°; *Pikrat*, Nadeln, Zers. 163—164°; *Chloroaurat*, $(C_{14}H_{27}ON_2)AuCl_4$, krystallin, Zers. 188—189°; *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{30}O_2N_2$, Nadeln, F. 135—136°. — B wurde ebenso wie A verarbeitet. Erhalten: 1. Base $C_{12}H_{24}N_2$ (b_1), Kp.$_6$ 126—127°; *Hydrobromid*, $C_{12}H_{26}N_2Br_2$, krystallin, Zers. > 350°; *Pikrat*, Zers. 224—226°; *Di-p-nitrobenzoylderiv.*, $C_{26}H_{30}O_6N_4$, amorph, Zers. 224—226°; *Di-α-naphthylharnstoff*, $C_{34}H_{38}O_2N_4$, Nadeln, Zers. 281°. 2. Base $C_{12}H_{24}ON_2$ (b_2), Kp.$_6$ 170—175°, nach längerem Stehen teilweise krystallisierend, aus Aceton Nadeln, F. 128—129°; *Hydrobromid*, $C_{12}H_{23}N_2Br$, 2 HBr, bootförmig, Zers. > 330°; *Chloroaurat*, 2 $C_{12}H_{23}N_2Cl$, 3 $HAuCl_4$, in W. ll. Prismen, gegen 96° sinternd, F. ca. 185°. — Dehydrierung: a_1 mit 40%ig. Pd-Asbest auf 270—310° bis zur nachlassenden H-Entw. erhitzt, mit Essigester extrahiert, Filtrat mit gesätt. KH_2PO_4-Lsg. geschüttelt. Aus der getrockneten Essigesterlsg. Base $C_{12}H_{14}N_2$, Kp.$_2$ 118—120°; *Pikrat*, aus Essigester Nadeln, F. 189°; *Styphnat*, aus Aceton-Essigester seidige Nadeln, F. 178—179°; *Jodmethylat*, aus Aceton-Essigester Prismen, F. 217—218° (Zers.). Aus dem KH_2PO_4-Auszug mit K_2CO_3 u. Ä. nach Fraktionieren Base $C_{12}H_{18}N_2$, Kp.$_4$ 150—170°, im Eisschrank erstarrend, aus Ä.-PAe. Prismen, F. 111°; *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 179°; *Chloroaurat*, $(C_{12}H_{19}N_2)AuCl_4$, orangerote Nadeln, F. 126°; *Pikrat*, Nadeln, F. 147°; *Jodmethylat*, $C_{13}H_{21}N_2J$, Nadeln, F. 166—167°. — Ebenso aus b_1: Base $C_{12}H_{14}N_2$, Kp.$_2$ 119—120°; *Pikrat*, $C_{18}H_{17}O_7N_5$, aus Aceton-Essigester Nadeln, F. 184°; *Styphnat*, aus Aceton-Essigester Nadeln, F. 171°; *Jodmethylat*, $C_{13}H_{17}N_2J$, gelbliche Prismen, F. 216° (Zers.). Base $C_{12}H_{18}N_2$, Kp.$_2$ 148—150°, im Eisschrank teilweise krystallisierend, aus Aceton Prismen oder Blättchen, F. 189—190°; *Pikrat*, F. 192—194°; *Jodmethylat*, $C_{13}H_{21}N_2J$, Prismen, F. 205—206°. — *Dehydro-α-matrinidin*, $C_{12}H_{16}N_2$, Kp.$_3$ 178°. *Pikrat*, $C_{18}H_{19}O_7N_5$, seidige Nadeln, F. 214—215°. *Styphnat*, Nadeln, F. 189°. *Hydrochlorid*, Prismen, Zers. 282°. *Chloroaurat*, rote Nadeln, F. 139°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 570—81. 3/4. 1935.) LINDENBAUM.

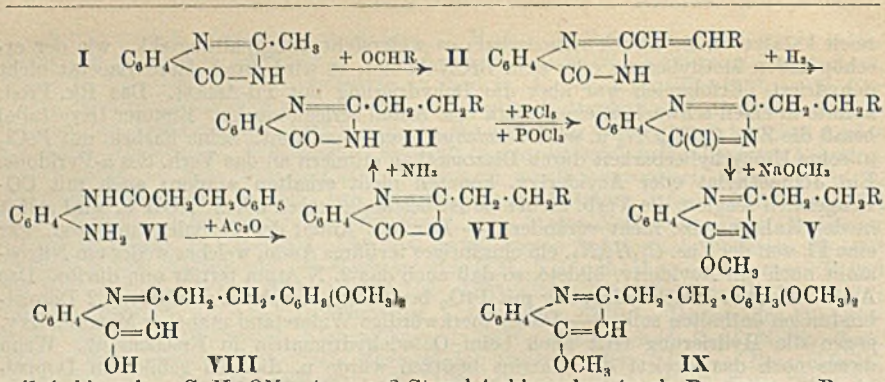
Heisaburo Kondo und **Kyosuke Tsuda**, *Über die Dehydrierung des Matrins.* XVI. Mitt. *über die Konstitution des Matrins.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Das *Matrin* ist isomer mit anderen Leguminosenalkaloiden, Lupanin, Lupanidin, Sophocarpin u. Sophocarpidin, unterscheidet sich aber von diesen in mehrfacher Hinsicht: Sein Lactimring ist durch alkoh. KOH verseifbar; es ist weder durch HJ u. P noch elektrolyt.

noch katalyt. unter Druck reduzierbar; es widersteht Ringspaltungsrkk., wie der erschöpfenden Methylierung oder dem BrCN-Abbau; es wird durch Mercuriacetat nicht dehydriert. Erfolgreich war aber die Dehydrierung mit Pd-Asbest. Das Rk.-Prod. konnte in einen schwach u. einen stark bas. Anteil zerlegt werden. Ersterer (Krystalle) besaß die Zus. $C_{15}H_{16}ON_2$ u. wird *Octadehydromatrin* genannt. Seine Farbrk. mit $FeCl_3$ u. seine Unmethylierbarkeit durch Diazomethan erinnern an das Verh. des α-Pyridons. Ein Jodmethylat oder Acylderivv. konnten nicht erhalten werden; auch mit CO-Reagentien reagiert die Verb. nicht; sie ist beständig gegen alkoh. KOH u. wird selbst in der Kalischmelze nicht verändert. — Der bas. Anteil des Dehydrierungsprod. war eine Fl. von der Zus. $C_{14}H_{20}N_2$, ein einsäuriges tertiäres Amin, welches weder ein Nitrosamin noch ein Acylderiv. bildete, so daß auch das 2. N-Atom tertiär sein dürfte. Das Amin ist gegen Druckhydrierung mit PtO_2 beständig, obwohl es wenigstens 2 Doppelbindungen enthalten sollte. — Dieser merkwürdige Widerstand mancher Matrinderivv. gegen die Hydrierung tritt auch beim Octadehydromatrin in Erscheinung. Wenn dieses noch das Skelett des Matrins besitzen würde u. die neu gebildeten Doppelbindungen leicht hydrierbar wären, müßte es sich zum Matrin oder einem Isomeren reduzieren lassen. Es nahm aber unter Druck nur 3 H_2 auf u. lieferte ein *Didehydromatrin*, $C_{15}H_{22}ON_2$, welches gegen alkoh. KOH beständig ist u. den Charakter eines sekundär-tertiären Amins aufweist.

Versuche. *Octadehydromatrin*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Matrin mit 42%ig. Pd-Asbest 40 Min. auf 300—310° erhitzt, in h. Aceton gel., Filtrat verdampft, Rückstand mit Aceton-Ä. erschöpfend digeriert, trübe Lsg. mit Kohle gereinigt u. eingeengt. Aus Aceton hellgelbe Prismen, F. 175—177°, opt.-inakt., l. in verd. HCl, wl. in verd. Eg., unl. in KH_2PO_4-Lsg. Organ. Lsgg. fluorescieren grünlichgelb. Gibt violette Fichtenspanrk., rotviolette EHRLICHsche Rk. Mit $FeCl_3$ rötlichviolett, auf Zusatz von H_2O_2 heller, auf weiteren Zusatz von NH_4OH rötlich u. von Säuren wieder heller. $AuCl_3$- u. $PtCl_4$-Lsgg. werden sofort, $KMnO_4$-Lsg. langsam reduziert. Zeigt starke Bande bei ca. 2500 Å, 3 schwache Banden zwischen 3500 u. 3900 Å. — Base $C_{14}H_{20}N_2$. Mutterlauge des vorigen verdampft u. dest., Fraktion 190—200° (6 mm) zur Entfernung von Matrin mit 20%ig. alkoh. KOH verseift, mit CO_2 gesätt. u. etwas Ä. zugefügt, Filtrat verdampft, in KH_2PO_4-Lsg. gel., mit Ä. gewaschen, Base mit K_2CO_3 u. Ä. isoliert. Kp.$_{0,001}$ 138°, gelbliches Öl, wl. in W. *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{21}N_2Cl$, Tafeln, F. 208°, $[\alpha]_D^{10}$ = —3,077° in W. *Chloroaurat*, $(C_{14}H_{21}N_2)AuCl_4$, orangerote Nadeln, F. 118°. *Pikrat*, F. 142°. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{23}N_2J$, Nadelgruppen, F. 128—129°. — *Didehydromatrin*, $C_{15}H_{22}ON_2$. Octadehydromatrin in Eg. mit PtO_2 unter 35 Pfunden Druck hydriert, Filtrat mit W. verd., mit K_2CO_3 gesätt. u. ausgeäthert. Aus Aceton Prismen, F. 103 bis 104°. Gibt ein schwach bas. Nitrosamin. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{23}ON_2Cl$, Prismen, F. 171°. *Pikrat*, Prismen, F. 147°. Jodmethylat nicht krystallin; daraus *Au-Salz des Chlormethylats*, $C_{15}H_{22}ON_2$, CH_3Cl, $AuCl_3$, Nadeln, F. 96°. — *Hydrochlorid des Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{27}O_2N_2Cl$. In Ä. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. Lauge, dann verd. HCl. Aus Aceton Prismen, F. 223°. In W. mit K_2CO_3 u. Ä. das freie *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{26}O_2N_2$, aus Ä.-PAe., F. 70°. — *p-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{22}H_{25}O_4N_3$, orangene Prismen, F. 98°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 644—50. 3/4. 1935. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Eleanor Best Marr und **Marston Taylor Bogert**, *Untersuchungen über Chinazoline. 39. Die Synthese von den Angosturalalkaloiden Galiopin und Galipin strukturanalogen Chinazolinderivaten.* (38. vgl. C. **1928**. I. 72.) Zum Vergleich der physiol. Wrkg. synthetisieren Vff. Chinazolinderivv., die dem Galiopin u. Galipin analog gebaut sind u. sich nur dadurch unterscheiden, daß sie an Stelle des Chinolinringes den Chinazolinring enthalten. *3,4-Dihydrochinazolin* ist durch katalyt. Red. des Chinazolins leicht erhältlich. Die Derivv. wurden nach I—VII [R = C_6H_5 bzw. $C_6H_3(OCH_3)_2$] dargestellt, wobei das *2-[β-Phenetyl]-4-chinazolon* (III, R = C_6H_5) sowohl vom 2-Methyl-4-chinazolon (I), als auch von der Hydrocinnamoylanthranilsäure (VI) aus erhalten wurde. Von den so synthetisierten Prodd. sind III u. V [R = $C_6H_3(OCH_3)_2$] dem Galiopin (Galipolin?) (VIII) u. Galipin (IX) strukturell ähnlich gebaut. Vff. geben sodann einen kurzen Überblick über bisher in der Natur aufgefundene, den Chinazolinkern enthaltende Alkaloide.

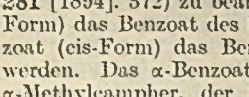
Versuche. *N-Hydrocinnamoylanthranilsäure*, $C_{16}H_{15}O_3N$, aus Hydrozimtsäurechlorid u. Anthranilsäure in Ä., aus Bzl., dann verd. A. Prismen, F. 138,7 bis 139,7° (korr.). — *3,4-Dihydrochinazolin*, durch katalyt. Hydrierung von Chinazolin in A. mit Pt-Oxyd nach ADAMS, aus Bzl. F. 126,5—127,5° (korr.); *Hydrochlorid*, aus Bzl. F. 231—234°; *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 219—220° (korr., Zers.). — *2-[β-Phene-*



tyl]-*4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}ON_2$, 1. aus 2-Styryl-4-chinazolon (nach BOGERT u. BEAL, J. Amer. chem. Soc. **32** [1910]. 1657); a) durch Red. mit Na-Amalgam in A., b) neben unverändertem Ausgangsmaterial durch katalyt. Red. wie oben; 2. durch Dehydratisierung des vorvorigen mit Essigsäureanhydrid u. Kochen des Anthranils (VII) mit konz. NH_4OH, seidige Nadeln aus verd. A., F. 209,5—210,5° (korr.). — *2-Phenethyl-4-chlorchinazolin*, aus dem vorigen mit PCl_3 + $POCl_3$ bei 120°, gelbes Öl. — *2-Phenetyl-4-methoxychinazolin*, $C_{17}H_{16}ON_2$, aus vorigem mit $NaOCH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 58,5—59,8° (korr.); mit konz. HCl vorvoriges. — *2-[3',4'-Dimethoxystyryl]-4-chinazolon*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, aus 2-Methyl-4-chinazolon u. Veratrumaldehyd bei 180—185°, hellgelbe Nadeln aus Cellosolve, A. oder einem Gemisch beider, F. 268—269° (korr.). — *2-Homoveratryl-4-chinazolon*, $C_{18}H_{18}O_3N_2$, durch Red. des vorigen mit Na-Amalgam, Nadeln aus A. dann Essigester, F. 209—210° (korr.). — *2-Homoveratryl-4-chlorchinazolin*, aus dem vorigen mit PCl_3 + $POCl_3$ wie oben, hellgelbe Nadeln aus Ä., F. 116—118°. — *2-Homoveratryl-4-methoxychinazolin*, $C_{19}H_{20}O_3N_2$, aus vorigem mit $NaOCH_3$ in absol. Methanol, flache Krystalle aus verd. A., F. 96,3—97,3° (korr.); mit konz. HCl vorvoriges. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 729—32. April 1935. New York, N. Y., Columbia University.) SCHICKE.

G. Dupont und **W. Zacharewicz**, *Synthese des Myrtenols.* Kurzes Ref. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. **1934**. II. 1452. Nachzutragen ist: Die CANNIZZAROsche Rk. mit sd. 0,5-n. benzylalkoh. KOH (vgl. SABETAY u. PALFRAY, C. **1934**. II. 749) verläuft beim *Myrtenal* nicht n.; es wird zu viel KOH verbraucht, u. dieses findet sich als K-Benzoat wieder. Der Benzylalkohol wirkt als O-Acceptor, entsprechend der Rk.: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + KOH = C_6H_5 \cdot CO_2K + 2\,H_2$, u. der so gebildete H wird vom Myrtenal gebunden, anscheinend unter Bldg. eines gesätt. Glykols aus 2 Moll. — Für *Verbenon* wird jetzt D.° 0,9976 angegeben. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 533—39. März 1935.) LINDENBAUM.

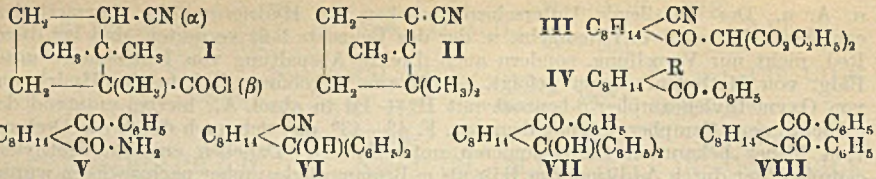
Hans Rupe und **Max Lenzlinger**, *Die katalytische Hydrierung der beiden Oxymethylencampherbenzoate und das zweite Campherylcarbinol.* RUPE, AKERMANN u. TAKAGI (Helv. chim. Acta **1** [1918]. 453) erhielten durch katalyt. Hydrierung von Oxymethylencampher Campherylcarbinol (I). Da bei dieser Rk. ein neues asymm. C-Atom entsteht, können 2 diastereoisomere Carbinole auftreten. Verss., durch fraktionierte Krystallisation des Benzoats darüber Aufschluß zu erhalten, waren erfolglos. Vff. versuchten nun, diese Frage durch Hydrierung der beiden *Oxymethylencampherbenzoate* von BISHOP, CLAISEN u. SINCLAIR (Liebigs Ann. Chem. **281** [1894]. 372) zu beantworten; hierbei sollte aus dem beständigen α-Benzoat (trans-Form) das Benzoat des bekannten Campherylcarbinols, aus dem unbeständigen β-Benzoat (cis-Form) das Benzoat des zu erwartenden, stereoisomeren Carbinols erhalten werden. Das α-Benzoat liefert mit H_2 + Ni in Essigester + A. bei Ggw. von W. α-Methylcampher, der mit auf anderen Wegen dargestellten Vergleichspräparaten identifiziert wurde; daneben entsteht ein als Oxim isolierter isomerer Methylcampher; ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials bleibt unverändert. Das neue Oxim gibt beim Kochen mit 20%ig. HCl ein isomeres Methylcampholensäurenitril. Methylencampher tritt bei der Hydrierung des Oxymethylencampher-α-benzoats nicht auf. Methylcampher u. *Methylcamphocarbonsäureester* zeigen in Bzl. anomale Rotationsdispersion, dagegen ist die Rotationsdispersion des Methylcamphers in Cyclohexan



u. A. n. Der auffallende Unterschied zwischen der Hydrierung des Oxymethylencamphers, der leicht in I übergeht, u. der des Benzoats läßt vermuten, daß bei dieser Red. nicht nur Verseifung, sondern auch direkte Abspaltung von Benzoesäure unter Bldg. von Methylencampher erfolgt. — Bessere Ergebnisse lieferte die Hydrierung von Oxymethylencampher-β-benzoat mit H_2 + Pd in absol. A.; hierbei entstand das gesuchte neue Campherylcarbinolbenzoat, F. 42—43°, das sich auch durch die Drehung vom bisher bekannten Stereoisomeren unterscheidet. Daneben entsteht Methylencampher, der durch Addition von HBr als ω-Brommethylcampher nachgewiesen wurde. Das neue Benzoat liefert bei der Verseifung mit wss.-alkoh. H_2SO_4 das gesuchte Stereoisomere von I, dessen Einheitlichkeit durch Rückverwandlung in das Benzoat nachgewiesen wurde. Die ster. Beziehungen zwischen den isomeren Oxymethylencamphermerbenzoaten u. den beiden Campherylcarbinolen lassen sich nicht eindeutig festlegen. Im Gegensatz zu (cis)-Oxymethylencampher-β-benzoat wird das (trans)-α-Benzoat durch H_2 + Pd in A. sehr langsam hydriert; die Hydrierung liefert ca. 30% des neuen (β)-Campherylcarbinolbenzoats (F. 42—43°) u. eine sehr geringe Menge unreines α-Campherylcarbinolbenzoat. Das α-(trans)-Oxymethylencamphen-α-benzoat wird unter den Rk.-Bedingungen in die β-(cis-)Form umgewandelt u. erst diese wird hydriert; daneben wird etwas Benzoesäure abgespalten u. Methylencampher gebildet. — Das β-Campherylcarbinolbenzoat (F. 42—43°) läßt sich in geringen Mengen auch aus dem Benzoat des durch Ni-Hydrierung von Oxymethylencampher dargestellten Campherylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation aus A. abtrennen. Ob der Geh. daran konstant oder je nach Art der Red. verschieden ist, läßt sich noch nicht feststellen. — Die Ergebnisse der katalyt. Hydrierung der beiden Oxymethylencampherbenzoate stimmen mit den bisherigen Erfahrungen bei der Hydrierung cis-trans-isomerer Verbb. überein.

Versuche. *α-Methylcampher*, $C_{11}H_{18}O$, aus Oxymethylencampher-α-benzoat mit H_2 u. Ni in A. + Essigester + etwas W. Blättchen aus k. verd. A., F. 38—39°, $[\alpha]_D^{20}$ = —0,86°, +29,56°, +27,34°, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = +1,64°, +38,69°, +35,54° in Bzl., Cyclohexan u. A. *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$, Nadeln aus k. verd. A., F. 59,5—60,5°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$, Krystalle aus A., F. 229,5—230°. Das Oxim gibt mit sd. verd. A. *Methylcampholensäurenitril*, Kp.$_2$ 102—103°. — *Isomerer α-Methylcampher*, neben dem vorigen aus Oxymethylencampher-α-benzoat. Isoliert als *Oxim* $C_{11}H_{19}ON$, Krystalle aus k. wss. A., F. 79,5—80°, $[\alpha]_D^{20}$ = —11,45°, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = —13,44°. Das Oxim liefert mit sd. 20%ig. HCl *isomeres Methylcampholensäurenitril*, Kp.$_{11,5}$ 103—104°, α_D = —3,92°. — *cis-(β)-Campherylcarbinolbenzoat*, $C_{18}H_{22}O_3$, aus Oxymethylencampher-β-benzoat u. H_2 + Pd in absol. A.; tritt auch bei der analogen Behandlung von Oxymethylencampher-α-benzoat auf. Blättchen aus k. wss. A., F. 42—43°, $[\alpha]_D^{20}$ = +58,00°, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = +70,46° in Bzl. Die öligen Nebenprodd. geben an Sodalsg. Benzoesäure ab u. liefern mit HBr-Gas in Eg. *ω-Brommethylcampher*, $C_{11}H_{17}OBr$, Krystalle aus A., F. 63—64°. — *β-Campherylcarbinol*, $C_{11}H_{18}O_2$, aus dem Benzoat (F. 42—43°) beim Kochen mit A. u. verd. H_2SO_4. Kp.$_{13}$ 146,5—147,5°, D.$^{20}_4$ 1,0505, $[\alpha]_D^{20}$ = +35,93°, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = +45,01°. *α-Campherylcarbinol* hat Kp.$_{11}$ 143—144°, $[\alpha]_D$ = +62,22°, D.$^{20}_4$ 1,0502, das *Benzoat* F. 95—97°, $[\alpha]_D$ = +29,14°. *Oxymethylencampher-α-benzoat*, F. 119—120°, $[\alpha]_D$ = +140,68°. *Oxymethylencampher-β-benzoat*, F. 91—92°, $[\alpha]_D$ = +161,89°. (Helv. chim. Acta **18**. 255—65. 15/3. 1935. Basel. Anstalt für organ. Chemie.) OSTERTAG.

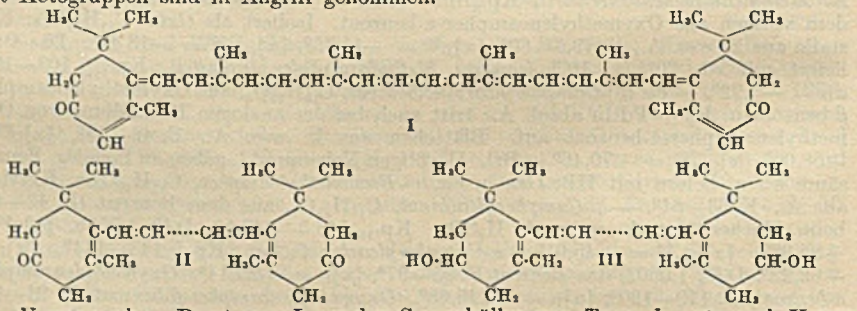
François Salmon-Legagneur, *Über einige Reaktionen des α-Camphernitrilsäurechlorids.* Dieses Chlorid (I) reagiert mit $AlCl_3$ in Chlf. unter Abspaltung von CO u. HCl, begleitet von einer Retropinakolinumlagerung, denn man erhält *Isolauronolsäure- oder β-Campholytsäurenitril = 3-Cyan-1,1,2-trimethylcyclopenten-(2)* (II), Kp.$_{11}$ 86 bis 88°. Dieses wurde durch Hydrolyse zum bekannten *Isolauronolsäureamid* (F. 129—130°) identifiziert. Man sollte annehmen, daß die Rk. in Bzl. (statt Chlf.) ebenso verläuft. Aber, wie früher (C. **1927**. II. 1828, besonders **1926**. I. 3399) gezeigt, entsteht unter diesen Bedingungen das *Phenyldihydroisolauronolsäurenitril* von BÜRCKER u. BLANC, dessen Konst. noch nicht feststeht. Dasselbe dürfte also eher 2- oder 3-Phenyl-3-cyan-1,1,2-trimethylcyclopentan als 1-Phenyl-3-cyan-1,2,2-trimethylcyclopentan sein (vgl. EIJKMAN, C. **1907**. II. 2046). — I reagiert dagegen mit mehreren anderen Agenzien n. u. ohne Umlagerung. Z. B. liefert es mit Na-Malonester in Bzl. die Verb. III, F. 53°, $[\alpha]_D^{18}$ = +67,3° in A. Durch Kondensation mit C_6H_5ZnBr (aus C_6H_5MgBr u. $ZnCl_2$) entsteht glatt das Ketonnitril IV (R = CN), F. 93—94°, $[\alpha]_D^{18}$ = —14,8° in Bzl., welches leicht zum Ketonamid IV (R = CO·NH_2), F. 150—170° (Zers.), hydrolysierbar ist. Die



Verseifung des letzteren zur Ketonsäure IV (R = CO_2H), F. 80—81°, ist dagegen viel mühsamer als die des isomeren Ketonamids V (C. **1926**. I. 3399). Außerdem scheint keine der 3 Verbb. IV mit CO-Agenzien zu reagieren. — Läßt man einen sehr großen Überschuß von C_6H_5MgBr auf I einwirken, so erhält man als Hauptprodd. den Nitrilalkohol VI, F. 161—162°, $[\alpha]_D^{18}$ = —44,2° in A., u. den Ketonalkohol VII, F. 141 bis 142°, dagegen nur minimale Mengen des Diketons VIII, F. 118°. Dieses Resultat ist ganz n., aber völlig verschieden von dem früher (C. **1925**. I. 2305. **1926**. I. 3399) bei der Rk. des C_6H_5MgBr mit dem α-Camphernitrilsäuremethylester erhaltenen, welche mit einer Wanderung des N-Atoms von α nach β verbunden ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1222—24. 1/4. 1935.) LINDENBAUM.

R. Robinson, *Die Chemie der Anthocyanine.* Überblick über die Entw. u. den gegenwärtigen Stand der Anthocyaninforschung unter besonderer Berücksichtigung der synthet. Arbeiten des Vf. (vgl. C. **1934**. II. 1932 u. früher). (Nature, London **135**. 732—36. 4/5. 1935. Oxford, Univ.) MAURACH.

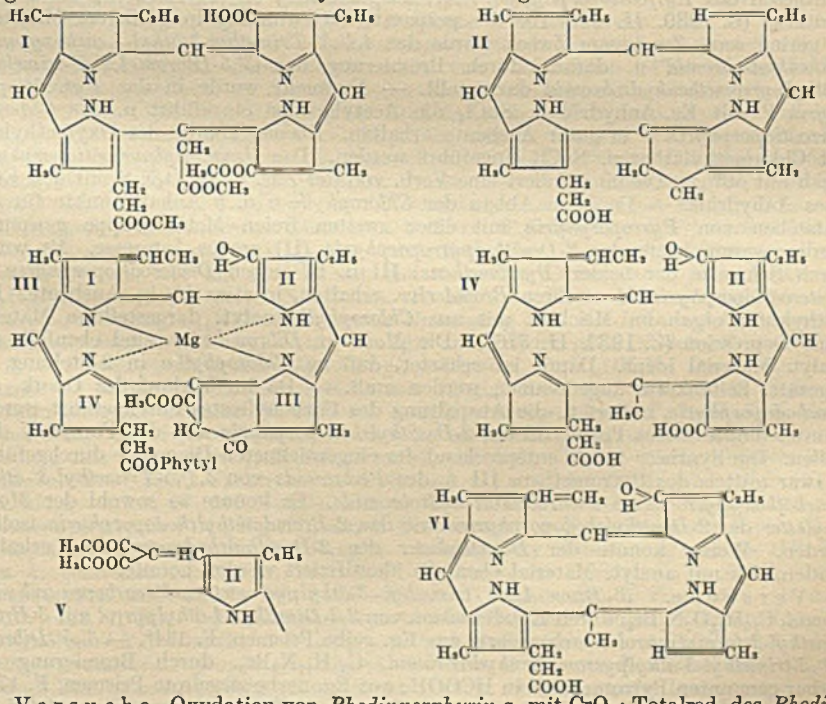
P. Karrer und **U. Solmssen**, *Überführung von Rhodoxanthin in Zeaxanthin.* Vff. gelingt es, das nach KUHN u. BROCKMANN (C. **1933**. II. 553) aus *Rhodoxanthin* (I) durch vorsichtige Red. gewonnene *Dihydrorhodoxanthin* (II) mittels *Aluminiumisopropylat* in *Zeaxanthin* (III) überzuführen (F. u. Misch-F. mit natürlichem Zeaxanthin 205°). Ebenso stimmt das *Diacetat* in Krystallform u. F. (154—155°) mit dem Diacetat des Physaliszeaxanthins völlig überein. Die Konst.-Formeln von I u. II sind somit bestätigt. Diese Überführung eines Carotins mit 40 C-Atomen in ein anderes mit gleicher C-Zahl kommt in der Natur wohl häufig vor. Redd. anderer Carotinoide mit Ketogruppen sind in Angriff genommen.



Versuche. Darst. von I aus den Samenhüllen von *Taxus baccata* nach KUHN u. BROCKMANN (l. c.), Ausbeute 450 mg reines Prod. aus 45 kg. — II (65 mg) im N_2-Strom mit 15 ccm Bzl., 20 ccm Isopropylalkohol u. 2 g Aluminiumisopropylat 24 Stdn. lang kochen u. den Farbstoff nach Zusatz von 10%ig. KOH in Ä. überführen. Ä.-Rückstand in Bzl. aufnehmen u. chromatograph. an $Ca(OH)_2$ adsorbieren. Elution der untersten gelborangefarbigen Zone mit Bzl.-Methanol. Gelbrote Balken u. Prismen aus Methanol; F. 204—205° (unkorr.), Ausbeute 8 mg. — *Diacetat.* Aus Obigem u. Essigsäureanhydrid in Pyridin. Derbe Krystalle, F. 154°. — *Diacetat aus Physaliszeaxanthin*, $C_{44}H_{60}O_4$. Darst. analog oben; F. 154—155°. (Helv. chim. Acta **18**. 477—80. 2/5. 1935. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) VETTER.

Hans Fischer und **Stefan Breitner**, *Über Chlorophyll b.* 53. Mitt. *über Chlorophyll.* 6. Mitt. *über Chlorophyll b.* (52. vgl. C. **1935**. I. 3673; 5. vgl. C. **1934**. II. 2088.) Bei kurzdauernder Red. von *Rhodin g-trimethylester* entsteht *Rhodinporphyrin g_7-trimethylester.* Da bei Oxydation dieses Esters *Methyläthylmaleinimid* in schön krystallisiertem Zustand erhalten wird, ist anzunehmen, daß außer der Isomerisation des *Rhodins* zum *Porphyrin* bei der Red. noch eine nicht unerhebliche Änderung in der Konst. des Pyrrolkernes I eingetreten sein muß; denn es gelang niemals, aus *Chloro-*

phyll b, Phäophorbid b, Pyrophäophorbid b u. *Rhodin g* durch Oxydation *Methyläthylmaleinimid* zu erhalten. — *Hämatinsäure* konnte in beiden Fällen nicht isoliert werden, wohl aber *Hämopyrrolcarbonsäure* nach energ. Red. des *Rhodinporphyrin* g_7 mit HJ—CH_3COOH. — Bei *Rhodinporphyrin* g_8 (I) konnte die Neubldg. des isocycl. Ringes mit Pyridin-Soda erzielt werden; es entstand *Phäoporphyrin* b_7. Da es entsprechend der Analyse noch einen Trimethylester darstellt, ist also noch eine Kerncarboxylgruppe vorhanden. Mit HBr—CH_3COOH gelang es, bei hoher Temp. die Carboxylgruppe abzuspalten, gleichzeitig trat Red. der Ketogruppe des isocycl. Ringes zur Methylengruppe ein. Das entstandene *Desoxophyllerythrin* mit freier Methengruppe konnte mit dem *3-Desmethyldesoxophylloerythrinester* (II) identifiziert werden. Damit ist die Kerncarboxylgruppe in 3-Stellung bewiesen u. ebenso die Stellung des im *Chlorophyll b* vorliegenden Formylrestes, der die Ursache der Entstehung der Carboxylgruppe ist. Dem *Chlorophyll b* entspricht deshalb vorläufig Formel III. — Es gelang weiter *Rhodin* g_7-*oxim* mit Pyridin in *Rhodin* g_5-*oxim* überzuführen, u. dieses mittels HCl in *Rhodin* g_5, dessen Konst. (IV) durch den HJ-Abbau zu *Rhodinporphyrin* g_5 eindeutig bewiesen ist. — Der Formylrest des *Rhodin g-trimethylesters* wurde entsprechend der PERKINschen Rk. mit *Malonsäuredimethylester* kondensiert. Es wurde ein gut krystallisierender *Pentamethylester* (V) erhalten, jedoch ist die Bindung des Malonsäureesters nur eine lockere — eine Erscheinung, die möglicherweise durch die Annahme einer *Oxymethylengruppe* an Stelle des *Formylrestes* erklärt werden könnte. — Das vor kurzem beschriebene (C. **1934**. II. 2089) *Neorhodinporphyrin* g_3 besitzt nach den neuen Erkenntnissen die Struktur VI. Da dieses Porphyrin glatt mit Diazoessigester reagiert, ist in ihm der Pyrrolkern I offensichtlich in der ursprünglichen Anordnung vorhanden, wie im *Rhodin g* selbst. Deshalb bleibt auch die Methyläthylmaleinimidbldg. bei der energ. Oxydation aus. — Somit ist die Konst. von *Chlorophyll b* in groben Zügen geklärt, die Frage nach der Feinstruktur ist jedoch noch nicht gel.

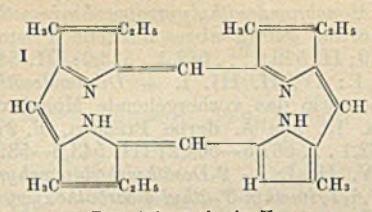


Versuche. Oxydation von *Rhodinporphyrin* g_7 mit CrO_3; Totalred. des *Rhodinporphyrins* g_8 mit HJ-Eg. siehe Original. — *Phäoporphyrin* b_7, $C_{37}H_{38}O_7N_4$. Darst.: 200 mg *Rhodinporphyrin* g_8-*tetramethylester* werden in 10 ccm Pyridin gel. u. mit 2 g entwässerter Soda 1 Stde. auf dem Sandbad erhitzt. Aufarbeitung über HCl-Ä.; HCl-Zahl ca. 15. Das Porphyrin stellt einen *Trimethylester* dar u. ist in Ä. swl. Aus Pyridin-

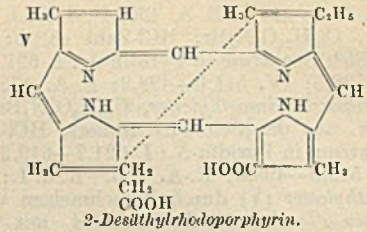
CH_3OH Stäbchen, F. 271°. — Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 647,0—642,0; II. 604,1 bis 584,8; III. 565,2—559,5; IV. 536,2—516,0; E.-A. 455. R. d. I.: IV, II, III, I. — *Oxim* von *Phäoporphyrin* b_7; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 645,0—638,0; II. max. 630; III. max. 615; IV. 600,2—593,0—588,6; V. 585,8—581,6; VI. 555,0—549,1; VII. 527,7—506,2; E.-A. 452. R. d. I.: I, VII, V, IV, VI. — *3-Desmethyldesoxophylloerythrin*, $C_{33}H_{36}O_2N_4$, Darst. durch Erhitzen von 100 mg *Phäoporphyrin* b_7 in 8 ccm HBr-Eg. im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 225—230°. Aufarbeitung über Ä.-HCl, dann Veresterung mit Diazomethan. Aus Ä. Stäbchen, F. 215°, nach weiterem Umkrystallisieren aus Chlf.-CH_3OH u. Pyridin-CH_3OH: F. 243°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 623,4—617,8; II. 609,6; III. 594,2; IV. 580,0 . . . 575,4—571,3; V. 568,2—563,9; VI. 559,0; VII. 535,2—525,7; VIII. 508,3 bis 486,7; E.-A. 427. R. d. I.: VIII, I, V, IV, VII, II, III, VI. — Salzsäurezahl 3—4. — Das Porphyrin kann bromiert werden. Salzsäurezahl des Bromkörpers 7—8. — *Rhodin* g_5-*oxim*, $C_{35}H_{39}O_5N_5$, durch 2-tägiges Erhitzen von *Rhodin* g_7-*oxim* in sd. Pyridin. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 679,6—642,8; II. 615,4—596,8; III. 564,5—544,2; IV. 530,5—495,5; E.-A. 450. R. d. I.: I, IV, II, III. — *Rhodin* g_5, $C_{35}H_{38}O_5N_4$, durch 2-tägiges Kochen von *Rhodin* g_7-*oxim* in Pyridin u. nachfolgende Verseifung in 20- bis 25%ig. HCl. Nach Veresterung mit Diazomethan aus Aceton-CH_3OH rhomb. Tafeln. F. 189°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 665,2—642,5; II. 606,1—590,0; III. 572,0—553,1; IV. 540,9—513,0; E.-A. 455. R. d. I.: I, IV, II, III. — Kondensationsprod. von *Rhodin g-trimethylester* u. *Malonsäuredimethylester*, $C_{42}H_{46}O_{10}N_4$, HCl-Zahl ca. 15, aus Aceton-CH_3OH umkrystallisiert, F. 205°. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 676,2—640,7; II. 612,5—592,5; III. 563,4—547,4; IV. 531,4—496,1; E.-A. 456. R. d. I.: I, IV, II, III. (Liebigs Ann. Chem. **516**. 61—75. 22/2. 1935. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

Hans Fischer und **Sigmund Böckh**, *Über die Synthese einiger Chlorophyllporphyrine.* 54. Mitt. *über Chlorophyll.* (53. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Es wurden neue Synthesen des *Pyrroätioporphyrins V* (I) ausgearbeitet, da die Ausbeute der älteren Synthese (C. **1930**. II. 922) für die präparative Gewinnung in größerem Maßstabe zu gering war. Zu diesem Zweck wurde das *4,4',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-carboxypyrromethenhydrobromid* u. daraus durch Bromierung das *3',5-Dibrom-4,4',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethenhydrobromid* dargestellt. — Nunmehr wurde in das *Pyrroätioporphyrin V* mit Eg.-Anhydrid u. $SnCl_4$ die Acetylgruppe eingeführt u. das *6-Acetylpyrroätioporphyrin V* in guter Ausbeute erhalten. Ebenso konnte der Oxymethylrest mit Chlormethyläther u. $SnCl_4$ eingeführt werden. Das *Oxymethylpyrroätioporphyrin* ergab mit 50%ig. Oleum oxydiert eine Verb. von der Zus. $C_{31}H_{34}O_3N_4S$ mit den Eigg. eines Anhydrids. — Da beim Abbau der *Chlorophylle a* u. *b* Anhaltspunkte für das Entstehen von *Pyrroporphyrin* mit einer zweiten freien Methingruppe gewonnen worden waren, hatte das *2-Desäthylpyrroporphyrin* (II) großes Interesse. Es wurde durch Schmelze der beiden *Pyrromethene*: III u. IV neben *Deuteroätioporphyrin V*, *Deuteroätioporphyrin II* u. ihren *Bromderivv.* erhalten, in etwa 5%ig. Ausbeute. Der Methylester ergab im Misch-F. mit aus *Chlorophyll* analyt. dargestelltem Material keine Depression (C. **1934**. II. 3767). Die *Mono-* u. *Dibromderivv.* sind ebenfalls mit analyt. Material ident. Damit ist erhärtet, daß im *Chlorophyll a* in 2-Stellung die ungesätt. Seitenkette angenommen werden muß. — Da im Verlauf der Oxork. das *Oxorhodoporphyrin* isoliert u. die Abspaltung des Carbonylrestes durchgeführt werden konnte, mußte dieses Porphyrin ein *2-Desäthylrhodoporphyrin* von der Formel V darstellen. Die Synthese wurde entsprechend der eingezeichneten Diagonale durchgeführt, u. zwar mittels des Pyrromethens III u. des *Perbromids* von *3,4',5-Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxypyrromethen-5'-carbonsäurehydrobromids*. Es konnte so sowohl der *Monoäthylester* des *2-Desäthylrhodoporphyrins* wie das *2-Bromdesäthylrhodoporphyrin* isoliert werden. Weiter konnte der *Dimethylester* des *2-Desäthylrhodoporphyrins* erhalten werden, das mit analyt. Material ebenfalls identifiziert werden konnte.

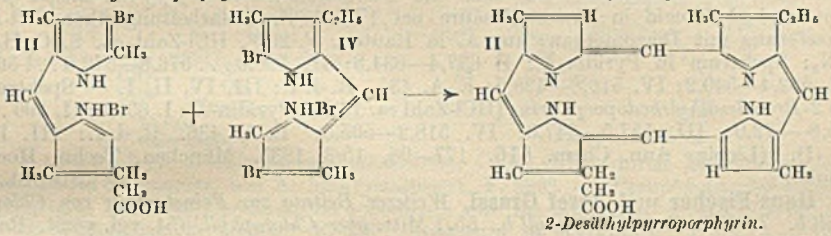
Versuche. *3'-Brom-4,5,4'-trimethyl-3-äthylpyrromethen-5'-carbonsäurehydrobromid*, $C_{15}H_{18}O_2N_2Br_2$, durch Kondensation von *2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol* mit *3-Brom-4-methyl-2-formylpyrrol-5-carbonsäure*; aus Eg. gelbe Prismen, F. 134°. — *3',5'-Dibrom-4,4',5-trimethyl-3-äthylpyrromethenhydrobromid*, $C_{14}H_{17}N_2Br_3$, durch Bromierung des vorher genannten Pyrromethens in HCOOH; aus Eg. derbe ziegelrote Prismen, F. 176°; *freie Base*, $C_{14}H_{16}N_2Br_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 165°. — *3'-Brom-5'-oxy-4,4',5-trimethyl-3-äthylpyrromethen*, $C_{14}H_{17}ON_2Br$, aus dem oben genannten Dibrommethen mit CH_3COOK in Eg. — *3'-Brom-5'-methoxy-4,4',5-trimethyl-3-äthylpyrromethen*, $C_{15}H_{19}ON_2Br$, aus dem Dibrommethen mittels 10%ig. KOH-CH_3OH, aus Pyridin-W. gelbe Prismen, F. 133°. — *Pyrroätioporphyrin V* = *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthylporphin*,



Pyrroätioporphyrin V.



2-Desäthylrhodoporphyrin.

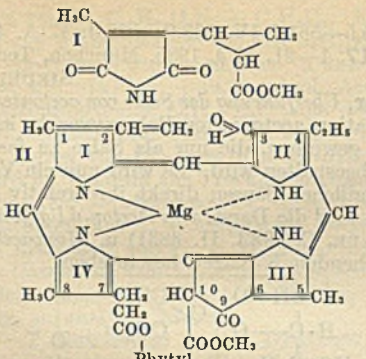


2-Desäthylpyrroporphyrin.

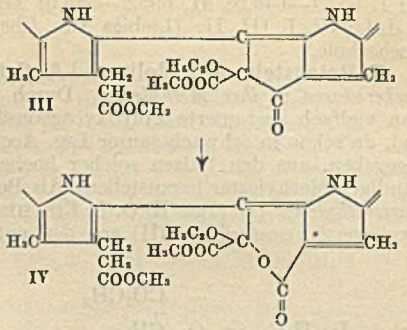
$C_{30}H_{31}N_4$, Darst. durch Verschmelzen von äquimolekularen Mengen von *3'-Brom-4,4',5-trimethyl-3-äthyl-5-carboxypyrromethenhydrobromid* mit *5-Brom-4,3',5'-trimethyl-3,4'-diäthylpyrromethenhydrobromid* in Brenzweinsäure bei 160—180° $^1/_2$ Stde. Durch Bromierung wird das *Pyrroätioporphyrin V* in das *Brompyrroätioporphyrin V*, $C_{30}H_{33}\cdot N_4Br$, umgewandelt u. als solches von dem mitentstandenen *Ätioporphyrin* getrennt; aus Chlf.-CH_3OH gekreuzte Blättchen. Mittels 1%ig. Pd-$CaCO_3$ u. $H_2N\cdot NH_2\cdot H_2O$ konnte eine Entbromung bis zu 30% Ausbeute erreicht werden. Aus Ä. wetzsteinförmige Krystalle; F. 284°. — *Deuteroätioporphyrin V = 1,4,5,8-Tetramethyl-2,6-diäthylporphin*, $C_{28}H_{30}N_4$, durch Verschmelzen von *3',5'-Dibrom-4,4',5-trimethyl-3-äthylpyrromethenhydrobromid* in der doppelten Menge Brenzweinsäure während $^1/_2$ Stde. bei 180°; aus Chlf.-CH_3OH gekreuzte Stäbchen; als Nebenprodd. wurden erhalten: *Monobromdeuteroätioporphyrin V*, $C_{28}H_{29}N_4Br$, aus Ä. Nadeln u. *Dibromdeuteroätioporphyrin V*, $C_{28}H_{28}N_4Br_2$, aus Ä. Nädelchen. — *4,4',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-carboxypyrromethenhydrobromid*, $C_{15}H_{19}O_2N_2Br$, Darst. durch Kondensation von *4-Methyl-3-äthyl-5-carboxypyrrol-2-aldehyd* mit *2,3-Dimethylpyrrol* in Eg. mit 48%ig. HBr. Aus Eg. goldgelbe, rautenförmige Blättchen, F. 170°. *3',5-Dibrom-4,4',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethenhydrobromid*, $C_{14}H_{17}N_2Br_3$, durch Bromierung des vorher genannten *Pyrromethens* in Eg.; aus Eg. Nadeln mit violettem Oberflächenglanz; *freie Methenbase*, $C_{14}H_{16}N_2Br_2$, aus A. gelbe Nädelchen, F. 153°. — *3'-Brom-5-oxy-4,4',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethen*, $C_{14}H_{17}ON_2Br$, durch Umsetzung von *3',5-Dibrom-4,4',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethen* mit CH_3COOAg in Eg.; aus Pyridin gelbe Nadeln, F. > 250°. — *3'-Brom-5-methoxy-4,4',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethen*, $C_{15}H_{19}ON_2Br$, Darst. durch Erhitzen des obigen *Dibrompyrromethens* mit 10%ig. KOH auf dem sd. W.-Bad; aus Pyridin-W. gelbe Prismen, F. 130°. — *Acetylpyrroätioporphyrin V*, $C_{32}H_{36}ON_4$, durch Behandlung des *Pyrroätiohämins V* mit Eg.-Anhydrid-$SnCl_4$ u. nachfolgender Enteisenung mit konz. H_2SO_4; HCl-Zahl ca. 7, aus Chlf.-CH_3OH schräg abgeschnittene Prismen, F. > 290°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 639,0—632,4; II. 591,7—571,0; III. 555,5—537,5; IV. 519,2—498,0; E.-A. 439. R. d. I.: III, II, IV, I. — *Oxymethylpyrroätioporphyrin V*, $C_{31}H_{36}ON_4$, durch Umsetzung von *Pyrroätiohämin V* mit Chlormethyläther u. $SnCl_4$ unter Kühlung u. nachfolgender Enteisenung mittels HBr-Eg., aus Ä. gekreuzte Nädelchen, F. > 300°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 627,4—622,5; II. 594; III. 584—569,7; IV. 510,0—532,0; V. 512,0—495,6; E.-A. 435. R. d. I.: IV, V, III, I, II. — *2-Desäthylpyrroporphyrin* (II); Darst. durch Verschmelzen von *4',5-Dibrom-4,3',5'-trimethyl-3-äthylpyrromethenhydrobromid* u. *4,5'-Dibrom-3,3',5-trimethylpyrromethen-4'-propionsäurehydrobromid* (IV u. III) mit Bernsteinsäure während 1 Min. Die Ausbeute ist sehr gering, es entstehen in der Hauptsache *Deuteroporphyrin V* u. *Deuteroätioporphyrin II* (Isolierung vgl. Original). *2-Desäthylpyrroporphyrinmethylester*, $C_{30}H_{32}O_2N_4$, aus Aceton in großen, schräg abgeschnittenen Prismen, F. 217°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,2—619,7; II. 580,0—572,1; . . . 569,3—564,2; III. 532,9 bis 519,0; IV. 505,7—481,2; E.-A. 425,5; R. d. I.: IV, III, I, II. — *Cu-Salz*, $C_{30}H_{30}\cdot O_2N_4Cu$, aus Aceton Nadeln, F. 165°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 568,4—550,2;

II. 530,7—516,2; E.-A. 430; R. d. I.: I, II. — *Monobromdesäthylpyrroporphyrinmethylester*, $C_{30}H_{31}O_2N_4Br$; HCl-Zahl ca. 8; aus Aceton schräg abgeschnittene Prismen, F. 235°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 621,2—616,9; II. 579,0 . . . 567,4—563,2; III. 540,7 bis 536,5; IV. 511,6—498,2; E.-A. 435. R. d. I.: IV, II, III, I. — *Dibromdesäthylpyrroporphyrinmethylester*, $C_{30}H_3O_2N_4Br_2$, ebenso wie das vorhergehende Monobromderiv. aus der Schmelze isoliert, HCl-Zahl ca. 15, aus Ä. derbe Prismen, F. 270°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 621,7—619,2; II. 582,1 . . . 567,5—564,2; III. 543,5—532,9; IV. 513,9—499,3; E.-A. 435. R. d. I.: III, IV, II, I. — *2-Desäthylrhodoporphyrindimethylester* (V) durch Verschmelzen von *3,4',5-Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxypyrromethen-5'-carbonsäurehydrobromid* mit *4,5'-Dibrom-3,3',5-trimethylpyrromethen-4'-propionsäurehydrobromid* in Brenzweinsäure bei 170—180°, Aufarbeitung über HCl-Ä., Veresterung mit Diazomethan; aus Ä. in Rauten, F. 267°, HCl-Zahl ca. 8, $C_{32}H_{34}\cdot O_4N_4$; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 637,4—634,8; II. 590,0 . . . 576,8—572,0 . . . 566; III. 552,4—540,2; IV. 516,8—498,5; E.-A. 435. R. d. I.: III, IV, II, I. — Spektrum des *2-Bromdesäthylrhodoporphyrins* (HCl-Zahl ca. 13), in Pyridin-Ä.: I. 636,6; II. 590 . . . 575,8—572,0; III. 557,5—547,0; IV. 518,2—505,5; E.-A. 436. R. d. I.: III, IV, II, (I). (Liebigs Ann. Chem. **516**. 177—98. 15/3. 1935. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

Hans Fischer und **Josef Grassl**, *Weiterer Beitrag zur Feinstruktur von Chlorophyll b.* 7. Mitt. *über Chlorophyll b.* 55.? Mitt. *über Chlorophyll.* (54. vgl. vorst. Ref.; 6. vgl. vorvorst. Ref.) Vff. versuchten, mittels der Methanolyse des *Phäophorbids b* näheren Einblick in die Struktur des *Chlorophylls b* zu erhalten. Unter der Annahme des 3-Formylrestes in *Chlorophyll b* gingen sie nunmehr vom *Phäophorbid b-monoxim* aus u. erhielten bei der Methanolyse das *Oxim* des *Rhodin g-trimethylesters*; während früher ein chlorinartiger Farbstoff entstand, der von einer Rk. des Diazomethans mit der Formylgruppe stammen muß. Die Verss. zeigen, daß *Rhodin g* u. *Chlorin e* analog gebaut sind u. daß der spektroskop. Unterschied der beiden lediglich durch den 3-Formylrest bedingt ist. — Aus dem *Phäophorbid b-monoxim* konnte mittels Eg.-Anhydrid das *Nitril* des *Pyrophäophorbids b* erhalten werden. Da dieses *Nitril* ein spektroskop. typ. *Phorbid* darstellt, wird das Vorliegen einer primären Oxymethylengruppe im Pyrrolkern III (C. **1934**. II. 1087) unwahrscheinlich gemacht. — Obwohl die Oxork. in der b-Reihe noch nicht gelang, muß in *Phäophorbid b* die -a analoge ungesätt. Seitenkette vorhanden sein; denn *Rhodin g* u. *Neorhodinporphyrin g_3* reagieren mit Diazoessigester. Bei *Phäophorbid b* ergab die Diazoessigesterrk. ein krystallisiertes Anlagerungsprod., während *Dihydrophäophorbid b* sich negativ verhielt. Daß der Diazoessigester an einer ungesätt. Seitenkette u. nicht am Formylrest angegriffen hat, wird bewiesen durch die Darst. eines *Monoxims*, daß der isocycl. Ring vorhanden ist, durch die Darst. eines *Dioxims* u. weiter durch die Methanolyse des Diazoessigesterrk.-Prod. mit *Phäophorbid b-oxim*, das zum *Oxim* des *Rhodin g-trimethylester*-Anlagerungsprod. (C. **1934**. II. 2088) mit 4 Carboxylgruppen führt. Wird das letztere mit HJ reduziert u. der Oxydation mit CrO_3-H_2SO_4 unterworfen, so entsteht eine der *Hämatinsäure* homologe Säure von der wahrscheinlichen Konst. I, wie sie auch aus dem Additionsprod. von *Protoporphyrin* u. Diazoessigester bei Oxydation erhalten worden ist. Damit ist auch im Phäophorbid b eine ungesätt. Seitenkette mit 2 C-Atomen nachgewiesen. Ob eine *Vinyl-* oder eine *Äthyliden*-Gruppe vorliegt, ist noch unentschieden. Da die ungesätt. Gruppe mit Sicherheit nicht an dem gleichen Pyrrolkern wie die Formylgruppe sitzt, kommt für sie nur die Stelle 2 im Pyrrolkern I in Betracht, besonders, da aus intaktem *Chlorophyll b* Methyläthylmaleinimid nicht erhältlich ist. Dem *Chlorophyll b* kommt somit die Formel II zu. Entsprechend dieser Formulierung ist es gelungen, *Phäoporphyrin b_6* = *Formylphäoporphyrin a_5* mit Pd in HCOOH zu *Phäoporphyrin a_5* zu reduzieren. Daneben entstand *9-Oxydesoxophäoporphyrin a_5*, das mit konz. H_2SO_4 in *Phylloerythrin* umgewandelt werden kann. Damit ist der Übergang von der b- in die a-Reihe auch beim Porphyrin mit dem isocycl. Ring verwirklicht. — Dieselben Verss. wurden nunmehr am isomerisierten Anlagerungsprod. von Diazoessigester an *Phäophorbid b* durchgeführt. — Des weiteren wurden das *Monoxim* u. das *Dioxim* von *Phäoporphyrin b_6* dargestellt. Entsprechend der früheren Darst. von *10-Äthoxyphäoporphyrin a_5* (C. **1934**. II. 2086) wurde das *10-Äthoxyphäoporphyrin b_6* dargestellt, sowie dessen *Oxim*. Das *10-Äthoxyphäoporphyrin b_6* (III) geht bei Stehen in konz. HCl in *Phäoporphyrin b_6* über (IV). — Schließlich wurde das bei der HJ-Red. von *Rhodin g* entstehende Porphyrin mit 5 O-Atomen als *Rhodinporphyrin g_5* identifiziert.



Phytyl
Chlorophyll b

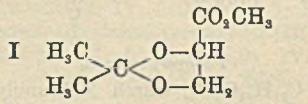


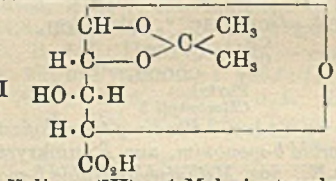
Phäoporphyrin b_6

Versuche. *Rhodin g-trimethylesteroxim*, $C_{37}H_{41}O_7N_5$, durch Methanolyse von *Phäophorbid b-monoxim*, aus Ä. umkrystallisiert, F. 239°. — *Pyrophäophorbid b-nitril*, $C_{34}H_{33}O_3N_5$, aus *Methylphäophorbid b-monoxim* mit Eg.-Anhydrid + H_3CCOOK; aus Aceton blauglänzende Nadeln, F. 256°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 664,4—637,4; II. 601,9—588,5; III. 560,8—548,6; IV. 534,2—524,4 . . . 520,6—510,0; E.-A. 455. R. d. I.: I, IV, II, III. — *Anlagerungsprod.* von *Diazoessigester an Methylphäophorbid b*; nach Veresterung mit Diazomethan, $C_{39}H_{40}O_8N_4$, aus Aceton umkrystallisiert, F. 262° (Sinterung bei 235°); Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 658,8—638,6 . . . 620,5; II. 602,8 bis 587,3; III. 564,6—547,0; IV. 535,6—512,1; E.-A. 457. R. d. I.: I, IV, II, III. *Monoxim des Anlagerungsprod.*, $C_{39}H_{41}O_8N_5$, aus Ä. dunkelgrüne Stäbchen, F. 264°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 672,7—633,4 . . . 627,9; II. 610,7—595,3; III. 555,9 . . . 546,2 bis 538,6; IV. 523,4—497,3; E.-A. 460. R. d. I.: I, IV, II, III. *Dioxim des Anlagerungsprod.*, $C_{39}H_{42}O_8N_6$, aus Ä. lange Stäbchen, F. 263°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 670,8 bis 645,6 . . . 629,2; II. 612.3—596,0; III. 561,4—540,0; IV. 525,7—498,9; E.-A. 449. R. d. I.: I, IV, III, II. — Durch Red. des oben genannten Anlagerungsprod. mit HJ-CH_3COOH u. nachfolgender Veresterung mit Diazomethan wird ein *Porphyrintrimethylester*, $C_{39}H_{38}O_8N_4$, erhalten, aus Pyridin-CH_3OH umkrystallisiert, F. 276°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 651,8—644,6; II. 608,1—587,8; III. 570,5—563,0; IV. 539,4—529,8; E.-A. 462. R. d. I.: IV, II, III, I. — *Monoxim* des isomerisierten Anlagerungsprod., $C_{39}H_{41}O_8N_5$. — Oxydation des isomerisierten Anlagerungsprod. mit CrO_3 führt zu einer Verb., die aus Eg.-Ester in farblosen Blättchen, F. 202°, krystallisiert u. ident. ist mit Oxydationsprod. aus *Protoporphyrin-Diazoessigesteranlagerungsprod.* u. aus *Phäophorbid a-Diazoessigesteranlagerungsprod.* — *Rhodin g-trimethylesteroximanlagerungsprod.*, $C_{40}H_{45}O_9N_5$, durch Methanolyse des *Phäophorbid a-monoxim-Diazoessigesteranlagerungsprod.*, aus Aceton Nadeln, F. 223°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 667,6—644,8; II. 609,2—591,7; III. 551,4 . . . 537,1; IV. 522,7—495,4; E.-A. 447. R. d. I.: I, IV, II, III. — *Phäoporphyrin b_6*, Darst. nach WARBURG (C. **1933**. I. 1293), Verbesserung der Ausbeute auf 30—33%. — *Phäoporphyrin b_6-monoxim*, $C_{36}H_{37}O_6N_5$, aus Pyridin-CH_3OH Nadeln, F. > 300°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 645,2—640,9; II. 606,7 . . . 600,1—587,9; III. 574,3—560,5; IV. 548,8—518,3; E.-A. 459,5. R. d. I.: III, IV, II, I. — *Phäoporphyrin b_6-dioxim*, $C_{36}H_{38}O_6N_6$, aus Ä. kurze Stäbchen. — *10-Äthoxyphäoporphyrin b_6*, durch $^3/_4$-std. Kochen von *Phäoporphyrin b_6* mit A. u. J., $C_{38}H_{40}O_7N_4$, aus Pyridin-CH_3OH feine Nadeln, F. 274°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 647,5 bis 640,4; II. 600,2—583,7; III. 570,0—558,8; IV. 542,5—518,8; E.-A. 462. R. d. I.: IV, II, I, III. — *Phäoporphyrin b_8*, $C_{38}H_{40}O_8N_4$, durch Stehen von *10-Äthoxyphäoporphyrin b_6* während 24 Stdn. in 18%ig. HCl, aus Pyridin-CH_3OH lange Stäbchen, F. 277—278°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 653,6—642,2; II. 600,5—586,2; III. 566,0 bis 554,5; IV. 532,2—514,4; E.-A. 455,5. R. d. I.: I, IV, III, II. *Oxim* von *10-Äthoxyphäoporphyrin b_6*, $C_{38}H_{41}O_7N_5$, aus Pyridin-CH_3OH Blättchen, F. 283°. — *9-Oxydesoxophäoporphyrin a_5*, $C_{36}H_{40}O_5N_4$, F. 283°, aus Aceton umkrystallisiert; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 624,0—617,9; II. 580,2 . . . 569,5—564,5 . . . 558,3; III. 540,0—530,8; IV. 515,5—490,0; E.-A. 448. R. d. I.: IV, I, II, III. — *Phäoporphyrin a_5*, $C_{36}H_{38}O_5N_4$, durch katalyt. Red. von *Phäoporphyrin b_6*, F. 272°. — *Rhodinporphyrin g_5*, $C_{35}H_{38}O_5N_4$, durch HJ-Red. von *Rhodin g*, HCl-Zahl: 3,5—4, nach Veresterung mit Diazomethan, aus Aceton-CH_3OH viereckige Blättchen, F. 261°; Spektrum in Pyridin-

Ä.: I. 657,1—646,0; II. 605,2—588,0; III. 565,5—551,7 IV. 533,0—509,0; E.-A. 456. R. d. I.: IV, I, III, II. (Liebigs Ann. Chem. **517**. 1—21. 12/4. 1935. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

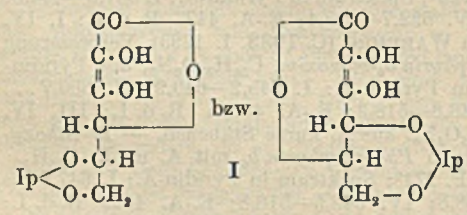
T. Reichstein, A. Pedolin und **A. Grüssner**, *Überführung der Salze von acetonierten Zuckersäuren in ihre Methylester.* Durch Oxydation acetonierter Polyoxyverbb. kann man vielfach acetonierte Polyoxycarbonsäuren gewinnen, die nur als Salze zu fassen sind, da schon in schwach saurer Lsg. Aceton abgespalten wird. Es wird nun ein Verf. angegeben, aus den Salzen solcher hochempfindlicher Säuren direkt ihre relativ beständigen Methylester herzustellen. Als Beispiel wird die Darst. von *Aceton-d,l-glycerinsäuremethylester* (I) (vgl. H. O. L. FISCHER, BAER, C. **1933**. II. 3831) u. *Monoaceton-d-xyluronsäuremethylester* (II) aus den entsprechenden K-Salzen beschrieben.

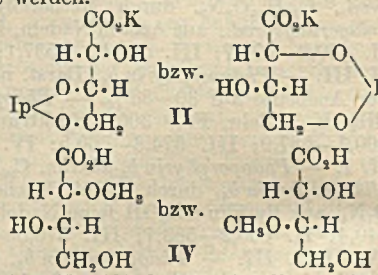




Versuche. *Aceton-d,l-glycerinsaures Kalium* (III). 1 Mol Acetonglycerin + 2,2 Mol KOH werden langsam u. unter Eiskühlung mit 1,67 Mol $KMnO_4$ versetzt. Krystalle (aus A. + Ä.). — *Aceton-d,l-glycerinsäurechlorid* wurde aus III in absol. Ä. beim rückfließenden Kochen mit Thionylchlorid erhalten. Farblose, leicht bewegliche Fl., $Kp._{12}$ ca. 58°. — Zur Darst. von I (Kp.$_{11}$ 80°) wird III in absol. Methanol gel., auf —15° abgekühlt u. mit einem Überschuß von trocknem HCl in Methanol versetzt. Hierauf wird sofort bei derselben Temp. äth. CH_2N_2-Lsg. zugegeben bis zur deutlich bestehenbleibenden Gelbfärbung. Ausbeute 66% der Theorie. — II, $C_9H_{14}O_6$, wurde in analoger Weise aus monoaceton-d-xyluronsaurem Kalium (vgl. OHLE u. Mitarbeiter, C. **1929**. II. 3229; **1932**. I. 662; **1933**. I. 1113) dargestellt. Krystalle (aus Bzl.-Bzn.). F. 103—104° (korr.). $[\alpha]_D^{21}$ = —32,8° ± 0,5 (Methanol; c = 3,2). (Helv. chim. Acta **18**. 598—601. 2/5. 1935. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Inst. f. allg. u. analyt. Chemie.) ELSNER.

T. Reichstein, A. Grüssner und **W. Bosshard**, *Ein Abbau der Aceton-l-ascorbinsäure.* Zur Aufklärung, welche Lage der Anhydroring in der *Aceton-l-ascorbinsäure* (I) (v. VARGHA, C. **1933**. I. 1112) besitzt, wurde I durch Oxydation mit alkal. Permanganat in das *Kaliumsalz der Aceton-l-threonsäure* (II) übergeführt. Hieraus läßt sich der *Methylester* (III) gewinnen (vgl. vorst. Ref.), der nach Methylierung u. Hydrolyse einen *l-Threonsäure-2* (oder *3*)*-methyläther* (IV) liefert. Dieser soll mit synthet. Material verglichen werden, um die vermutete γ-Lactonstruktur von I endgültig zu beweisen. — Durch Verkochen von III mit W. kann auch die sonst nur schwer zugängliche *l-Threonsäure* (V) leicht aus 1-Ascorbinsäure dargestellt werden.





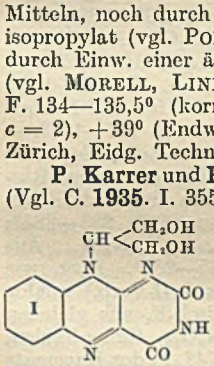
Versuche. II, $C_7H_{11}O_5K$, Nadeln (aus A.). F. 158° (korr.). $[\alpha]_D^{22}$ = +24,8° (W., c = 2,6). — *Aceton-l-threonsäuremethylester* (III), $C_8H_{14}O_5$. II wird in Methanol gel., auf —15° abgekühlt, mit einer methylalkoh. HCl-Lsg. u. anschließend sofort mit einer äth. Lsg. von CH_2N_2 versetzt. Öl, Kp.$_{0,1}$ 65°, Kp.$_{12}$ 125°. $[\alpha]_D^{21}$ = +21,3° (Aceton, c = 2,4). — *Aceton-l-threonsäureamid*, $C_7H_{13}O_4N$. Krystalle (aus Bzl.). F. 89 bis 90°. $[\alpha]_D^{19}$ = +42,9 ± 3° (Aceton, c = 0,5). — V, $[\alpha]_D^{19}$ = +9,54° (W., c = 6,5, auf freie Säure berechnet) bzw. +11,0° (W., c = 5,6, auf Lacton berechnet). — *Chinin-*

*) Siehe nur S. **389** ff.
) Vgl. auch S. **397 ff., 452.

salz von V, $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_8O_5$. Krystalle (aus A. + Ä.). F. 163—165° (korr.). — *2* (oder *3*)-*Methyläther* von III, $C_9H_{16}O_5$. III wird erst mit CH_3J allein, dann mit $CH_3J + Ag_2O$ je 8 Stdn. gekocht. Dünnes Öl, Kp.$_{12}$ 110°. $[\alpha]_D^{22} = +49,7°$ (Methanol, $c = 4,5$). $[\alpha]^{21} = +49,0°$ (absol. Aceton, $c = 5,2$). — *Aceton-2* (oder *3*)-*methyläther-l-threonsäureamid*, $C_8H_{15}O_4N$. Aus der vorstehenden Verb. + mit NH_3 gesätt. Methanol. Nadeln (aus PAe.). F. 96,5—97,5° (korr.). $[\alpha]_D^{22} = +43,7°$ (Aceton, $c = 0,8$). — *Lacton* von IV. Aus dem Methyläther von III durch 6-std. Verkochen mit W. Es wird im Vakuum zur Trockne eingedampft u. im Hochvakuum dest. Dickes Öl. Kp.$_{0,3}$ 120—125°. — *Amid* von IV, $C_5H_{11}O_4N$. Aus dem Lacton + mit NH_3 gesätt. Methanol. Blättchen (aus A. + Essigester). F. 105—106°. $[\alpha]_D^{22} = +96,4°$ (Methanol, $c = 1,66$). — *Brucinsalz* von IV, $C_{28}H_{36}O_9N_2 + 5\ H_2O$. Krystalle (aus W.). F. 151—153° (korr.). — *Chininsalz* von IV, $C_{25}H_{34}O_7N_2 + 1,5\ H_2O$. Nadeln (aus verd. A.). F. 179° (korr.) (Helv. chim. Acta **18**. 602—08. 2/5. 1935. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Inst. f. allg. u. analyt. Chemie.) ELSNER.

T. Reichstein und **A. Grüssner**, *d-Galakturonsäuremethylester und Ascorbinsäure.* Da *d-Galakturonsäure* (I) u. *d-Glucuronsäure* (II) von den in der Natur vorkommenden Verbb. in mehrfacher Hinsicht die größte Ähnlichkeit mit *l-Ascorbinsäure* aufweisen u. letztere sich möglicherweise aus I oder II bildet, wurde versucht, diese Umwandlung in vitro durchzuführen. Dieses gelang jedoch weder bei Behandlung von I mit alkal. Mitteln, noch durch Erwärmen von *d-Galakturonsäuremethylester* (III) mit Aluminiumisopropylat (vgl. PONNDORF, C. **1926**. I. 1983) in Pyridinlsg. — III, $C_7H_{12}O_7$, wurde durch Einw. einer äth. Lsg. von CH_2N_2 auf eine methylalkoh. Lsg. von I dargestellt (vgl. MORELL, LINK, C. **1935**. I. 3412). Krystallpulver (aus Methanol + Aceton). F. 134—135,5° (korr. u. Mk.). $[\alpha]_D^{18} = +75,8° \longrightarrow +44°$ (nach 24 Stdn., W., $c = 2$), +39° (Endwert, Methanol, $c = 1$). (Helv. chim. Acta **18**. 608—10. 2/5. 1935. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Inst. f. allg. u. analyt. Chemie.) ELSNER.

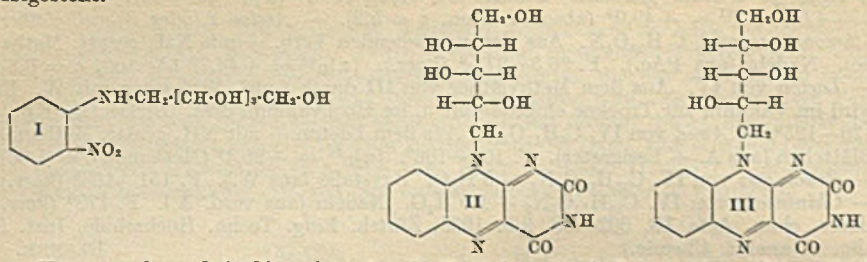
P. Karrer und **Hans F. Meerwein**, *Ein weiterer Beitrag zum Lichtabbau der Flavine.* (Vgl. C. **1935**. I. 3551.) Zur Synthese des *9-[2',3'-Dioxy-1'-isopropyl]-isoalloxazins* (I), das als Flavin mit verzweigter Seitenkette für die Unters. der Lichteinw. besonders geeignet ist, wird *o-Nitrochlorbenzol* mit *1,3-Dioxy-2-aminopropan* zum *N-[1,3-Dioxy-2-isopropyl]-o-nitranilin* kondensiert, das sich nach der Red. in saurer Lsg. mit *Alloxan* zum Farbstoff zusammenlagert. I krystallisiert in orangegelben Nadeln; F. 261—263° (Zers.); wl. in Chlf. Beim Belichten neutraler wss. oder methylalkoh. Lsgg. tritt schnell Abbau ein, es entsteht etwas *Alloxazin* (die OH-Gruppe in 2-Stellung ist nach früheren Beobachtungen für diese Lumichromspaltung verantwortlich). In alkal. Lsg. bilden sich beim Belichten wasserlösliche, farblose Abbauprodd.; Alloxazin entsteht nicht.



Versuche. *N-[1,3-Dioxy-2-isopropyl]-o-nitranilin*, $C_9H_{14}O_4N_2$. Aus *2-Aminopropandiol-(1,3)* (Darst. nach SCHMIDT u. WILKENDORF, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** [1919]. 392) u. *o-Nitrochlorbenzol* in sd. Pyridin. Orangefarbige Blättchen aus Chlf.; F. 105—106°, Ausbeute 0,8 g aus 1,5 g Diol. — *9-[2',3'-Dioxy-1'-isopropyl]-isoalloxazin*, $C_{13}H_{12}O_4N_4$ (I). Obiges (5 g) mit Pt u. H_2 in alkoh. Lsg. zum Amin reduzieren, Rk.-Prod. in salzsaurer Lsg. mit Alloxan auf 60° erwärmen. Orangegelbe Nädelchen aus W.; Zers.-Punkt 261—263°. Durch 24-std. Belichten mit künstlichem Licht wird die *neutrale* wss. Lsg. entfärbt. Nachweis des *Alloxazins* im Trockenrückstand durch violettblaue Fluorescenz u. gelbe Farbe der alkal. Lsg. Bei der Lichtspaltung von I in *alkal.* Lsg. (35 mg in 50 ccm 0,1-n. NaOH, 2 Stdn. im Tageslicht) wird die Lsg. fast farblos; sie enthält keine wl. Zers.-Prod. (Helv. chim. Acta **18**. 480—82. 2/5. 1935. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) VETTER.

Richard Kuhn und **Friedrich Weygand**, *Synthetisches d-, l- und d,l-9-Araboflavin.* (Vgl. C. **1935**. I. 3675.) Zum Studium des *Einflusses der Spiegelbildisomerie* auf die *biol. Wrkg. der Flavine* stellen Vff. *d-, l- u. d,l-9-Araboflavin* dar. Die durch Kondensation der entsprechenden Arabinamine mit o-Dinitrobenzol in einer Ausbeute von 65% entstehenden *1-Nitro-2-(1'-arabitylamino)-benzole* (I) werden mit Palladiumoxyd katalyt. hydriert u. die *o-Diamine* mit *Alloxan* kondensiert zu Flavin II u. III. — Der F. des inakt. I ist 19° niedriger als die FF. der Antipoden, während die FF. der inakt. Tetraacetylverbb. von I, II u. III höher liegen als die der akt.; d-, l- u. d,l-9 Araboflavin haben gleiche FF. (296° u. Zers.) (FF.-Tabelle s. Original). — Das Drehungsvermögen von II u. III in 0,1-n. NaOH ist wie bei Lactoflavin stark abhängig von der Konz.; Zusatz von Borsäure ändert den Drehungssinn (Tabelle s. Original). Aus der

mangelnden Wachstumswrkg. von II u. III wird die Bedeutung der 6,7-ständigen Methylgruppen für die biol. Wirksamkeit des 6,7-Dimethyl-9-d-araboflavins erneut festgestellt.

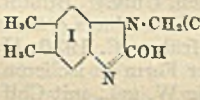


Versuche. *d-Arabinaminoxalat*, $C_{12}H_{28}N_2O_{12}$. Nach ROUX (Ann. Chim. [8] **1** [1904]. 160) aus d-Arabinoseoxim. Derbe Prismen aus A., F. 190—191°. — *l-Arabinaminoxalat*. F. 190—191°. — *rac.-Arabinaminoxalat*, $C_{12}H_{28}N_2O_{12}$. Aus gleichen Anteilen der Antipoden. Dünne Stäbchen aus wss. A.; F. 164—165°. — *1-Nitro-2-[d-1'-arabitylamino]-benzol*, $C_{11}H_{16}N_2O_6$ (I). Aus d-Arabinamin (2 Mole) u. o-Dinitrobenzol (1 Mol) in 80%ig. A. bei 135°. Orangefarbene Prismen aus Eg.; F. 187—188°, Ausbeute 65%. — *1-Nitro-2-[d-1'-tetraacetylarabitylamino]-benzol*, $C_{19}H_{24}N_2O_{10}$. Aus Obigem u. Essigsäureanhydrid in Pyridin. Orangegelbe Säulen aus absol. A.; F. 126—127°. — *1-Nitro-2-[l-1'-arabitylamino]-benzol*, $C_{11}H_{16}N_2O_6$ (I). Darst. wie oben. F. 187—188°. — *rac.-(d,l)-Verb.* Orangegelbe Prismen aus Eg.; F. 168—169°. — *1-Nitro-2-[l-1'-tetraacetylarabitylamino]-benzol*, $C_{19}H_{24}N_2O_{10}$. Orangegelbe Prismen aus A.; F. 126—127°. — *rac.-(d,l)-Verb.* Orangefarbige Säulen aus absol. A.; F. 146—147°. — *9-d-Araboflavin*, $C_{15}H_{16}N_4O_6$ (II). I (d-Verb.) in 80%ig. A. mit Palladiumoxyd u. H_2 reduzieren, Rk.-Prod. mit *Alloxan* in konz. HCl kurz aufkochen. Chromgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 296° (Dunkelfärbung u. Zers.), Misch-F. mit Lactoflavin (293°) 283—284°; Absorptionsmaximum bei 440 mμ. — *Tetraacetyl-9-d-araboflavin*, $C_{23}H_{24}N_4O_{10}$. Aus Obigem u. Essigsäureanhydrid in Pyridin. Gelbe Säulen, F. 265—266°. Eigg. wie Tetraacetyllactoflavin. — *9-l-Araboflavin*, $C_{15}H_{16}N_4O_6$ (III). Aus I (l-Verb.) analog oben. Chromgelbe Nadeln, F. 296° (Dunkelfärbung u. Zers.); Misch-F. aus gleichen Teilen der d- u. l-Verb. 296°. — *Tetraacetyl-9-l-araboflavin*, $C_{23}H_{24}N_4O_{10}$. Gelbe Säulen, F. 265—266°; Misch-F. aus gleichen Teilen der d- u. l-Verb. 273—274°, F. des Racemats (gelbe Säulchen aus verd. Essigsäure) 273—274°. Gibt keine F.-Depression mit Tetraacetyllactoflavin 1:1 (akt. u. racem.-Verbb.). (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 1001—05. 8/5. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chem.) VETTER.

H. v. Euler, P. Karrer, M. Malmberg, K. Schöpp, F. Benz, B. Becker und P. Frei, *Synthese des Lactoflavins (Vitamin B_2) und anderer Flavine.* (Vgl. C. **1935**. I. 3552.) Durch weitere chem.-physikal. u. biol. Unterss. ist die früher ausgesprochene Auffassung der *Identität von 6,7-Dimethyl-9-[d-1'-ribityl]-isoalloxazin mit Lactoflavin* bestätigt; F. u. Misch-F. der reinsten Präparate (Mikrophoto s. Original) 282°. Ebenso haben die *Tetraacetate* der synthet. u. der natürlichen Verb. übereinstimmende FF. u. Misch-F. (238—239°). Auch die *biol. Wirksamkeit* des synthet. Flavins entspricht derjenigen guter Lactoflavinpräparate (10 γ u. auch 5 γ täglich bewirken bei Ratten einen durchschnittlichen täglichen Zuwachs von 1,2 g, 3 γ täglich bewirken 0,9 g Zuwachs (Wachstumskurven s. Original). Andere synthet. Flavine waren biol. unwirksam. — Die Spitzenfraktionen der früher beschriebenen fraktionierten Krystallisation des natürlichen Lactoflavins, die mengenmäßig gering sind, sind als Verunreinigungen unbekannter Natur aufzufassen. An einer Identität des oftmals krystallisierten wl. Lactoflavins mit synthet. 6,7-Dimethyl-9-[d-1'-ribityl]-isoalloxazin ist nicht zu zweifeln. Vff. betrachten Lactoflavin als Zuwachsfaktor (Vitamin B_2) u. lassen seine Beziehung zum Antipellagrafaktor offen. — In einer Tabelle sind die bisher synthetisierten Flavine mit Zuckerresten zusammengefaßt: A. *Flavine mit Pentose- -u. Methylpentoseresten*; B. *Flavine mit Hexoseresten.* (Konfigurationsformeln, Krystallformen, FF., [α] in 0,05-n. NaOH u. FF. der Tetra- bzw. Pentaacetate s. Original). Die physikal. Eigg. der Flavine sind recht ähnlich, z. B. [α], FF. Flavine mit Pentoseresten sind weniger l. in W. u. krystallisieren besser als Flavine mit Hexoseresten. In biol. Hinsicht dagegen führt der Ersatz der *d-Ribose* durch andere Zucker zu unwirksamen oder wenig wirksamen Präparaten. Der Einfluß der Methylgruppen im Benzolkern des Ribose-

flavins soll untersucht werden. — Lactoflavin hat gewisse Ähnlichkeit mit *Nucleosiden* (d-Ribose; paart sich mit Phosphorsäure zu Lactoflavinphosphorsäure). Zwischen den Nucleotiden u. Flavinen scheinen gewisse genet. Beziehungen zu bestehen.

Versuche. *6,7-Dimethyl-9-[d-1'-ribityl]-isoalloxazin*, $C_{17}H_{20}O_6N_4$. Aus *4,5-Dimethyl-2-carbäthoxyaminophenyl-d-ribamin*, $C_{16}H_{26}O_6N_2$ (Nadeln, F. 170°) (Darst. der *d-Ribose* aus d-Acetobromarabinose über das Arabinal u. Oxydation mit Benzoepersäure) durch Verseifung des Urethanrestes mit 2-n. NaOH u. folgender Kondensierung in HCl-Lsg. mit *Alloxan* in der Hitze. Reinigung durch Adsorption an Frankonit, Elution mit Pyridin, A., W. (1 + 1 + 2); 2-malige Adsorption aus wss. Lsg. an PbS, Elution hieraus mit sd. W. Nadelbüschel aus verd. Essigsäure, F. 280°, $[\alpha]_D^{20}$ = —92,6° (± 7°) in 0,05-n. NaOH; Ausbeute ca. 9%. — *Tetraacetylverb.*, $C_{25}H_{28}O_{10}N_4$. Nach KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. **1933**. II. 3706) mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Gelbe Nadeln aus W.; F. u. Misch-F. mit Lactoflavintetraacetat 238—239°. Verseifung mit verd. NaOH liefert reines Riboseflavin (F. 282°). — *6,7-Dimethyl-9-[d-1'-xilityl]-isoalloxazin*, $C_{17}H_{20}O_6N_4$. Darst. analog oben. Gelbe Nädelchen, F. 278 bis 280°, $[\alpha]_D^{20}$ = —82,2 (± 7°) in 0,05-n. NaOH. *Tetraacetat.* Gelbe Drusen, F. 216°, Misch-F. mit Lactoflavinacetat 215—220°. — *6,7-Dimethyl-9-[l-1'-rhamnityl]-isoalloxazin*, $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Aus *4,5-Dimethyl-2-carbäthoxyaminophenyl-l-rhamnamin* ($C_{17}H_{28}O_6N_2$, F. 183°), Verseifung mit alkoh. 2-n. NaOH, Zugabe von HCl (Nd. ist *1-l-Rhamnityl-2-oxy-5,6-dimethylbenzimidazol*, $C_{15}H_{22}O_5N_2$ [I]) u. Kondensation mit Alloxan. Reinigung wie oben. Blaßgelbe Spindeln, F. 269—270°, $[\alpha]_D^{20}$ = —51,8° (± 6°) in 0,05-n. NaOH. *Tetraacetat*, $C_{26}H_{30}O_{10}N_4$. Blaßgelbe Krystalle, F. 224°. — *Tetraacetat von 6,7-Dimethyl-9-[l-1'-arabityl]-isoalloxazin.* Gelbe Nadeln, F. 215°.

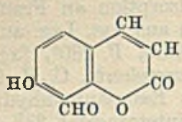


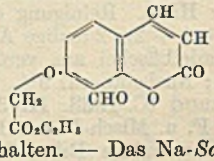
— *7-Methyl-9-[d-1'-dulcityl]-isoalloxazin*, $C_{17}H_{20}O_7N_4$. Darst. analog oben aus *5-Methyl-2-carbäthoxyaminophenyl-d-galaktamin* ($C_{16}H_{26}O_7N_2$, Nadeln, F. 139°). Gelbe Drusen aus A.; F. 239°, $[\alpha]_D^{20}$ = —30,6° (± 6°) in 0,05-n. NaOH. *Pentaacetat*, $C_{27}H_{30}O_{12}N_4$. Nadeln, F. 222° (sintert bei 150°). — *7-Methyl-9-[l-1'-arabityl]-isoalloxazin*, $C_{16}H_{18}O_6N_4$. Aus *5-Methyl-2-carbäthoxyaminophenyl-l-arabamin* ($C_{15}H_{24}O_6N_2$, Nadeln, F. 170°) analog oben. Orangegelbe Nadeln, F. 284°, $[\alpha]_D^{20}$ = —46,3° (± 6°) in 0,05-n. NaOH. — *7-Methyl-9-[d-1'-sorbityl]-isoalloxazin*, $C_{17}H_{20}O_7N_4$. Aus *5-Methyl-2-carbäthoxyaminophenyl-d-glucamin* ($C_{16}H_{26}O_7N_2$, Nadeln, F. 137—138°, $[\alpha]_D^{20}$ = —12,2° (± 2°) in W.) analog oben. Gelbe strahlige Drusen. *Pentaacetat*, $C_{27}H_{30}O_{12}N_4$. Nadeln aus W. — *7-Methyl-9-[d-1'-mannityl]-isoalloxazin*, $C_{17}H_{20}O_7N_4$. Aus *5-Methyl-2-carbäthoxyaminophenyl-d-mannamin*, ($C_{16}H_{26}O_7N_4$, Nadeln, F. 168—169°, $[\alpha]_D^{20}$ = +26,7° (± 3° in W.). Blaßgelbe Nadeln, F. 272°. *Pentaacetat*, $C_{27}H_{30}O_{12}N_4$. F. 199°. (Helv. chim. Acta **18**. 522—35. 2/5. 1935. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) VETTER.

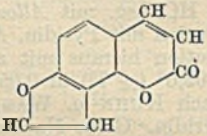
Hermann Rudy, *Enzymatische Phosphorylierung des Lactoflavins.* Der erste Schritt zur Synthese des gelben Ferments im Tierkörper ist wohl die *Veresterung des Lactoflavins* (Vitamin B_2) mit *Phosphorsäure* in Ggw. phosphatasehaltiger Organe. Glycerinauszüge aus dem Dünndarm der Ratte in $^1/_{100}$-m. Phosphat vom p_H 7,2 sind imstande, diese Veresterung durchzuführen; das durch Dialyse gereinigte Rk.-Prod. wandert im elektr. Feld (220 V, 10 mA) quantitativ zur Anode. Inaktivierte Phosphataselsgg. lassen das Lactoflavin unverändert (keine Wanderung). Wahrscheinlich bewirken Flavine, die im Tierkörper nicht phosphoryliert werden, kein Wachstum. (Naturwiss. **23**. 286—87. 3/5. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Chem.) VETTER.

Richard Kuhn und **Hermann Rudy**, *Konstitution und biologische Wirksamkeit der Flavine.* (Vgl. vorst. Ref.) Die biol. Wrkgg. der Flavine beruhen nicht ausschließlich auf ihrer Fähigkeit, reversibel in Leukoverbb. überzugehen, da viele Flavine, die gleiches Normalpotential wie Lactoflavin besitzen, biol. unwirksam sind. Die *enzymat. Bldg.* einer *Flavinphosphorsäure* erlaubt eine biol. Differenzierung u. Identifizierung von Flavinen. Vff. finden, daß natürliches u. synthet. *Lactoflavin* (6,7-Dimethyl-9-d-riboflavin) durch Glycerinauszüge aus dem Dünndarm der Ratte leicht phosphoryliert werden, schwer oder gar nicht wird *6,7-Dimethyl-9-l-araboflavin* (geringe Wachstumswrkg.) verestert u. das völlig unwirksame *6,7,9-Trimethylflavin* wird gar nicht angegriffen. Für die Wachstumswrkg. der Flavine spielen neben dem Redoxpotential u. der Fähigkeit zur Bldg. von Phosphorsäureestern in vivo wohl noch andere Umstände mit. (Naturwiss. **23**. 286. 3/5. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch. Inst. f. Chem.) VETTER.

Ernst Späth und **Matthias Pailer**, *Über eine neue Synthese des Angelicins (aus Angelica Archangelica L.).* 14. Mitteilung *über natürliche Cumarine.* (13. Mitt. vgl. C. **1934**. II. 2393.) Nach der Methode von DUFF u. BILLS (C. **1935**. I. 238) wurde aus *Umbelliferon* mit Hexamethylentetramin in Eg. auf sd. W-Bade + sd. rauch. HCl + W. *Umbelliferon-8-aldehyd*, $C_{10}H_6O_4$ (I) erhalten; gelblichweiße Krystalle, aus h. W., F. 189 bis 191°; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv violette Färbung. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$; gelbliche Krystalle, aus CH_3OH, F. 231° (Zers.). — Aus I wurde

I 

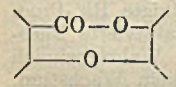
II 

VI 

über II u. III *Angelicin* (IV) erhalten. — Das Na-*Salz* von I gibt mit Jodessigsäureäthylester im Rohr bei 100° den *8-Aldehyd-7-oxycumarinätherglykolsäureäthylester*, $C_{14}H_{12}O_6$ (II), Krystalle, aus CH_3OH + W., F. 157°; im Hochvakuum nicht ohne Zers. destillierbar. — Gibt durch Verseifen mit 5%ig. wss.-methylalkoh. KOH auf dem W.-Bade die *8-Aldehyd-7-oxycumarinätherglykolsäure*, $C_{12}H_8O_6$ (III); aus wenig CH_3OH + W., F. 178—181°. — Die Säure gibt mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bei Siedetemp. unter Decarboxylierung das *Angelicin*, $C_{11}H_6O_3$ (IV); aus CH_3OH + W., F. 138—139,5°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 940—43. 8/5. 1935. Wien, Univ.) BUSCH.

Michiyo Tsujimura, *Isolierung von Teetannin in krystallinem Zustand aus grünem Tee.* (Vgl. C. **1934**. II. 3126 u. früher.) Es ist Vf. gelungen, das früher (C. **1930**. II. 3032. **1931**. I. 3355) nur amorph erhaltene *Teetannin* in krystalliner Form zu isolieren. Zunächst wurde wie früher verfahren; Essigesterrückstand in wenig W. gel., mit Chlf. gewaschen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit W. verrieben, krystallines Prod. mit W. gewaschen, getrocknet, im App. mit Chlf. extrahiert, ungel. Teil in A. gel. (Kohle) u. verdampft. Aus W. Nadeln, F. 253°. Zus. $C_{22}H_{18}O_{10}$. $[\alpha]_D^{23} = -177,5°$ in A. Andere Eigg. wie früher. — *Heptaacetylderiv.*, $C_{36}H_{32}O_{17}$, aus CH_3OH (Kohle) Nadeln, F. 123°. Mol.-Gew. nach RAST 761. — *Heptamethyläther*, $C_{29}H_{32}O_{10}$, aus CH_3OH krystallin. — Krystallbilder u. Absorptionsspektren im Original. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **26**. 186—91. Febr. 1935. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina, *Zur Systematik der Flechtenstoffe.* Vf. hat versucht, diejenigen *Flechtenstoffe*, welche ZOPF als Orcinderivv. zusammengefaßt hat, auf Grund ihrer chem. Verwandtschaft neu einzuordnen. Dieselben sind alle Phenolcarbonsäurederivv., die in A. durch $FeCl_3$ gefärbt werden. Die meisten sind *Didepside*, gebildet aus 2 Phenolcarbonsäuren, welche esterartig verbunden sind; nur wenige sind *Tridepside*; Depside von höherer Ordnung wurden noch nicht aufgefunden. Fast alle sind p-Depside, d. h. die Veresterung erfolgt mit einem zum CO_2H p-ständigen OH; eine Ausnahme bildet die Sekikasäure, welche ein m-Depsid ist. Eine vorhandene OCH_3-Gruppe befindet sich meistens in p zum CO_2H, selten in o. Die übrigen Verbb. der Orcingruppe enthalten auch eine Depsidbindung, aber diese schließt mit einem o-ständigen Brücken-O (Di-



phenylätherbindung) einen Ring (vgl. nebenst. Formel). Vf. bezeichnet derartige Verbb. als *Depsidone*. In beiden Gruppen, Depsiden u. Depsidonen, sind die zugrunde liegenden Phenole fast ausschließlich 1,3-Dioxyderivv. (Orcin oder β-Orcin); nur in 2 Fällen (Sekika- u. Thamnolsäure) wurden 1,2,3- u. 1,2,4-Trioxyderivv. angetroffen. — Bei näherer Betrachtung der Flechtenstoffe findet man einen auffallenden Unterschied zwischen den Orcin- u. den β-Orcinderivv. Die Phenolkerne der Orcinderivv. unterscheiden sich voneinander durch die Länge der Seitenkette, u. zwar besitzt diese immer eine ungerade C-Zahl: Orcin mit 1, Divarin mit 3, Olivetol mit 5, Sphaerophorol mit 7. Die Heptylkette ist oft zu $CH_2 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ oxydiert. Dagegen unterscheiden sich die Phenolkerne der β-Orcinderivv. nur durch die verschiedene Oxydationsstufe der beiden CH_3-Gruppen ($CH_2 \cdot OH$, CHO, CO_2H); längere Seitenketten kommen hier nicht vor. Es erscheint daher zweckmäßig, die beiden Gruppen weiter in 2 Untergruppen, Orcin- u. β-Orcinderivv., zu teilen. — Alle bekannten Flechtenstoffe dieser Gruppen werden mit ihren Haupteigg. u. Konst.-Formeln aufgeführt. — Vf. versucht sodann, eine provisor. Systematik aller Flechtenstoffe durchzuführen: A. Verbb. der aliphat. u. alicycl. Reihe. I. Fettsäuren u. Lactone; II. Neutrale, mit Alkali nicht verseifbare Substanzen; III. Zuckeralkohole. — B. Verbb. der Benzolreihe. I. Pulvinsäurederivv.; II. Cumaronderivv.; III. Thiophaninsäuregruppe; IV. Depside (Orcin- u. β-Orcinderivv.); V. Depsi-

done (Orcin- u. β-Orcinderivv.); VI. Anthrachinonderivv. — C. Flechtenstoffe von unbekannter Stellung. (Acta phytochim. **8**. 33—45. 1934. [Orig.: dtsch.]) Lindenbaum.

Yasuhiko Asahina, *Über die Reaktionen des Flechtenthallus.* Vf. berichtet ausführlich über die Farbrkk. der *Salazinsäure*, α- u. β-*Methyläthersalazinsäure*, *Stictinsäure*, *Norstictinsäure*, *Protocetrarsäure*, *Fumarprotocetrarsäure* u. *Psoromsäure*, welche sämtlich zur Gruppe der Depsidone gehören, u. der *Thamnolsäure*, eines Depsids, mit KOH, Anilin, Benzidin u. p-Phenylendiamin. Besonders charakterist. sind die Rkk. mit den beiden Diaminen, eine Folge der Aldehydnatur aller obigen Flechtensäuren. Durch Anwendung dieser Farbrkk. auf den Flechtenthallus läßt sich das Vork. der Flechtensäuren darin erkennen, wofür zahlreiche Beispiele angeführt werden. (Acta phytochim. **8**. 47—64. 1934. [Orig.: dtsch.]) Lindenbaum.

Antonio Ipiens Lacasa, Elementos de Química. II. Química orgánica. 2.ª ed. Toledo: A. Medina 1935. (IX, 393 S.) 4°.

Hansjürgen Saechtling, Hochpolymere organische Naturstoffe. Der Feinbau pflanzl. u. tier. Gerüstsubstanzen u. d. Kautschuks. Braunschweig: Vieweg 1935. (VI, 124 S.) 8°. M. 8.—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Ch.-Eug. Guye, *Die Grenzen zwischen Physik und Biologie.* (Vgl. C. **1934**. II. 2839.) Einleitung. Einfluß der Temp. auf physikal., chem. u. biol. Vorgänge. Hypothese über Ursprung u. Bau der lebenden Materie. (Arch. Sci. physiques natur., Genève [5] **17** (140). 5—33. Jan./Febr. 1935. Genf.) Westphal.

B. Bavink, *Die Bedeutung der neuen Physik für das Grundproblem der Biologie.* Nach der neuen Physik erscheint es denkbar, daß die determinist. Gesetzlichkeit nicht nur eine untere Grenze ihrer Geltung innerhalb des Atoms besitzt (Heisenberg-Relation), sondern daß auch eine obere Grenze in der Chemie solcher Stoffe besteht, die einen sehr verwickelten Mol.-Bau besitzen, da dann eine Wiederholung genau gleicher Struktur vieler Moll. unwahrscheinlich wird; diese obere Grenze der Chemie scheint zugleich die untere Grenze der Möglichkeit der Lebenserscheinungen zu sein. Zur wissenschaftlichen Erfassung des ganzen Problems dürfte aber der Aufbau eines neuen Zweiges der Mathematik, einer „Gestaltmathematik" nötig sein, von der die bisherige „Größenmathematik" nur ein Grenzfall ist. (Scientia **57**. ([3] 29.). 28—36. 1/1. 1935. Bielefeld.) R. K. Müller.

G. D. Lieber, *Physikalisch-chemische Wirkung der Röntgenstrahlen im Organismus.* V. (IV. vgl. C. **1928**. II. 1794.) An den Wurzelspitzen von Bohnenkeimlingen wurde in Gefrierschnitten die Anordnung von K u. Ca nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen mikrochem. untersucht. Es wurde die Lokalisation in den frischen, möglichst unveränderten Teilen der Wurzelspitzen festgestellt. — Sowohl mkr. wie mikrophotograph. zeigte sich ein Austritt von K aus dem Zellinnern. Zunächst wird K noch von den Zellkernen zurückgehalten u. befindet sich in n. K-armen Zwischenschichten. Durch Steigerung der Bestrahlung verlieren auch die Kerne K, es wandert in die Zellwände u. findet sich in der Wurzelhaube. — Die Verteilung von Ca wird ungleichmäßig. Ca verdichtet sich an den Zellwänden, umhüllt aber auch die Zellkerne. Die Wurzelhaube wird etwas reicher an Ca. — Die Änderungen in der örtlichen Konz. von K u. Ca erklären die Störungen des Wachstums durch genügend hohe Röntgendosen. (Strahlentherapie **52**. 497—511. 23/3. 1935. Innsbruck.) F. Müller.

E_2. Enzymologie. Gärung.

Luise Birch-Hirschfeld, *Versuche zur Analyse der Pyocyanase.* Züchtung von Pyocyaneusbacillen auf *Cellophanagar*; von der Abschwemmung werden die Bakterien abgetrennt, die Fl. nach Alkalisieren mit W. extrahiert. Man kann auch in Ggw. der Bakterien mit 70%ig. A. extrahieren. Die so gewonnene *Pyocyanase* wurde nachgewiesen durch ihre baktericide Wrkg., die hämolyt. u. zytolyt. Eig. u. die stalagmometr. gemessene Oberflächenaktivität. Der wirksame Bestandteil läßt sich durch Kollodiummembran filtrieren, während andere Filter den wirksamen Anteil adsorbieren. Zur Reindarst. kann man mit A. oder Chlf. quantitativ extrahieren u. die wirksamen Anteile als Fettsäuren identifizieren. Dieses Prod. zeigt die biolog. Eigg. des nativen Präparats u. diese gehen mit der Oberflächenaktivität parallel. Die Wrkg. der Pyo-

cyanase beruht auf dem Geh. an hochmolekularen Fettsäuren. Es liegt ein Gemisch von Säuren vor; charakterist. ist die starke Reduktionsfähigkeit, die für das Vorhandensein von Doppelbindungen spricht. Die Löslichkeitsverhältnisse sprechen für das Vorhandensein von OH-Gruppen. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **116**. 304—14. 1934. Berlin, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

W. N. Orechowitsch, N. W. Bromley und **N. A. Kusmina**, *Über die Proteolyse in den regenerierenden Geweben.* 3. Mitt. *Die Veränderung der Aktivität der Gewebeprotease während des Regenerationsprozesses der Organe von Amphibien.* (2. vgl. C. **1935**. I. 1401; vgl. auch C. **1934**. II. 73.) Unters. der proteolyt. Aktivität von Glycerinauszügen regenerierender Organe. Die Aktivität ein- bis zweitägiger Regenerate ist gegenüber der Norm nicht erhöht, am 3. Tage nach Beginn der Regeneration tritt starke Erhöhung der *Proteolyse* ein, die bis zum 11. Tage erhalten bleibt, um bis zum 13. Tage zum Normalwert zurückzukehren. — Für die Proteasen der anliegenden Gewebe wurden analoge Werte erhalten. (Biochem. Z. **277**. 186—90. 17/4. 1935. Moskau, Abt. für Mechanik der postembryonalen Entw. des Inst. f. experimentelle Morphogenese.) KOBEL.

Evert Gorter, *Ausbreitung von Pepsin und Trypsin.* Die Verss. wurden, wie früher beschrieben, im LANGMUIR-Trog ausgeführt. Der Einfluß der p_H war derselbe wie bei anderen Eiweißkörpern. Das Maximum der Ausbreitung betrug bei Pepsin etwa 1 qm pro mg. Beim Trypsin konnte mit dem angewandten Präparat kein bestimmtes Maximum beim isoelektr. Punkt beobachtet werden. (J. gen. Physiol. **18**. 421—26. 20/1. 1935.) NORD.

H. Lehmann, *Über den Mechanismus der Vergärung des Dioxyacetons.* (Vgl. IWASAKI C. **1929**. I. 2436 sowie NEUBERG u. KOBEL, Biochem. Z. **203**, 452 [1928]). Bei der Vergärung von *Dioxyaceton* (I) durch Saccharomyces Ludwigii wird I zunächst zu *Hexosediphosphorsäure* synthetisiert, u. erst aus dieser entsteht sekundär *Dioxyacetonphosphorsäure.* (Biochem. Z. **277**. 261—67. 17/4. 1935. Heidelberg, Inst. für Physiologie am Kaiser Wilhelm-Inst. für medizin. Forschung.) KOBEL.

Otto von Schoenebeck, *Zur Frage nach der Vergärbarkeit der Glycerinsäure.* Bei Wiederholung der Verss. von LEBEDEW (C. **1934**. II. 960) zur Vergärung von *Glycerinsäure* gelang es nicht, gemäß den Angaben des Autors *Brenztraubensäure* zu fixieren. *Acetaldehyd* (I) wurde nur in einer Ausbeute von 0,4% erhalten. Da Hefe aber I oder A. enthalten kann, ist aus dieser geringen I-Ausbeute nicht auf eine Vergärung von Glycerinsäure zu schließen. (Biochem. Z. **276**. 421—24. 20/3. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Fritz Lieben und **Stefan Molnar**, *Über das Verhalten der Kombination Glykokoll-Alkohol gegenüber mit Sauerstoff geschüttelter Hefe.* (Vgl. LIEBEN u. GETREUER, C. **1934**. I. 3481.) Von dem System *Aminosäure-Aldehyd, O_2-geschüttelte Hefe* (l. c.) unterscheidet sich das analoge System *Aminosäure-A., O_2-geschüttelte Hefe* dadurch, daß beide Komponenten bei der vorliegenden Vers.-Anordnung von der Hefe aufgenommen werden. Die Aufnahme von *Glykokoll* (I) wird durch die Ggw. von A. gesteigert, wie dies auch bei Ggw. von *Aldehyd* der Fall ist. Der Aufbau bzw. die sonstigen Umwandlungen des A. werden durch Ggw. von I gehemmt, d. h. es bleibt mehr A. im Hefefiltrat zurück als in der Kontrollprobe ohne Aminosäure. Beide Erscheinungen lassen sich vielleicht deuten durch die Tendenz der beiden Komponenten, miteinander im mol. Verhältnis 1:1 — vorübergehend — zu reagieren, um dann weitere Umwandlungen zu erfahren. Während das im Hefefiltrat nicht mehr nachweisbare I gänzlich von der Hefensubstanz aufgenommen wird, wird der A. wohl noch in anderer Art umgewandelt, u. zwar speziell in Ggw. von I, wie aus den besprochenen Bilanzen geschlossen werden muß. (Biochem. Z. **277**. 164—70. 30/3. 1935. Wien, Univ., Inst. f. medizin. Chemie.) KOBEL.

E_3. Bakteriologie. Immunologie.

T. R. Bhaskaran, M. Sreenivasaya und **V. Subrahmanyan**, *Bakterienkultur auf Cellophanmembran.* Züchtung von *Azotobakter* auf festem Nährboden gelingt gut, wenn man den Nährboden mit sterilem Cellophan bedeckt u. die Bakterien auf der Membran wachsen läßt. Das Verf. erlaubt die Gewinnung von Bakterienaufschwemmungen, die sicher frei von Nährbodenbestandteilen sind. Es kann für verschiedene, auch anaerobe Bakterien benutzt werden. (Current Sci. **3**. 484. April 1935. Bangalore, Ind. Inst. of science.) SCHNITZER.

G. Norman Myers, *Experimentelle Untersuchung über den Einfluß von Öl- und Fettemulsionen auf die tödliche Wirkung von bakteriellen Toxinen.* Es gelingt, *Diphtherie-*

gift, Tetanus- u. andere Anaerobiergifte durch Ölemulsionen zu entgiften, denen Akaziengummi als Emulgator u. Stabilisator zugefügt ist. Die Schutzwrkg. emulgatorfreier Ölemulsionen ist viel schlechter u. wird durch Zentrifugieren aufgehoben, wobei die Gifte in die wss. Phase gehen. Wie Olivenöl wirkt fl. *Paraffin*; Sahne von Kuhmilch ist unwirksam. (J. of Hyg. **34**. 250—64. 1934. Cambridge, Pharmakol. Lab.) SCHNITZ.

Bruno Lange, *Abtötungsfestigkeit und Entwicklungsfestigkeit. Experimentelle Untersuchungen an in vitro gegen Optochin gefestigten Pneumokokken.* Die Empfindlichkeit von *Pneumokokken*, die im Entwicklungshemmungsvers. gegen *Optochin* gefestigt worden waren, u. ungefähr 100-fach stärkere Konzz. von Optochin vertrugen, wurden in der Vers.-Anordnung des Abtötungsvers. auf das Vorhandensein einer Festigkeit auch gegen Abtötung durch Optochin geprüft. Bei niederer Temp. war eine Abtötungsfestigkeit nur in geringem Grade vorhanden, sie zeigte sich deutlich ausgeprägt in Verss. bei 40—45°. Die von KAPPUS behauptete Verschiedenartigkeit von Entwicklungshemmung u. Abtötung läßt sich auf Grund dieser Verss. nicht beurteilen. Vf. neigt mehr dazu, beide Vorgänge für gleichartig zu halten. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **116**. 225—40. 1934. Berlin, Inst. R. KOCH.) SCHNITZER.

Ernst Witebsky, Erwin Neter und **Harry Sobotka**, *Die Beziehung zwischen typenspezifischen Kohlehydraten der Pneumokokken und der spezifischen Blutgruppensubstanz A.* Von den typenspezif. Kohlehydraten der Pneumokokken hemmt dasjenige des Typ III die Schafbluthämolyse durch Anti-A-Serum deutlich, dasjenige von Typ II weniger, Typ I gar nicht. Dagegen hat das dem natürlichen Vork. entsprechende acetylierte Kohlehydrat Typ I eine starke hemmende Wrkg., die sich auch auf die Komplementbindungsrk. u. die Blutkörperchenagglutination erstreckt. Das deacetylierte Prod. ist unwirksam. Extrakte aus Kot, die fermentativ die blutgruppenspezif. Substanz zerstören, heben auch die Hemmungswrkg. des Typ I-Kohlehydrats auf, ohne die Präzipitierbarkeit durch spezif. Antipneumokokkenserum zu beeinflussen. Dabei wird nicht die Acetylgruppe verändert, wie Verss. mit Pneumokokkenserum zeigen, das mit deacetyliertem Kohlehydrat vorbehandelt ist. (J. exp. Medicine **61**. 703—15. 1/5. 1935. New York, Mount Sinai Hosp.) SCHNITZER.

Henri Violle, *Wirkung des ricinolsauren Na auf verschiedene Mikroorganismen.* Natriumricinoleat tötet *Tuberkelbacillen* u. andere säurefeste Bakterien in einer Lsg. 1 : 1000 in 30—60 Min. ab. *Syphilisspirochäten* werden durch die gleiche Konz. in wenigen Minuten abgetötet. Dagegen erweisen sich *bakteriophage Lysine* als resistent, während die entsprechenden Keime abgetötet werden. Dies kann als Verf. zur Trennung von Keim u. Lysin benutzt werden. Wie Lysine verhalten sich Fermente. Filtrierbare Virusarten werden dagegen abgetötet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1152—54. 25/3. 1935. Paris.) SCHNITZER.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

Hugh Ramage, *Der Metallgehalt von Geweben von Ziegenföten und von Zicklein.* (Vgl. C. **1933**. II. 3300.) Die Unters. erstreckte sich mit der bereits früher beschriebenen spektrograph. Methode auf die Best. von K, Rb, Mg, Ca, Cu u. Fe in Niere, Milz, Leber, Meconium u. Gallenblase u. Galle von Föten verschiedenen Alters von Ziegen u. jungen Zicklein. Als allgemeines Resultat ist zu verbuchen, daß der Geh. der Organe an den untersuchten Metallen mit fortschreitender Entw. des Fötus abnahm, außer in der Niere, in der der Eisengeh. anstieg. Der Cu-Geh. der Leber war im allgemeinen niedrig (0,002—0,02% des Trockengewichts). (Biochemical J. **28**. 1500—02. 1934. Ridgemont, Corrow Hill, Norwich.) WADEHN.

* **C. Clauberg**, *Grundlagen für die moderne Therapie mit weiblichem Sexualhormon.* Übersicht. (Med. Welt **9**. 367—70. 16/3. 1935. Königsberg, Univ., Frauenklin.) WAD.

Mauricio Brandon Schiller, *Die Wirkung der Monobromessigsäure auf die Geschlechtsfunktion bei Ratten.* Männliche Ratten u. Mäuse erhielten täglich 0,5 ccm bzw. 0,05 ccm einer 1%ig. Lsg. von Na-Monobromacetat injiziert. Nach 15 Tagen solcher Behandlung waren die Samenblasen auf ein Drittel u. mehr geschrumpft. Die Injektion der Lsg. in Weibchen führte zur Unterdrückung des Östruscyclus. Die Halogenessigsäuren haben bekanntlich eine starke hemmende Wrkg. auf die diastat. Prozesse. Es scheint also die Produktion der Geschlechtshormone an die n. Funktion der diastat. Prozesse geknüpft zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **118**. 1198—1200. 1935.) WADEHN.

D. van Stolk und **H. Pénau**, *Das Corpus luteum-Hormon.* Die Forschungsergebnisse der verschiedenen Arbeitsstätten über das Corpus luteum-Hormon werden aus-

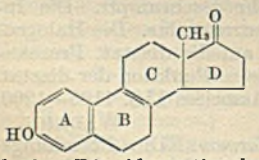
führlich dargelegt. Weiter werden einige Modifikationen der ALLENschen Methode zur Darst. des krystallisierten Corpus luteum-Hormons beschrieben. (J. Pharmac. Chim. [8] **21** (127). 193—210. 1/3. 1935.) WADEHN.

Paul G. Espinasse, *Spezifische Wirkung des Östrins.* BURROWS (vgl. C. **1935**. I. 3152) hatte gefunden, daß die Einw. des Östrins (Follikelhormons) auf bestimmte Gewebsarten bei der männlichen Maus sich auf Abkömmlinge des MÜLLERschen App. erstreckt. Bei der Unters. über die Ansprechbarkeit des Epithels des Ovidukts bei der Maus zeigte sich, daß der äußere Teil des Epithels in seiner Erscheinungsform eng mit den cycl. Veränderungen im Ovar verbunden ist, dies aber mit dem im Innern des Ovidukts gelegenen Teil nicht der Fall ist. (Nature, London **134**. 738. 1934. Hull, Univ. Coll., Dep. of Zool. and Oceanography.) WADEHN.

C. H. Danforth und **John B. Price**, *Zuführung von Theelin und Thyroxin ändert die Farbe des Gefieders und der Augen beim Schwarzvogel nicht.* Werden Schwarzvogelhähnen (*Euphagus cyanocephalus*) Federn entfernt u. werden die Tiere dann einer Behandlung mit Theelin oder Thyroxin unterworfen, so ändert sich die Farbe des Gefieders — im Gegensatz zum Verh. anderer Hühnersorten — nicht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**. 675—78. Febr. 1935. Stanford Univ., Dep. of Anat.) WADEHN.

M. Tausk und **P. de Fremery**, *Über den Einfluß des Follikelhormons Menformon auf die Ossifikation bei kastrierten Hunden.* Bei Behandlung von kastrierten Hündinnen (Foxterrier) mit täglich 500 M.-E./kg Körpergewicht kam es im Verlauf von 6 Monaten zu einer im Vergleich zu den unbehandelten Kastraten verfrühten Verknöcherung der Epiphysen. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. **5**. 19—22. 15/1. 1935. Amsterdam, Pharmaco-therap. Lab.) WADEHN.

Wilhelm Dirscherl und **Fritz Hanusch**, *Zur Kenntnis des Equilins und Equilenins. II. Mitt. über Sexualhormone.* (I. vgl. C. **1934**. II. 1147.) Bei der Hydrierung von Equilin mit Palladiumschwarz als Katalysator wurde ein Rk.-Prod. erhalten, das auf Grund des H_2-Verbrauches bei der Hydrierung u. wegen des Grades seines Bromverbrauches bei der Methode nach ROSENMUND u. KUHNHENN anfänglich als ein Dihydroequilin u. als Isomeres des Follikelhormons angesprochen wurde. Bei der Bromierung nach ROSENMUND u. KUHNHENN ist zu beachten, daß die Rk. erst im Verlauf mehrerer Tage beendet ist. Das Hydrierungsprod. des Equilins zeigt dann Br-Werte, die denen des Follikelhormons sehr nahe liegen. Im KOBER-Test mit konz. Schwefelsäure gibt das Hydrierungsprod. Gelbfärbung mit schwach grünlicher Fluorescenz, im Ultraviolett gelbe Fluorescenz. Die Farb-Rk. nach GERNGROSS, VOSS u. HERFELD geben Equilin u. Equilenin nicht. Schlüsse auf Stellung der OH-Gruppe dürften aus diesem negativen Ausfall nicht zu ziehen sein. — Bei der Betrachtung der Absorptionskurve des Hydrierungsprod. im Ultraviolett ergaben sich so typ. Unterschiede zu der des Equilins — das Absorptionsmaximum liegt beim Rk.-Prod. zwar ebenfalls bei etwa 283 mμ, ist aber wesentlich höher, daneben fand sich bei 270 mμ ein zweites verstrichenes Maximum —, daß das Hydrierungsprod. einer erneuten Unters. unterzogen wurde. Durch Umlösen aus Bzl.-PAc. gelang es, neben anderen nicht untersuchten, höher oder niedriger schm. Krystallisaten ein Krystallisat vom F. 215—220° u. $[\alpha]_D = +108$—120° zu isolieren, dessen Absorptionskurve im Ultraviolett mit der neu aufgenommenen Absorptionskurve des Equilenins außerordentliche Ähnlichkeit aufwies. Das Equilenin hat 4 Absorptionsmaxima — bei 270, 282, 285 u. 340 mμ (in alkoh. u. äth. Lsg.). Diese Absorptionskurve weist eine gewisse Ähnlichkeit mit der Absorptionskurve des dehydrierten Neoergosterins (HONIGMANN, C. **1934**. II. 2395) auf, wodurch die Annahme GIRARDS von dem Vorhandensein eines Naphthalinkernes im Equilenin eine weitere Stütze erfährt. Die Ähnlichkeit der Absorptionskurve des Rk.-Prod. mit der des Equilenins ließ vermuten, daß bei der Hydrierung in Ggw. von Palladiumschwarz neben der Hydrierung des Equilins noch eine dehydrierende Rk. danebenläuft. Die Titration des Rk.-Prod. mit Benzopersäure ergab einen Verbrauch von 1,30 O-Atomen (Equilin 1,0, Equilenin 1,4). — Es wurde nun das in A. gel. Equilin der Einw. von Palladiumschwarz in Abwesenheit von H_2 unterworfen. Das so erhaltene Rk.-Prod. stand in seiner Zus. zwischen Equilin u. Equilenin. Es bildete leicht ein Pikrat, das niedriger schmolz als das Pikrat des Equilenins, aber mit diesem keine Misch-F.-Depression gab. Die aus dem Pikrat mit Soda zurückgewonnene Substanz schmolz bei 241° (Equilenin 248°), spezif. Drehung + 108, statt + 89° bei Equilenin. Die Absorptionskurve im Ultraviolett stimmt mit der des Equilenins überein.



Das Rk.-Prod. ist dem Equilenin also sehr ähnlich, vielleicht beruhen die Unterschiede auf noch im Rk.-Prod. vorhandenen Verunreinigungen. — Aus der leichten Dehydrierung des Equilins zu einer dem Equilenin so nahestehenden Substanz läßt sich schließen, daß die Doppelbindung des Equilins in einem dem Bzl.-Kern benachbarten Ring liegen muß, da sich sonst bei der Dehydrierung ein Naphthalinkern nicht bilden könnte. Nimmt man den Phenolkern in Ring A an — aus dem gleichartigen Verh. von Equilenin u. Equilin bei der Farb-Rk. von GERNGROSS kann man auf gleiche Stellung der OH-Gruppe schließen —, dann muß die Doppelbindung des Equilins im Ring B liegen, u. zwar in zu vermutender Weise zwischen 8 u. 9, was mit der schweren Hydrierbarkeit am besten harmonierte. Über die Stellung der Ketogruppe innerhalb des Fünfringes läßt sich auf Grund des Verh. von Follikelhormon, Equilin u. Equilenin gegenüber Diphenylmethandimethyldihydrazin eine Aussage machen. Die 3 Hormone gaben mit dem Dihydrazin keine carbazolartige Verb. Es ist nach BRAUN hieraus zu schließen, daß die Ketogruppe nicht auf beiden Seiten von CH_2-Gruppen umgeben ist. Für die Ketogruppe kommt also nur C_{15} oder C_{17} in Frage. Aus Analogie zu den Sterinen ist C_{17} am wahrscheinlichsten, so daß obenst. Formelbild für Equilin aufzustellen ist.

Experimentelles. Dehydrierung von Equilin: 20 mg Equilin in 20 ccm absol. A. mit 20 mg Palladiummohr 14 Stdn. bei 80—90° unter Schütteln, Drehung der alkoh. Lsg. sinkt dabei von + 0,31 auf + 0,16. Zugabe von erneut 20 mg Palladiummohr, 18 Stdn. bei 80—90° schütteln, keine Abnahme der Drehung mehr. Filtrat vom Katalysator im Vakuum einengen, 17,2 mg rosarote Blättchen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**. 13—28. 7/5. 1935. Mannheim-Waldhof, Wissensch. Lab. der C. F. BOEHRINGER u. Söhne G. m. b. H.) WADEHN.

Maurice-Marie Janot, *Die Wirkung des Follikulins und des Equilenins auf die Entwicklung der Hyazinthe.* Die mit großen Serien durchgeführten Verss. ergaben, daß das Aufspringen der Knospe, so daß das grüne Innere sichtbar wird, bei der in W. gehaltenen Hyazinthe am deutlichsten durch den Zusatz schwach alkal. Equileninlsg. (100 γ) gefördert wird. Das Aufbrechen der Blüte, so daß das weiße Innere sichtbar wird, wurde durch die Hormonzusätze nicht beschleunigt. Im ganzen war der Einfluß der Hormone recht gering. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1238—39. 1/4. 1935.) WADEHN.

C. Serono und **A. Cruto**, *Über die Wirkung von gonadotropen Hormonen auf Pflanzen.* Die mit gonadotropem Hormon aus Schwangerenharn gedüngten Puffbohnenpflanzen (Vicia faba) entwickelten sich nicht besser als n., blühten auch nicht eher als die Kontrollen. Es entwickelten sich aber bei ihnen Früchte, was bei den Kontrollen nicht der Fall war. (Arch. ital. Biol. **91**. (N. S. 31). 93—95. 1934.) WADEHN.

Alexander Lipschütz, *Über die gonadotropen Faktoren des klimakterischen Harnes.* (Vgl. C. **1935**. II. 69.) Die Injektion von zerriebener Prähypophyse männlicher Ratten in infantile Rattenweibchen bewirkt Luteinisierung des Ovars. Diese Luteinisierung tritt nicht ein, sondern nur östrale Veränderung in der Vagina, wenn Prähypophysen weiblicher Ratten oder solche von Meerschweinchen benutzt werden. Dieses Ausbleiben der Luteinisierung ist nicht dem Mangel an Luteinisierungshormon (L) zuzuschreiben, denn Injektion der Prähypophysen auch der letzt genannten Tiere bewirkt bei erwachsenen Kaninchen rasche Luteinisierung des Ovars. Es fehlt der Prähypophyse der genannten Tiere ein Faktor (F), der in der Hypophyse der männlichen Ratte vorhanden ist, u. der den Follikel für die Luteinisierung sensibilisiert. Der voll wirksame gonadotrope Komplex enthält also zumindest 3 Faktoren: den ovariotropen, östrogenen Faktor ($\ddot{O}$) u. L u. F. In der Meerschweinchenhypophyse u. in der Hypophyse der weiblichen Ratte ist nur $\ddot{O}$ u. L vorhanden. Klimakter. Harn erzeugt Östrus u. bewirkt Follikelwachstum, enthält also $\ddot{O} + F$. Die gemeinsame Zuführung einer Prähypophyse, die allein nicht luteinisierend wirkt, u. eines klimakter. Harnes, der allein ebenfalls nicht luteinisierend wirkt, müßte also durch die Kombination $\ddot{O} + L$ u. $\ddot{O} + F$ luteinisierend wirken. Das ist in der Tat bei der Verwendung der Prähypophyse männlicher Meerschweinchen der Fall, während bei der Verwendung der Prähypophyse weiblicher Ratten u. Meerschweinchen der Effekt, möglicherweise aus quantitativen Gründen, nicht der Erwartung entsprach. (Klin. Wschr. **14**. 532—33. 13/4. 1935. Concepción, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

J. B. Collip und **Evelyn M. Anderson**, *Untersuchungen über das thyreotrope Hormon des Hypophysenvorderlappens.* (Vgl. C. **1935**. I. 2998.) Wie bereits ausführlich berichtet, kommt es nach längerer Zuführung von thyreotropem Hormon zu einer der Grundumsatzsteigerung folgenden Grundumsatz*senkung*. Diese Erscheinung ist dem

Auftreten eines antithyreotropen Faktors zuzuschreiben. Dieser Wirkstoff ist sehr instabil u. wird bereits durch 3 Min. langes Kochen bei $p_H = 5$ zerstört. In der Kälte wird er bei Aufbewahrung in sterilen Ampullen in 2 Monaten zum großen Teil, bei Lagern bei Raumtemp. in dieser Zeit ganz zerstört. — Störungen der Schilddrüsenfunktion sind bedingt durch Veränderungen im Gegenspiel des thyreotropen u. des antithyreotropen Hormons. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ganz allgemein jedem Hormon ein Hormonantagonist gegenübersteht; jedenfalls konnte ein bei der Geschlechtsreifung dem gonadotropen Faktor entgegenwirkender Faktor in der Hypophyse aufgefunden werden. Das antithyreotrope Hormon u. der antigonadotrope Faktor konnten im menschlichen Serum nachgewiesen werden. (J. Amer. med. Ass. **104**. 965—68. 23/3. 1935. Montreal, Mc GILL Univ., Fac. of Med., Dep. of Biochem.) WAD.

K. Venkatachalam und **A. N. Ratnagiriswaran**, *Die Wirkung von Extrakt aus Vorderlappen der Hypophyse und sein Einfluß auf den Blutzucker.* Nach VAN DYKE u. LAWRENCE hergestellte Extrakte aus der Prähypophyse bewirken bei intravenöser Injektion (entsprechend 0,5 g Trockendrüse) eine starke Blutdrucksenkung u. Atmungsstillstand bei der Katze. Der Blutzucker steigt auf das doppelte des initialen an. Dieser Anstieg wird durch Vagusdurchschneidung u. Atropinisierung, Maßnahmen, die bereits allein zur Blutzuckererhöhung führen, verstärkt. Das Vaguszentrum wird durch Zuführung des Extraktes unempfindlicher; hierauf beruht auch die Wrkg. des Extraktes auf den Blutzucker. (Indian J. med. Res. **22**. 425—31. Jan. 1935. Madras, Med. Coll.) WADEHN.

Emil Novak, *Über die therapeutische Anwendung von Hypophysenvorderlappenpräparaten und von vorderlappenhormonähnlichen Präparaten.* Am besten haben sich vorderlappenhormonähnliche Präparate aus Schwangerenharn bei funktionellen Uterusblutungen junger Frauen bewährt. (J. Amer. med. Ass. **104**. 998—1002. 23/3. 1935. Baltimore.) WADEHN.

E. C. Dodds, **G. M. Hills**, **R. L. Noble** und **P. C. Williams**, *Der Hypophysenhinterlappen in seiner Beziehung zum Magen und zum Blutbild.* (Vgl. C. **1935**. I. 2202.) Durch mehrfache Zuführung von Hypophysenextrakt läßt sich bei Kaninchen ein typ. Magenulcus hervorrufen. Diese ulcerösen Veränderungen treten ausschließlich in der säureproduzierenden Zone des Magens auf. Wird dafür Sorge getragen, daß der Mageninhalt alkal. bleibt, so kommt es nicht zur Bldg. dieser ulcerösen Veränderungen. — Kaninchen mit Magenfistel erhielten Histamin injiziert, andere erhielten vor der Histamingabe Pituitrin (2 ccm pro kg intravenös). Während bei den nur mit Histamin behandelten Tieren die freie HCl im Magensaft, wie zu erwarten, auf 80—130 ccm $^1/_{10}$-n. HCl auf 100 ccm Magensaft anstieg, blieb diese Salzsäuresekretion bei den noch mit Pituitrin behandelten Tieren vollkommen aus. Es kommt also zu einer vorübergehenden Hemmung der Salzsäureausscheidung. — Nach subcutaner Injektion einer großen Dosis Pituitrin sinken die Erythrocyten von 6 auf etwa 1 Million im Verlauf von 5 Tagen, das Hämoglobin sinkt ähnlich. Es beginnt dann eine Reticulocytosis, die 50% betragen kann. Daneben ist Anisocytose u. Macrocytose zu beobachten. Das blutzerstörende System dürfte stimuliert sein. (Lancet **228**. 1099—1100. 11/5. 1935. London, Middlesex Hosp. Courtauld Inst. of Biochem.) WADEHN.

D. V. Holman und **H. C. Ellsworth**, *Der blutzuckersteigernde Bestandteil des Hypophysenhinterlappenextraktes.* Sowohl die Injektion der pressor. Fraktion des Hinterlappens (*Postlobin V*) als auch die Injektion der oxytoc. Fraktion (*Postlobin O*) führte beim Hunde zur Hyperglykämie. Es war dabei die 20-fache Menge Postlobin-V notwendig, um den gleichen Effekt zu geben als bei Postlobin-O. Die Blutzuckersteigerungen lagen um 30% des Anfangswertes nach Injektion von 0,05 Einheiten Postlobin-O pro kg Hund. Die hyperglykäm. Wrkg. des Postlobin-V ist beigemengtem Oxytocin zuzuschreiben, wenn auch bei Verwendung höherer Dosen auf sekundärem Wege über die Kreislaufstörungen es zu Blutzuckersteigerungen kommen kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **53**. 377. März 1935. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Pharmacol.) WADEHN.

N. Das und **B. C. Guha**, *Untersuchungen über die Chemie des oxytocischen Hormons.* II. (I. vgl. C. **1935**. II. 70.) Bei Behandlung einer Lsg. von Oxytocin mit Na-Wolframat bei $p_H = 5$ werden 85% der biolog. Aktivität ausgefällt. Etwa die gleiche Menge der biolog. Aktivität geht in den Nd., wenn eine Lsg. von Oxytocin, die mit $AgNO_3$ versetzt ist, mit Baryt auf $p_H = 6,5$ gebracht wird. — Das Hormon wird durch frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd u. durch eine in der Lsg. vorgenommene $BaSO_4$-Fällung weitgehend adsorbiert. Ultraviolettbestrahlung inaktiviert, ebenso die Behandlung

mit 2 n NaOH bei Raumtemp. 2 Stdn. lang. (Indian J. med. Res. **21**. 765—68. 1934. Calcutta, Bengal Chemic. and Pharmaceut. Works, Biochem. Labor.) WADEHN.

N. Das und **B. C. Guha**, *Untersuchungen über die Chemie des Oxytocins, des oxytocischen Hormons der Hypophyse.* Teil III. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden einige Beobachtungen an Oxytocinlsgg. mitgeteilt. Bei $p_H = 4,6$ läßt sich Oxytocin aus seiner wss. Lsg. mit NaCl aussalzen; Silicagel adsorbiert bei dieser p_H-Zahl nicht. Aus alkal. Lsg. läßt sich Oxytocin mit Ä. nicht extrahieren. Acetylierung: 0,035 g Pulver + 0,1 ccm Acetylchlorid 2 Min. bei Raumtemp. u. 3 Min. im W.-Bad zerstört Oxytocin nicht. Durch Extraktion mit heißem Methylalkohol ist der größte Teil des Oxytocins aus dem Rohextrakt herauszuziehen. (Indian J. med. Res. **22**. 157—60. 1934. Calcutta, Bengal Chemic. and Pharmaceutic. Works, Biochem. Labor.) WADEHN.

N. Das und **B. C. Guha**, *Untersuchungen über die Chemie des Oxytocins.* IV. *Die Einwirkung von HNO_3, HNO_2 und SO_2, Extraktionsversuche mit Pyridin, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton.* (III. vgl. vorst. Ref.) Zu einer Lsg. von Oxytocin wurde konz. HCl u. 30%ig. $NaNO_2$-Lsg. gefügt. Die Aktivität wurde zerstört. Konz. Salzsäure u. Salpetersäure allein zerstören das Hormon zum größten Teil oder ganz. Einw. von SO_2 zerstörte 50—60% der Aktivität. Pyridin, A., $CHCl_3$ u. Aceton lösen aus dem benutzten Präparat kein Oxytocin heraus, wirken aber auch nicht inaktivierend. (Indian J. med. Res. **22**. 517—20. Jan. 1935. Calcutta, Bengal Chemic. and Pharmaceut. Works, Biochem. Lab.) WADEHN.

Milton B. Cohen und **J. A. Rudolph**, *Untersuchungen über die Beziehung der Nebennieren zu allergischen Phänomenen.* 3. *Über die spezifische, therapeutische Wirkung von Nebennierenrindenextrakt bei Asthma.* Verabfolgung von Nebennierenrindenextrakt brachte bei Asthma keine Besserung. (J. Allergy **6**. 279—81. März 1935. Cleveland, Ohio, Asthma and Hay Fever Clin.) WADEHN.

A. H. Elliot und **F. R. Nuzum**, *Cardiovaskuläre Reaktion auf subcutane Injektion von Adrenalin und Pituitrin bei essentieller Hypertonie.* Adrenalininjektion führte bei der Mehrzahl der untersuchten Hypertoniker zu einer vorübergehenden Senkung des erhöhten systol. u. diastol. Blutdruckes bei gleichzeitiger Erhöhung der Pulsfrequenz. Pituitrin führte zu geringer Erhöhung des diastol. Druckes u. geringer Senkung des systol. Druckes, wobei die Pulsfrequenz unbeeinflußt blieb. (Amer. J. med. Sci. **189**. 215—20. Febr. 1935. Santa Barbara, Calif., Cottage Hospital.) H. WOLFF.

L. Michelazzi, *Untersuchungen über die physiopathologische Wirkung einiger frischer und autolysierter Organextrakte, besonders über die Wirkung des Pankreasextraktes.* Eine Anzahl von Extrakten, die durch Ausziehen von Organen mit physiolog. Kochsalzlsg. hergestellt worden waren, wurde am isolierten Meerschweinchendarm geprüft. Die Extrakte wirkten sämtlich, bis auf Nebennierenrindenextrakt, der eine hemmende Wrkg. entfaltete, tonussteigernd. — Der frische Pankreasextrakt übt beim Kaninchen nach intravenöser Injektion außer seiner hypotensiven zentral bedingten Wrkg. auch im Beginn eine leicht vorübergehende hypertensive Wrkg. aus, die wahrscheinlich einer Sympathicusreizung zukommt. Nach der Autolyse bleibt dem Pankreasextrakt die hypotensive Wrkg. erhalten, während der Nebennierenrindenextrakt seine hypertensiven Eigg. völlig verliert. (Arch. ital. Biol. **90** (N. S. 30). 157—64. 1934. Pisa, Univ. Inst. de Pathol. générale.) WADEHN.

L. Blanchard, *Gesamtjod und Thyroxinjod in einer Löwenschilddrüse.* Der Gesamtjodgeh. der Schilddrüse einer Löwin entsprach dem Jodgeh. der Schilddrüse unserer fleischfressenden Haustiere. Das Jodthyroxin betrug 32% des Gesamtjods. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1372—73. Sept./Okt. 1934.) WADEHN.

Willard O. Thompson, Phebe K. Thompson, Samuel G. Taylor III, Samuel B. Nadler und **Lois F. N. Dickie**, *Über die Pharmakologie der Schilddrüse beim Menschen.* (Vgl. C. **1934**. I. 1996. II. 628.) Aus der Höhe der Stoffwechselsteigerung bei Myxödematösen nach wechselnden Dosen von Thyroxin läßt sich errechnen, daß die Schilddrüse beim gesunden Menschen pro Tag etwa 0,3 mg Thyroxin produziert u. daß etwa 10—14 mg Thyroxin im Organismus außerhalb der Schilddrüse vorhanden sind. — Die Auswertung der nach der Pepsinverdauung von Schilddrüse anfallenden Fraktionen ergab, daß fast die gesamte calorigene Aktivität in dem säureunl. Nd. steckt, der weniger als die Hälfte des Gesamtjods der Drüse enthält. Die calorigene Wrkg. der säurelöslichen Fraktion ist gering u. auch qualitativ anders als die der säureunl. Fraktion. — Das Erhitzen getrockneter Schilddrüse mit n. NaOH über 4 Stdn. zerstört mehr als $^2/_3$ der calorigenen Wirksamkeit, während bei gleicher Behandlung Thyroxin ungeschädigt bleibt. (J. Amer. med. Ass. **104**. 972—77. 23/3. 1935. Univ. of Chicago, Rush Med. Coll.,

New Orleans, Tulane Univ., School of Med., Dep. of Biochem., Chicago, Presbyterian and Cook County Hosp.) WADEHN.

J. H. Means und **Jacob Lerman**, *Die Wirkung des Jods bei Thyreotoxikose.* Verabfolgung von Jod führt bei Thyreotoxikose zu einer Senkung des Grundstoffwechsels, u. zwar in allen Stadien der Erkrankung. Diese Folge der Jodapplikation ist so regelmäßig, daß eine Grundumsatzsenkung nach Jod diagnost. für das Vorliegen einer Thyreotoxikose gewertet werden kann. (J. Amer. med. Ass. **104**. 969—72. 23/3. 1935. Boston, Massachusetts, General Hosp., Thyroid Clin.) WADEHN.

F. Wokes, *Der Acetonitriltest für Schilddrüse.* Bei 38° ist die letale Acetonitrildosis nur $^1/_5$ der Dosis, die bei Zimmertemp. tötet u. die Resistenz durch Thyreoideazufuhr ist aufgehoben. Die Dosierung-Sterblichkeitskurve ist bei niedrigeren Tempp. sehr wenig bestimmt, die Temp.-Abhängigkeit groß, so daß für quantitative Zwecke die Methode ungeeignet ist. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **8**. 54—60. Jan./März 1935. Coll. of Pharmaceut. Soc. Pharmacol. Lab.) OPPENHEIMER.

E. Hohwü Christensen und **D. B. Dill**, *Sauerstoffdissoziationskurven des Vogelblutes.* Die Dissoziationskurve des Vogelbluts hat dieselbe Form wie die des Menschenbluts, obwohl ersteres eine geringere O_2-Affinität besitzt. Bei Hämolyse des Vogelbluts mit W. werden verschiedene Schichten als Inhomogenität beobachtet. Bei Zentrifugieren erhält man in der Oberschicht das Hämoglobin, das aber weniger O_2 aufzunehmen in der Lage ist als das Gesamtblut, selbst bei sorgfältiger Einstellung von p_H. (J. biol. Chemistry **109**. 443—48. April 1935. Boston, Harvard Univ., Morgan Hall.) OPP.

William Miller Allcroft und **Henry Hamilton Green**, *Calcium und Magnesium im Blut der gesunden und kranken Kuh.* Ca-Durchschnitt in der Norm 8,65—11,65 mg/100 ccm u. 1,85—3,17 mg Mg. Angaben über Veränderungen bei Infektionen, Tuberkulose, Lactation u. Tetanie. (Biochemical J. **28**. 2220—28. 1934. Weybridge, Ministry of Agricult., Veterin. Labor.) OPPENHEIMER.

S. Katzenelbogen, *Diffusibles und nichtdiffusibles Calcium im Blut und in der Cerebrospinalflüssigkeit von Katzen, die mit Bulbocapnin vergiftet, und von Menschen, die unter Bromidbehandlung standen.* Der diffusible *Ca*-Geh. des Blutserums u. der Ca-Geh. der Cerebrospinalfl. ist bei Katzen vor Bulbocapninvergiftung u. bei Menschen mit niedriger Br-Konz. im Blut im wesentlichen gleich hoch. Dagegen tritt bei Katzen nach Bulbocapninvergiftung u. bei Menschen mit hoher Br-Konz. im Blute infolge von NaBr-Gaben durch Senkung des diffusiblen Ca-Geh. des Blutserums eine Verschiebung dieses Ca-Gleichgewichtes ein. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 435—39. Aug. 1934. Baltimore, Maryland, HENRY PHIPPS Psychiatric Clin., JOHNS HOPKINS Hosp.) MAHN.

Dempsie B. Morrison und **Alan Hisey**, *Die Kohlenmonoxydkapazität, Eisen und der Gesamtstickstoff des Hundehämoglobins.* Der Mindestwert betrug 1,36 ccm CO pro g Hämoglobin, der Gesamt-N 16,49% (± 0,08). Der Quotient CO ccm/Temp. liegt rund bei 0,4 (0,398—0,405). Trocknen des Hämoglobin bei 105° bringt keinen N-Verlust. Aus den Daten wird das Mol.-Gewicht mit 66000 geschätzt. (J. biol. Chemistry **109**. 233—40. April 1935. Memphis, Univ. of Tennessee, Dep. of Chem.) OPPENHEIMER.

Heinrich Jentgens, *Zur Kenntnis der Salzhyperglykämie.* Die Injektion von 5 ccm mol. u. 2-mol. NaCl-Lsg. in die Ohrvenen hat keinen deutlichen Einfluß auf den Blutzuckerspiegel des n. Kaninchens. Die Injektion der gleichen Menge einer äquimol. Lsg. von NaBr bzw. NaJ ruft eine deutliche Hyperglykämie hervor. Die Wrkg. ist stärker nach Injektion von NaBr als von NaJ. Sowohl nach der Injektion von NaCl als auch nach der von NaBr u. NaJ trat ein Anstieg der Körpertemp. von durchschnittlich 1 Grad im Laufe 1 Stde. auf. (Biochem. Z. **277**. 273—78. 17/4. 1935. Köln, Chem. Abt. des Physiolog. Inst. der Univ.) KOBEL.

Walter Deutsch, *Beobachtungen über die Atmung von roten Blutkörperchen von normalen Personen und bei verschiedenen Anämieformen.* Methämoglobin bildet sich nicht, wenn Erythrocyten mit wirksamen Leberextrakten vermischt werden. Anderslautende Beobachtungen dürften auf zufälligem Zusammentreffen beruhen. Die Atmung der roten Blutkörperchen wird durch wirksame Leberextrakte nicht spezif. beeinflußt. Unwirksame Extrakte können sehr starke Atmungsanreger sein. Die Methämoglobinmethode kann die klin. Prüfung der Leberextrakte nicht ersetzen. Das sogenannte *Atmungssupplement* (*Uroflavin?*) der Leberextrakte mit Salzlsgg., welches die Atmung der Erythrocyten vermehrt, setzt die O_2-Kapazität der Hämoglobinlsgg. herab (ohne Zeichen von Methämoglobinbldg.). Die Wrkg. des Atmungssupplements wird über verschiedene Stadien bei der perniziösen Anämie verfolgt u.

festgestellt, daß der Effekt während der Retikulocytenkrise am stärksten ist, u. daß er unabhängig ist vom Hämoglobingeh. der Erythrocyten. Sekundäre Anämien zeigen einen starken oder jedenfalls nicht geringeren Reizeffekt als er bei n. Blut gefunden wird. (Biochemical J. **28**. 2002—11. 1934. Manchester, Univ., Dep. of Physiol. and Clin. Invest.) OPPENHEIMER.

Hanji Kajima, *Das Metallsol und die Veränderung seines Dispersitätsgrades, sowie seine Wirkung.* I. *Besonders der Einfluß auf die exogenen Kulturgewebe, Bakterien und auf die roten Blutkörperchen.* Der Einfluß von *Au-, Ag-, Schwefelkupfer-, Schwefelarsen-* u. *Eisenhydroxydsolen* wurde auf Herz-, Lungen-, Magen-, Darm-, Leber- u. Milzgewebe (Hahn) untersucht. Die Lsgg. schädigen ausnahmslos die Gewebe. Der Schädigungsgrad steigt mit dem Dispersitätsgrade an. Ferner wurde die Wrkg. der Sole auf Bakterien: Staphylokokken, Paratyphusbacillen A u. B, Choleravibrionen u. Vibrionen studiert. Die stärkste keimvernichtende Wrkg. besitzen das Ag- u. Cu-Sol, während das Eisensol am schwächsten wirkt. Auch hier steigt der Wirkungsgrad mit dem Dispersitätsgrade an. 10 Metallsole (*Ag, Au, Pt, Cu, Hg, Fe, Sn, Bi, Mn* u. *Se*) wurden auf ihre hämolyt. Wrkg. an Kaninchenblutkörperchen geprüft. Nur Ag-, Cu- u. Hg-Sole zeigen eine hämolyt. Wrkg. Auch hier bestehen bestimmte Beziehungen zwischen der hämolyt. Wrkg. u. dem Dispersitätsgrade der Lsgg. (Sei-i-kwai med. J. **52**. Nr. 8. 2—4. 1933. Tokyo, Bakteriolog. Abt. Jikei-Kwai mediz. Fakultät. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) MAHN.

Hanji Kajima, *Das Metallsol und die Veränderung seines Dispersitätsgrades, sowie seine Wirkung.* II. *Besonders sein Einfluß auf die verschiedenartigen Fermente und auf das Hämotoxin.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfluß von 10 Metallsolen: *Au, Pt, Ag, Sn, Hg, Bi, Fe, Cu,* MnO_2 u. *Se* auf *Pepsin, Trypsin, Takadiastase, Serumlipase* u. *Blutkatalase* untersucht. Trypsin u. Takadiastase sind verhältnismäßig widerstandsfähig gegen die Metallsole. Pepsin u. Blutkatalase werden von allen Lsgg. geschädigt. Ebenso wirken bis auf das Se-Sol alle Metallsole auf die Serumlipase hemmend. Diese hemmende Wrkg. hängt ausschließlich vom Dispersitätsgrade ab. Die gleichen Metallsole werden auf ihre schädigende Wrkg. auf die Hämotoxine von Tetanusbacillen, Streptokokken u. von Vibrio El-tor untersucht. Das Hämotoxin der Tetanusbacillen wird von allen Solen geschädigt. Auf das Streptokokkenhämotoxin wirken nur die Ag-, Cu-, Mn- u. Bi-Sole hemmend ein. Das Hämotoxin von Vibrio El-tor wird vom Se-Sol stark, von den Fe-, Bi- u. Sn-Solen nur schwach geschädigt, die anderen 6 Sole sind einflußlos. Auch hier gehen Wirkungsgrad u. Dispersitätsgrad parallel. (Sei-i-kwai med. J. **52**. Nr. 8. 5—7. 1933. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) MAHN.

A. E. Braunstein und **B. A. Severin**, *Über den Mechanismus der aeroben Resynthese der Adenylpyrophosphorsäure in Vogelerythrocyten.* Die Oxydation von *Brenztraubensäure* (I) in intakten Vogelerythrocyten führt eine Resynthese der *Adenylpyrophosphorsäure* herbei, u. zwar auch dann, wenn durch Zusatz von *Bromessigsäure* eine Synthese des Pyruvinats zu *Glykogen* u. ein eventueller glykolyt. Abbau von präformierten Kohlenhydraten verhindert ist. I war nur in dem Maße als Phosphatüberträger wirksam, als sie eine Extrasauerstoffzehrung verursachte. Auch die n. oxydative Resynthese ist bei den Vogelerythrocyten anscheinend nicht an den Abbau von Kohlenhydraten geknüpft. — Die Befunde der Vff. stehen im Einklang mit den auf anderem Wege erreichten Ergebnissen von PARNAS u. Mitarbeitern (C. **1935**. I. 1264, 3004, 3005). (Biochem. Z. **276**. 359—67. 20/3. 1935. Moskau, A. Bach-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Hector Diacono, *Reversibilität von Schwermetalleiweißfällungen durch Natriumthiosulfat. Serologisches Verhalten solcher Komplexe aus hämolytischem und syphilitischem Serum.* Fällt man hämolyt. Immunserum oder syphilit. Menschenserum mit $HgCl_2$ oder $CuSO_4$, wäscht den Nd., so löst sich der Nd. in 10%ig. Natriumthiosulfatlsg. Die mit diesen Lsgg. angestellten Immunitätsrkk. zeigen, daß die Antikörper unversehrt u. fast quantitativ in den Nd. gegangen u. in der Lsg. wieder nachweisbar sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 1686—87. 1934. Paris.) SCHNITZER.

Olof Mellander, *Kataphoretische Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse des Cholesterins im Blutserum.* Zur Unters. der Bindungsverhältnisse des *Serumcholesterins* an die Eiweißstoffe des Serums wurde das Blutserum in dem von THEORELL (C. **1935**. I. 1253) beschriebenen Kataphoresecapparat der Kataphorese unterworfen u. die Wanderung des *Cholesterins* (I) sowie der Hauptfraktionen des Serumeiweißes durch chem. Analyse verfolgt. Der Befund von THEORELL, daß *Serumalbumin* u. *Serumglobulin* sich kataphoret. entmischen lassen, wurde bestätigt. Meist ließ sich negativ geladenes I

mit größerer Wanderungsgeschwindigkeit als der des Eiweißes nachweisen. Wenigstens ein Teil des Serum-I existiert also sicher in nicht an Eiweiß gebundener Form. Nach der Kataphorese wurde an der Anodenseite regelmäßig eine meistens globulinfreie Albumin u. I enthaltende Zone gefunden. Die I/Globulin- u. I/Albuminquotienten variierten nach der Kataphorese in den verschiedenen Teilen der Serumsäule beträchtlich. Wenn I in Serum überhaupt in Bindung mit Eiweiß vorkommt, so muß eine Bindung an eine Teilfraktion von Albumin oder Globulin vorliegen. (Biochem. Z. **277**. 305—13. 17/4. 1935. Upsala, Medizin.-chem. Inst. der Univ.) KOBEL.

James Basset, Michel Macheboeuf und **Jean-Jacques Perez**, *Biologische Wirkungen hoher Drucke. Veränderungen der Antigenspezifität des Serums unter dem Einfluß sehr erhöhten Druckes.* Anaphylaxieverss. an Meerschweinchen. Pferdeserum, 30 Min. unter einem Druck von mehr als 4500 at, sensibilisiert Meerschweinchen nur gegen gleichartiges Serum, während n. Serum u. weniger hoch gedrücktes Serum unwirksam sind. Schwächere Drucke als 4000 at sind unwirksam. Lag der Druck um 5000 at, so erzielt man Überempfindlichkeit gegen n. u. gedrücktes Serum. Noch höhere Drucke führen keine weitere Antigenveränderung herbei. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 496—98. 1935. Paris.) SCHNITZER.

E. J. M. Anderson und **A. H. H. Fraser**, *Einfluß der Ernährung auf die natürlichen Abwehrreaktionen des Blutes und auf Hautreaktionen gegen Bakterientoxine.* Verss. an Schafen, die im Vergleich zu den Kontrollen Zulagen von Maisstärke zu der üblichen Ernährung erhielten. Untersucht wurde der Agglutinintiter gegen Brucella abortus, die baktericide Wrkg. gegen Coli u. Streptokokken, der Komplementgeh. u. die hämolyt. Fähigkeit gegen Kaninchenblutkörperchen. An Hautrkk. wurde diejenige gegen Staphylokokkentoxin u. einige Anaerobiertoxine geprüft. Calor. unzureichende Ernährung vermindert die Immunitätsrkk. im Blute mit Ausnahme der Abortusagglutinine. Die Empfindlichkeit der Haut gegen Toxine bleibt unverändert. Auch Zugabe von Lebertran u. Ca ist ohne Einfluß auf die natürliche Immunität. (J. Immunology **27**. 1—16. 1934. Aberdeen, Rowett res. Inst.) SCHNITZER.

A. P. Cawadias, *Die moderne Wissenschaft und die Praxis der Ernährung.* Allgemeine Übersicht. (J. State Med. **43**. 323—34. Juni 1935.) SCHWAIBOLD.

A. E. Scharpenak, O. N. Balaschowa, E. M. Ssolowjewa, O. M. Koritzkaja und **W. W. Lwowa**, *Die Aminosäurebestandteile der Eiweißstoffe von hochwertigen Nahrungsmitteln.* Die Neubest. der Zus. des Hühnereiweißes u. -eigelbs sowie von Kuhmilch bezüglich ihres Geh. an den verschiedenen Aminosäuren, zeigte im allgemeinen, daß die Zus. des Eiereiweißes eher der Zus. des Fleischeiweißes als der der Milch sich nähert, wobei jedoch der absol. Geh. an Aminosäuren in 1 kg Fleisch bedeutend höher liegt. Eine Ausnahme bildet das Cystin, dessen absol. Geh. in einem kg der Eisubstanz höher ist als in der entsprechenden Menge Fleisch. Beim Vergleich der Zus. des Eigelbs u. des Eiweißes zeigt sich, daß im Eigelb mehr Arginin, Histidin, Lysin, Tyrosin u. Alanin, jedoch weniger Leucin u. Cystin enthalten sind. Valin, Phenylalanin, Glutamin- u. Asparaginsäure, sowie Tryptophan sind in etwa den gleichen Mengen enthalten. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] **3**. Nr. 2. 78—85. 1934. Moskau, Zentralinst. für Volksernähr.) KLEVER.

A. E. Scharpenak, O. N. Balaschowa, E. M. Ssolowjewa und **O. M. Koritzkaja**, *Die Aminosäurebestandteile der Eiweißstoffe der Erbsen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Zus. der Eiweißstoffe von Wachs- u. Victoriaerbsen bezüglich ihres Geh. an Aminosäuren bestimmt. Es erweist sich, daß das Eiweiß der Erbsen alle „lebensnotwendigen" Aminosäuren enthält. Sie müssen daher zu den vollwertigen Nahrungsmitteln gerechnet werden. Die Ausnutzbarkeit ließe sich durch entsprechende Behandlung erhöhen; es ist jedoch zu bemerken, daß das Eiweiß der Erbsen nur wenig Tryptophan u. Cystin enthält, so daß zur Bedarfsdeckung für den tier. Organismus sehr beträchtliche Mengen in der Nahrung erforderlich sind (vgl. auch nachst. Ref.). (Problem. Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] **3**. Nr. 2. 85—88. 1934.) KLEVER.

A. E. Scharpenak, *Über die rationelle Eiweißkombination bei der Ernährung.* (Vgl. vorst. Reff.) Zur Feststellung der rationellsten Ernährung wurden als Bezugssubstanz die Muskeln eines $8^1/_2$-jährigen Knaben analysiert u. der ermittelte Geh. an Aminosäure mit der Zus. der Eiweißstoffe von Rindfleisch, Eier, Milch u. Erbsen verglichen. Das Fleisch weist einen Defizit an Cystin, Phenylalanin u. Arginin auf. Bei der Milch liegen die Verhältnisse noch schlechter (außer den angegebenen Aminosäuren besteht noch Mangel an Histidin u. Alanin). Der Muskelzus. des Knaben kommen die Eiweißstoffe des Hühnereies, insbesondere des Eigelbs am nächsten. Bei den Erbsen ist

außer dem Cystin-, Tryptophan- u. Arginindefizit noch der geringe Ausnutzungskoeff. zu berücksichtigen. Da bei der Milch ein Defizit an den gleichen Aminosäuren besteht, ist auch eine Kombination der Erbsen mit der Milch im Verhältnis 1 : 2 nicht für eine rationelle Ernährung ausreichend. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] **3.** Nr. 2. 88—98. 1934.) KLEVER.

* **A. R. Ghosh** und **B. C. Guha**, *Untersuchungen über die Nährwerte von indischen Lebensmitteln.* Teil II. (Vgl. C. **1935**. I. 3302.) Bei zahlreichen Prodd. (Gemüsepflanzen, Hülsenfrüchte, Fische) wurde der Geh. an B_1, B_2 u. A bestimmt. Einige der Früchte, wie Phaseolus mungo, Lens esculenta u. a. waren am reichsten an B_1, einige andere (Eifrucht, Cicer arietinum u. a.) verhältnismäßig reich an B_2. Einige der Fischarten (Labeo rohita, Mugil parsia, Aoria tengara) waren reich an A, jedoch war der Geh. wesentlich geringer als bei Lebertran. (Indian J. med. Res. **21.** 761—64. 1934. Calcutta.) SCHWAIBOLD.

Alfred Karsten, *Vitamine im Woodschen Licht.* Hinweis auf eine neue tragbare Analysenlampe mit aktivierten festen Metallelektroden (statt Hg) unter Verwendung eines Dunkelfilterglases statt Quarz, wodurch sich ein besonderes Filter erübrigt. Hinweise auf ihr Anwendungsgebiet in der Luminescenzanalyse. (Z. Vitaminforschg. **4.** 139—43. April 1935.) SCHWAIBOLD.

—, *Apparat zur Messung des Vitamin-A-Gehalts.* Es wird ein App. zur Best. von Vitamin A (Vitameter A, British Patent 416 423) beschrieben; hierbei wird die Absorption, die ein Lichtstrahl der Wellenlänge 328 mμ in einer Vitamin-A-Lsg. erfährt, durch Vergleich mit einem die Lsg. nicht passierenden Lichtstrahl gemessen. Näheres u. Abb. vgl. Original. (J. sci. Instruments **12.** 172—73. Mai 1935. London, N. W. 1, ADAM HILGER Ltd., 98 Kings Road.) WESTPHAL.

Aladár Béla László Beznák und **Toltán Hariss**, *Wird der Ascorbinsäuregehalt der Nebennieren und Leber durch das Nervensystem kontrolliert?* Der Ascorbinsäuregeh. (Best. durch Dibromphenolindophenol) wird weder durch Nervenreizung oder -degeneration, noch durch Adrenalin oder Acetylcholindurchströmung beeinflußt. (Biochemical J. **28.** 2039—43. 1934. Budapest, Univ. Inst. f. exp. Path.) OPPENHEIMER.

Gilbert Dalldorf und **Hollis Russell**, *Über die Wirkung von Ascorbinsäureinjektion auf die Widerstandsfähigkeit der Capillaren.* Bei Personen mit mangelhafter Ernährung oder schlechter Resorption von Ascorbinsäure, die geschwächte Capillaren aufwiesen, trat durch parenterale Injektion von Ascorbinsäure länger dauernde Besserung des Zustandes der Capillaren ein. (J. Amer. med. Ass. **104.** 1701—02. 11/5. 1935. Valhalla, Grasslands Hosp.) SCHWAIBOLD.

N. Rashevsky, *Mathematische Physik von Stoffwechselsystemen mit Bezug auf lebende Zellen.* (Vgl. u. a. C. **1932**. II. 2418.) Die in früheren Unterss. erhaltenen allgemeinen Ergebnisse wurden für ein bestimmtes Rk.-System spezialisiert: Oxydation von Glucose u. Glykolyse. Es wurde festgestellt, daß im Falle des gleichzeitigen Auftretens dieser beiden Rkk. das Verhältnis ihrer relativen Intensitäten bestimmt, ob das System (Zelle) sich spontan teilt oder nicht. Gesteigerte Glykolyse begünstigt spontane Teilung. Es ergibt sich, daß schnell sich teilende Krebszellen durch anomal hohes Maß der Glykolyse gekennzeichnet sind. (Physics **6.** 117—19. März 1935. Chicago, Univ., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

Fritz Lieben und **Erwin Asriel**, *Über die Ausscheidung von Kreatinkörpern im Fieber.* (Vgl. LIEBEN u. LÁSZLO, C. **1926**. II. 3063.) Bei subcutaner Verabreichung des Fiebermittels *1,2,4-Dinitrophenol* am Kaninchen ist ein eindeutiger Einfluß auf die Ausscheidung des *Kreatinins* u. des *Gesamtkreatins* nicht wahrzunehmen, wohl aber ist die Differenz beider Größen, das *Harnkreatin*, deutlich gesteigert. Die Ausscheidungsquote an subcutan eingeführtem *Kreatin*, die bei n. Tieren 80—100% beträgt, ist beim fiebernden Tier auf 25—50% erniedrigt. Die zusätzliche Eingabe von eventuellen *Kreatin*muttersubstanzen (*Arginin, Histidin, Glykokoll*) bei den Tieren im Dinitrophenolfieber führte nicht zu regelmäßig reproduzierbaren Ergebnissen; bei n. Tieren war durch subcutane Zufuhr der genannten Aminosäuren niemals ein Effekt zu erzielen. (Biochem. Z. **277.** 159—64. 30/3. 1935. Wien, Univ., Inst. f. med. Chem.) KOBEL.

Bruno Kisch, *Biochemische Unterschiede zwischen Nierenrinde und Nierenmark.* Aus Nieren verschiedener Tierarten wurden Schnitte aus der Rindenschicht, dem Mark u. der Papillenschicht genommen. Es wurde der Zusatz einer Reihe von anorgan. u. organ. Verbb. auf die Atmung dieser Gewebsarten untersucht. Der anatom. Zus. dieser Schnitte nach gibt das Verh. der Schnitte aus der Rinde die Reaktionsart des Gewebes der Tubuli contorti u. der des Markes die Reaktionsart der HENLEschen Schleifen

wieder. Die Atmung der einzelnen Nierenteile verhält sich gegenüber dem Zusatz von NaCl, K-Salzen, NH_4Cl u. Schwankungen des p_H auch innerhalb Konzentrationsänderungen, wie sie natürlicherweise im Harn auftreten, recht verschieden. Die Funktion der Niere dürfte daher nicht nur durch die Beschaffenheit des Blutes, sondern auch durch die des gebildeten Harnes typ. beeinflußt werden. Durch Zusatz von Aminosäure wird die Atmung der Rinde, viel weniger die der HENLEschen Schleife, gesteigert. Na-Pyruvat hemmt die Atmung der Rinde u. fördert die des Markes; ähnlich wirkt Zusatz von Glucose. — Desaminierung des Alanins findet nur oder überwiegend in der Rinde statt, nicht oder kaum in der HENLEschen Schleife. (Biochem. Z. **277**. 210—22. 17/4. 1935. Köln, Physiol. Inst., Chem. Abt.) WADEHN.

J. K. Parnas und **W. Lewiński**, *Über den Ammoniakgehalt und die Ammoniakbildung im Muskel.* XXII. Mitt. *Über den Zusammenhang zwischen Ammoniakbildung und Muskeltätigkeit unter aeroben Bedingungen.* (21. Mitt. vgl. C. **1935**. I. 1264.) In früheren zeitlich nahe aneinander gelegenen Verss. (im Juni) an Froschmuskeln (PARNAS, MOZOLOWSKI u. LEWIŃSKI, Klin. Wschr. **6**. 1710 [1927]) hatte sich ein konstantes Verhältnis zwischen *NH_3-Bldg.* u. *geleisteter Arbeit* ergeben. Neue Verss. lieferten in anderen Monaten andere Werte. Vff. ließen Muskeln unter genau definierten Bedingungen in verschiedenen Monaten Zuckungsserien unter oxybiont. Bedingungen ausführen u. haben die Spannungen gemessen, sowie das entstandene NH_3 bestimmt; die Zuckungsserien waren verschieden lang (von 300—4300 Zuckungen), die entwickelten Spannungen betrugen von 50—920 kg·cm. Die NH_3-Menge, die ein arbeitender Froschmuskel entwickelt, wird durch den Ausdruck dargestellt:

Q_a = [mg NH_3-N pro 100 kg·cm (Spannung-Muskellänge)]/[mg Muskelgewicht]·10^5.

Wenn z. B. ein Muskel, der 718 mg wiegt, 3 cm lang ist u. 300 Zuckungen ausgeführt hat, wobei 338 kg Spannung entwickelt u. 0,0077 mg NH_3 gebildet worden sind, so ist die Ammoniak-N-Bldg. für 100 kg·cm: 0,007 mg; $Q_a = 1$. Q_a wird gleich gefunden, wenn zwei symmetr. Muskeln gleiche oder ähnliche Arbeit geleistet haben; es wird bei verschiedenen Individuen u. bei Arbeit ähnlicher Größe zur gleichen Jahreszeit ähnlich groß gefunden; es ist für symmetr. Muskeln für die ersten Hunderte von Zuckungen größer als für die weiteren, u. in den Monaten der Aktivität größer als in den Monaten der Winterruhe. Seine Größe schwankt zwischen 0,2 (Januar) u. 4,6 (Juni), zwischen etwa 0,8 für 5000 Zuckungen (929 kg·cm) u. 2,8 (990 Zuckungen, 244 kg·cm) für zwei symmetr. Muskeln im November. Daraus geht hervor, daß die Zahl Q_a, der „*NH_3-Quotient*", eine unter gegebenen Bedingungen genau definierte, aber unter verschiedenen physiolog. Bedingungen variable Größe ist. (Biochem. Z. **276**. 398—407. 20/3. 1935. Lwów, Medizin.-chem. Inst. der Univ.) KOBEL.

Théophile Cahn, Biochimie du jeûne. Paris: Hermann et Cie. 1935. (58 S.) 12 fr.
Edgar Lederer, Les Caroténoïdes des animaux. Paris: Hermann et Cie. 1935. (62 S.) 15 fr.

E₆. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

C. Greve, *Peremesin als medikamentöses Hilfsmittel bei klimakterischen Beschwerden. Peremesin* (HEYDEN) enthält in Tablettenform je 0,05 g einer kolloidlöslichen Ceroxalatkomplexverb. Außer gegen Erbrechen Schwangerer bewährte sich das Präparat durch Herabsetzung der Vaguserregbarkeit bei klimakter. Beschwerden. (Med. Welt **8**. 1199. 25/8. 1934. Bautzen.) FRANK.

Poul Bahnsen und **K. Vedel-Petersen**, *Alkoholstudien.* I. *Versuche an Kraftwagenführern.* Die Verss. zeigten durchgehend eine Beeinträchtigung der Leistungen bei verschiedenen Prüfungen der psychomotor. Rkk. nach Zufuhr von 0,6 g Whisky auf nüchternem Magen. Die Vers.-Personen waren teils Kraftwagenführer, teils Studenten. (J. of ind. Hyg. **16**. 304—22. Sept. 1934. Kopenhagen, Psychotechn. Inst.) H. WOLFF.

Jeanne Lévy, *Experimenteller Alkoholismus. Zelluläre Überempfindlichkeit infolge Acidose.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1069—72. 18/3. 1935.) OPPENHEIMER.

Victor E. Hall und **Margaret Lindsay**, *Die Wirkung von Dinitrophenol auf die spontane Aktivität der Ratte. 1,2,4-Dinitrophenol* verminderte die spontane Aktivität von Ratten. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 430—34. 1934. Stanford Univ.; Labor. Physiol.) MAHN.

H. Freeman, *Die Wirkung von Dinitrophenol auf die Kreislaufzeit. Dinitrophenol,* schizophren. Patienten 7 Wochen lang verabreicht, erhöht den Grundstoffwechsel um ca. 28 Einheiten u. vermindert die Kreislaufzeit um 6,2 Sek. Ist dieser Stand erreicht, wird auch bei weiterem Anstieg der O-Aufnahme keine weitere Veränderung der Kreis-

laufzeit beobachtet. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 477—81. 1934. Worcester, Massachusetts, Res. Service Worcester State Hosp. a. Mem. Found. Neuro-Endocrine Res.) MAHN.

M. L. Tainter, John R. Pedden und **Martha James**, *Vergleichende Wirkungen sympathomimetischer Verbindungen: Bronchodilatatorische Wirkungen bei durchströmten Meerschweinchenlungen.* 17 sympathomimet. Amine (*Epinephrin*; *Arterenol*; *3,4-Dioxyephedrin*; *3',4'-Dioxyphenyl-1-amino-2-propanol-1*; *l-Neosynephrin*; *l-m-Oxyephedrin*; *Epinin*; *rac. Neosynephrin*; *3,4-Äthylnorsuprarenin*; *Ephetonal*; *Ephedrin*; *3'-Methyl-4'-oxyphenyl-1-amino-2-propanol-1*; *3'-Oxyphenyl-1-amino-2-propanol-1*) wurden auf ihre bronchodilatator. Wrkg. an durchströmten Meerschweinchenlungen untersucht. Histamin, Ba u. Pilocarpin dienten als konstriktor. Mittel. Epinephrin wurde als Standard zum Vergleich für die bronchodilatator. Wrkgg. herangezogen. *2'-Methoxyphenyl-1-amino-2-propanol-1, Phenylisopropylamin, 3'-Methylphenyl-1-amino-2-propanol-1* u. *1-Phenylpropanol-1-amin-2* wirkten im wesentlichen bronchokonstriktor. Zwischen den bronchodilatator. u. pressor. Wrkgg. der Verbb. konnten keine bestimmten Beziehungen festgestellt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 371—86. Aug. 1934. San Francisco, Calif.; Dep. Pharmak., Stanford Univ. School Med.) MAHN.

Nathaniel Cooper und **Robt. A. Hatcher**, *Ein Beitrag zur Pharmakologie des Narkotins.* Es wurde die Löslichkeit von *Narkotin* (F. 174°) in W. (25°) (1 : 19 000), in absol. A. (1 : 230), in off. A. U. S. P. (1 : 200), in verd. A. (1 : 190), in Chlf. U. S. P. X. (1 : 1,5) u. in Ä. (1 : 280) ermittelt. Selbst bei 6 Monate langem Stehen konnte keine Zers. des Narkotins in wss. Lsg. beobachtet werden. Ebensowenig wurde es durch 1-std. Erhitzen in 10%ig. NaOH u. in 2%ig. HCl zers. Nach Verss. an Katzen hing die Toxizität des Narkotins von der Geschwindigkeit der intravenösen Injektion ab. Narkotin wurde durch Fixierung an verschiedene Gewebe (Lunge, Leber, Niere) rasch aus dem Blutkreislauf entfernt. Von intramuskulär verabreichtem Narkotin wurden nur Spuren im Urin ausgeschieden. Es konnte keine Einw. von Narkotin auf gleich starke Morphindosen beobachtet werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 411 bis 420. 1934. New York City, Dep. Pharmak., Cornell Univ. Med. Coll.) MAHN.

Hugo Krueger, *Die Wirkungen des Morphins und seiner Derivate auf intestinale Bewegungen.* III. *Peristaltik.* (II. vgl. C. **1934**. II. 2859.) Aus den bei der Darmbewegung durch die Ballonmethode (3 Ballons) erhaltenen verschiedenen Kurven wurden die Kurven ermittelt, die durch die Peristaltik ausgel. werden. Die Geschwindigkeit der Kurven schwankte zwischen 2,7—19,5 mm/Sek. Die während der peristalt. Aktivität entwickelte durchschnittliche Kraft betrug 30 g cm/Sek. Vers.-Tiere waren Hunde. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 440—58. 1934. Ann Arbor, Michigan; Labor. Pharmak., Univ. Michigan Med. School) MAHN.

Khalil Saad, *Die Wirkung von Arzneimitteln auf die isolierte Milzkapsel des Menschen und der Tiere. Adrenalin, Pilocarpin, Arecolin* u. *Histamin*, mitunter auch *Acetylcholin* kontrahieren die Milzkapsel. *Atropin, Hinterlappenextrakt, $NaNO_2$, Ergotoxin* u. unter bestimmten Bedingungen *Acetylcholin* u. *Adenosin* wirken antagonist. auf Adrenalin. *Eserin* verstärkt die Acetylcholinkontraktion, die von Atropin aufgehoben wird. *Cocain* verminderte den Adrenalineffekt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **8**. 31—38. Jan./März 1935. Cairo, Univ., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

Arnold D. Welch und **V. E. Henderson**, *Eine Notiz über Bicucin. Bicucin* ist die freie γ-Oxycarbonsäureverb., Bicucullin das entsprechende Lacton zu dieser Verb. Qualitativ sind die Wrkgg. der beiden Verbb. gleich. In saurer Lsg. wird Bicucin zum Teil in Bicucullin umgesetzt, wodurch die Toxizität ansteigt. Die bei Injektion alkal. Bicucinlsgg. beobachtete Unregelmäßigkeit in der Wrkg. wird auf verschiedene sensor. Stimulation, unter der die Tiere stehen, zurückgeführt. In Bicucin- bzw. Bicucullinlsgg. wird wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbb. vorliegen, dessen Lage durch p_H u. andere Faktoren bestimmt wird. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 492—94. 1934. Toronto, Univ., Dep. Pharmak.) MAHN.

Arnold D. Welch und **V. E. Henderson**, *Eine vergleichende Studie über Hydrastin, Bicucullin und Adlumin. Hydrastin* u. *Bicucullin* verhalten sich pharmakolog. [Wrkg. auf das Froschherz, auf die Atmung, auf den Blutdruck, auf den Darm (Kaninchen) u. auf den Meerschweinchenuterus] qualitativ wie quantitativ ähnlich. Lediglich die konvulsiv. Wrkg. des Bicucullins ist bedeutend geringer als die des Hydrastins. Die konvulsiv. Wrkg. ist zum größten Teile spinalen Ursprungs. Beide Alkaloide werden rasch entgiftet (Kaninchen). *Adlumin* wirkt in noch geringerem Grade konvulsiv. Aber auch qualitativ ist diese Wrkg. von der der beiden anderen Alkaloide verschieden.

Die Wrkg. des Adlumins auf das Froschherz wird durch Atropin antagonisiert. Adlumin wirkt auf Tonus u. Bewegungen des Uterus 5—10-mal stärker ein als Hydrastin u. Bicucullin. Diese zur Wrkg. des Hydrastins u. Bicucullins verschiedene Wirkungsweise des Adlumins wird darauf zurückgeführt, daß beim Adlumin die beim Hydrastin u. Bicucullin vorhandene Methylendioxygruppe in der 6,7-Stellung am Isochinolinring durch 2 Dimethoxygruppen ersetzt ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 482—91. 1934. Toronto, Univ., Dep. Pharmak.) MAHN.

Hermann Kunze und **Hans Volk**, *Die Gallensäuren und ihre praktische Anwendung in der Medizin.* Besprochen werden die Gallensäurepräparate *Decholin* (Dehydrocholsäure), *Degalol* (Dioxycholansäure) u. *Alloton* (Dioxycholansäure in chem. Bindung mit Knoblauchöl) hinsichtlich Zus. u. therapeut. Verwendungsmöglichkeit. (Münch. med. Wschr. **82**. 869—71. 30/5. 1935. Berlin-Tempelhof.) FRANK.

Jean D. Craven und **Forest D. Mc Crea**, *Die Wirkung von Gewebeextrakten und anderen gefäßdepressiven Substanzen auf isolierten Darm. Pankreasgewebsextrakt* wirkt auf alle Segmente des Meerschweinchendarms kontrahierend, dagegen nicht auf die von Ratten u. Kaninchen. Diese Kontraktion findet nur in alkal. Lsg. statt, in schwach saurer Lsg. tritt Relaxation ein. Die Wrkg. des Gewebsextraktes auf Meerschweinchen-, Ratten- u. Kaninchendarm ist der des Histamins ähnlich. Das akt. Prinzip des Gewebsextraktes ist weder Acetylcholin noch Methylguanidin, es wird aber wie Histamin von Permutit absorbiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **51**. 421—29. 1934. Durham, North Carolina; Dep. Pediatrics, Phys. a. Pharmak., Duke Univ.) MAHN.

Kurt H. Meyer und **H. Hemmi**, *Beiträge zur Theorie der Narkose.* III. (II. vgl. C. **1923**. III. 174.) Die *Lipoidtheorie* u. die *Adsorptionstheorie* der *Narkose*, namentlich die WARBURGsche Fassung, werden krit. behandelt. Dabei werden die Gesetze des „Adsorptions"- u. des „Lösungs"-Gleichgewichts entwickelt, u. es wird gezeigt, daß Abweichungen vom HENRYschen Gesetz oder das Auffinden einer sogenannten Adsorptionsisotherme nicht erlauben, auf „*Adsorption*" zu schließen. Damit wird eine Reihe von Beweisen für Adsorption von Narkoticis hinfällig. Der Vergleich der narkot. Wirksamkeit einer Reihe von Narkoticis mit ihrer Adsorbierbarkeit an Grenz- oder Oberflächen zeigt, daß keinerlei Zusammenhang besteht. Verss. ergeben, daß zwischen narkot. Wirksamkeit u. Löslichkeit in Eiweißkörpern keine Beziehung besteht. Vergleiche zwischen dem Absorptionskoeff. von Narkoticis in *Olivenöl* u. in *Oleinalkohol* mit dem in *Lecithin* u. in Rückenmarksubstanz zeigen, inwieweit man ein „Lipoidmodell" zu verwenden berechtigt ist. Es wurde eine genaue Methodik zur Messung der Löslichkeitskoeff. entwickelt. — Vergleicht man die narkot. Wirksamkeit verschiedenartiger wasserlöslicher Narkotica mit ihrem Teilungskoeff. Oleinalkohol/W., so findet man Proportionalität beider Größen. Anders ausgedrückt lautet das experimentell gefundene Resultat: *Narkose tritt ein, wenn ein beliebiger chem. indifferenter Stoff in einer bestimmten molekularen Konz.* (bei Kaulquappen 0,03 Mol/l) *in die Zelllipoide* (*richtiger die lipoiden Alkohole der Zellsubstanz*) *eingedrungen ist.* — Die Verss. wurden ausgedehnt auf die Reihe der homologen Alkohole bis zum *Tetradecylalkohol*, ferner auf Mischungen indifferenter Narkotica u. auf Narkosen bei verschiedener Temp. Es wird die Wirkungsstärke im Gaszustand u. in wss. Lsg. behandelt u. eine Erklärung dafür gegeben, daß $CHCl_3$ in Luft stärker, in W. schwächer narkot. erscheint als CCl_4. (Biochem. Z. **277**. 39—71. 30/3. 1935. Genf, Univ., Lab. de chimie inorganique et organique.) KOBEL.

Oskar Döring, *Erfahrungen über intravenöse Narkose mit Eunarcon* (*R. 1238*). *Eunarcon* (Herst. RIEDEL-DE HAEN), früher *R 1238* genannt, stellt eine 10%ig. Lsg. des in W. l. Na-Salzes des C,C-Isopropyl-β-bromallyl-N-methylmalonylureids dar. Das Präparat wurde mit gutem Erfolge intravenös zur Erzielung von Vollnarkosen verwendet. (Dtsch. med. Wschr. **61**. 868—71. 31/5. 1935. Berlin-Charlottenburg, Krankh. Westend.) FRANK.

Ed. Becker, *Praktische Erfahrungen mit Saridon.* Mit *Saridon* (ROCHE) (vgl. C. **1934**. II. 3142) hatte Vf. gute Erfolge bei Schmerzzuständen verschiedenster Art u. Herkunft. (Med. Klinik **30**. 1367. 12/10. 1934. Saaz.) FRANK.

K. Bingold, *Erfolgreiche Behandlung von Hodgkinwechselfieber mit Prontosil.* Klin. Bericht über erfolgreiche Behandlung eines Falles von Hodginwechselfieber durch intravenöse Injektionen von *Prontosil* (Streptozon). (Münch. med. Wschr. **82**. 871—72. 30/5. 1935. Nürnberg, Krankenh.) FRANK.

O. Raisch, *Eine besondere Darreichungsform des Paraffinöls Agarol.* Klin. Bericht über das Paraffinöl, Phenolphthalein u. Agar-Agar in Emulsionsform enthaltende

Abführmittel *Agarol*. Vf. bezeichnet das Präparat als mildes, prompt wirkendes u. unschädliches Abführ- u. Stuhlregulierungsmittel. (Med. Klinik **30**. 1366—67. 12/10. 1934. Stuttgart-Cannstadt, Städt. Krankenh.) FRANK.

Schwan, *Zwei Fälle von Verunglückung durch Kohlenoxydgasvergiftung*. Der 1. Fall betraf einen Arbeiter, der sich im Freien etwa 6 m von einer ausgedehnten, schwelenden, glühenden Schlackenhalde zum Schlafen niedergelegt hatte. Tod durch CO nach etwa 15 Min. Der 2. Fall ereignete sich bei einem 30-jährigen Arzte, in dessen Schlafzimmer durch ein in die Schornsteinwand für Montagezwecke freigelegtes Loch Kohlendunst eingedrungen war. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **24**. 70—71. 12/11. 1934. Darmstadt.) FRANK.

Ugo Lombroso und **Gaetano Sarzana**, *Erscheinungen nach der Vergiftung mit Monojodessigsäure*. I. Mitt. *Die Monojodessigsäure und die Bildung der Glykose in mit Phlorrhizin behandelten Tieren*. Verss. an mit Phlorrhizin behandelten Tauben u. Hunden, bei denen nach gewissen Zeiten die Glucoseausscheidung bestimmt u. mit derjenigen verglichen wurde, die nach Injektion wechselnder Mengen von *Monojodessigsäure* festgestellt wurde, ließen noch keine sichere Deutung zu. (Biochem. Z. **276**. 434—37. 20/3. 1935. Palermo, Physiol. Inst. d. Univ.) KOBEL.

Ugo Lombroso und **Gaetano Sarzana**, *Erscheinungen nach der Vergiftung mit Monojodessigsäure*. II. Mitt. *Sauerstoffverbrauch auf tiefe Temperatur gebrachter, mit Monojodessigsäure vergifteter Tiere*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von 11 bis 15 mg *Monojodessigsäure* (I) trat bei Tauben, die bei einer Temp. von 4 bis 5° gehalten waren, eine unmittelbare u. starke Verminderung der Verbrennungsprozesse ein. Bei therm. Neutralität wurden keine wesentlichen Differenzen vor u. nach der Injektion beobachtet. Bei Verabreichung von *Glucose* oder *Invertzucker* einige Stdn. vor der I-Injektion stieg der RQ. bis gegen 1, nach der Injektion von I sank er auf 0,75—0,80 (Temp. 4—5°). Bei Tauben, die vorher mit I vergiftet wurden, fiel die Körpertemp. beständig stark ab, wenn die Vers.-Tiere gleichzeitig $1^1/_2$ Stde. lang der Temp. von 4 bis 5° ausgesetzt waren, bei n. Tieren fand bei der gleichen Außentemp. keine Verminderung der Körpertemp. statt. (Biochem. Z. **276**. 438—41. 20/3. 1935. Palermo, Physiol. Inst. d. Univ.) KOBEL.

Ugo Lombroso und **Gaetano Sarzana**, *Erscheinungen nach der Vergiftung mit Monojodessigsäure*. III. Mitt. *Sauerstoffverbrauch und Respirationsquotient mit Monojodessigsäure vergifteter Tauben nach Injektionen von 2,4-Dinitrophenol (Thermol)*. (II. Mitt. vgl. vorst. Ref.) *2,4-Dinitrophenol* (I) wirkte stärker giftig auf Tauben, die vorher mit *Monojodessigsäure* (MJE.) vergiftet worden waren, als auf n. Der Tod erfolgte bald nach Injektion von I-Dosen, die von n. Tieren gut vertragen werden. Die deshalb verwendeten kleineren I-Dosen beeinflußten die Verbrennungsprozesse aber auch deutlich. Der O_2-Verbrauch von mit MJE. vergifteten Tauben wurde durch I-Injektion ebenso oder mehr erhöht als bei n. Tieren. Der RQ. erfuhr nach Verabreichung von *Glucose* vor der MJE. u. I-Vergiftung nur eine geringe Steigerung (unter 0,85), während er bei n. Tieren nach der gleichen Glucosemenge durch I-Injektion bis gegen 1 anstieg. (Biochem. Z. **276**. 442—45. 20/3. 1935. Palermo, Physiol. Inst. d. Univ.) KOBEL.

Henri Marcelet, *Ist Terpinhydrat toxisch?* Toxikolog. Kasuistik: Krit. Betrachtung über Verschiebung entmischbarer Lsgg. oder Fll. Bei unstabilen Suspensionen, die therapeut. Zwecken dienen, ist stets zu versuchen, mit einigen Tropfen Gummiarabicum die Trennung zu verzögern. (Bull. Pharmac. Sud-Est **39**. 111—14. März 1935. Nizza.) OPPENHEIMER.

Alberico Benedicenti, *Der Methylalkohol, seine technischen Anwendungen und seine Giftigkeit*. Ausführliche Darst. mit zahlreichen Literaturhinweisen. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. **6**. I. Suppl. zu Nr. 3. 84 Seiten. 15/2. 1935.) R. K. MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

P. Mascherpa und **L. Callegari**, *Arbeitsweise, um Arsen, Antimon und Wismut in elementarer Form in Eiweißkörper einzuführen*. Unter Luftabschluß gewonnene Pulver von As, Sb u. Bi werden in Albumin-, Serum- u. Gelatinelsgg. suspendiert u. unter O_2-Ausschluß geschüttelt. Nach 24 Stdn. wird die Menge der gel. Elemente bestimmt. Bi löste sich stets nur in Spuren, As in Albumin zu 0,05%, Sb zu 0,012%. Die Giftigkeit der Injektion von 0,3 g der genannten Elemente in Meerschweinchen steht in Übereinstimmung mit dieser Löslichkeit, Bi tötete nicht, die As-Gabe in 24, die Sb-Gabe

in 50 Stdn. (Arch. ital. Biol. **91** (N. S. 31). 107—22. 1934. Genua, Univ., Inst. de Pharmacol. et de Therap.) WADEHN.

P. Mascherpa und **L. Callegari**, *Einfluß der pH-Zahl auf die Bildung der Salz-Proteinverbindungen zwischen Arsen, Antimon, Wismut und Eiweiß.* (Vgl. vorst. Ref.) Gelatinelsgg. verschiedener pH-Zahl wurden mit As-, Sb-, Bi- u. Co-Pulver unter Luftabschluß geschüttelt. Die Löslichkeit von As u. Sb nahm mit fallender pH-Zahl ab, die Löslichkeit von Co zu. (Arch. ital. Biol. **91** (N. S. 31). 115—22. 1934. Genua, Univ., Inst. de Pharmacol. et de Therap.) WADEHN.

Luis Rossi und **Oscar A. Rossi**, *Ephedrine und Ephetonin.* Übersicht über Chemie, Nachweis u. Best. (Quim. e Ind. **11**. 281—84. Dez. 1934. Buenos-Aires, Med. Fak.) WILLSTAEDT.

William A. Garrett, *Dentalzemente.* Ratschläge für die Anwendung verschiedener Dentalzemente in der Praxis. (Int. J. Orthodontia Dentistry Children **21**. 168—72. Febr. 1935. Atlanta, Ga.) BUSCH.

C. Willett, *Billige Legierungen und ihre Anwendung in der Praxis.* Es werden zwei billige *Dentallegierungen* mit guten physikal. Eigg. beschrieben, die nicht allgemein Legierungen mit höherem Edelmetallgeh. ersetzen sollen, sondern nur da, wo es aus wirtschaftlichen Gründen notwendig ist. Die eine (I) besteht aus 79,29 Tln. Ag, 19,29 Tln. Cu, 0,71 Tln. Zn u. 0,71 Tln. Sn u. wird durch Zusammenschmelzen von 12 dwt. Sterling silver ($92^1/_2$% Ag + $7^1/_2$% Cu) u. 2 dwt. 1 U. S. penny (90% Cu, 5% Zn u. 5% Sn) erhalten. — Die andere (II) wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 6 grains Pd, 10 reines Au, 85 Sterling silver, hat aber den Nachteil, daß sie im Munde meist schwarz wird. Die Neigung hierzu kann durch Vergrößerung des Au- u. Pd-Geh. zurückgedrängt werden. (Int. J. Orthodontia Dentistry Children **21**. 177—80. Febr. 1935. Peoria, Ill.) BUSCH.

Roger Kare Beedle, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung von Verbandmaterial.* Kautschuk wird zerkleinert, mit Farbstoff u. einem Desinfiziens versetzt, zu Teigkonsistens verarbeitet u. in Ggw. von O_2 ohne Anwendung von Wärme kalandriert u. auf Papierstreifen gerollt. (**Can. P. 346 574** vom 20/3. 1933, ausg. 11/12. 1934.) SCHINDL.

Franz Fattinger, Wien, Österreich, *Mit radioaktiven Substanzen beladenes Textilgut.* Nach dem Ausfällen von unl. radioakt. Verbb. auf dem Textilgut, beispielsweise durch Tränken mit Lsgg. von $RaBr_2$ u. Nachbehandeln mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., wird dasselbe zur Entfernung nur oberflächlich oder locker anhaftender radioakt. Substanz mit W. oder wss. Alkalicarbonatlsgg. hinreichend nachgespült. Es wird so ein Gut erhalten, das bei mechan. Beanspruchung wie beim Waschen radioakt. Substanz in wesentlichem Maße nicht mehr verliert. Weiterhin können die Fasern schließlich noch mit einem Schutzüberzug aus beispielsweise *Gummi* oder *Harz* versehen werden. (**A. P. 1 995 707** vom 18/4. 1934, ausg. 26/3. 1935.) R. HERBST.

Wilhelm Schmidt, Berlin, *Herstellung therapeutisch wirksamer Gase* zur Behandlung von Krebs, Haut-, Blut- u. Infektionskrankheiten. Ein Gemisch von 0,84% $NaJO_3$, 6% $NaClO_3$, 4,8% Hexamethylentetramin, 0,36% o-Oxychinolinsulfat, 0,36% Chininhydrochlorid, 3,6% $KMnO_4$, 48,03% NH_4ClO_3, 6% Benzylbenzoat u. 30,01% Glycerin werden in einer besonders beschriebenen Vorr. bei 200—230° unter Luftabschluß vergast. (**E. P. 422 986** vom 29/1. 1934, ausg. 21/2. 1935.) SCHINDLER.

Johann Kabay, Ungarn, *Gewinnung von Opiumalkaloiden.* Das Verf. nach E. P. 406 107; C. **1934**. II. 1162 ist auf alle Opiumalkaloide enthaltende Pflanzen anwendbar. (**Ung. P. 109 788** vom 30/11. 1931, ausg. 1/5. 1934.) KÖNIG.

Dr. Madaus & Co., Gerhard Madaus, Friedemund Madaus und **Hans Madaus**, Dresden-Radebeul, *Herstellung von Immunkörpern.* Harn wird nach Filtration u. Dialyse mit bekannten eiweißfällenden Mitteln versetzt u. das die Antikörper enthaltende Fällungsprod. mit H_2S behandelt zum Abscheiden der Metalle. Nach dem Entfernen der Sulfide kann mittels Dialyse nochmals gereinigt werden. Der Harn kann auch mit in W. unl. organ. Lösungsmm extrahiert u. das Abdampfprod. bei 40° getrocknet werden. Ferner kann zur Isolierung jedes Absorbens, wie Ton, Kaolin, Fullererde, Kieselgur, Silicagel usw. benutzt werden. Die Extraktion der absorbierten Stoffe erfolgt mit physiolog. NaCl-Lsg. Der Menschen- oder Tierharn soll von solchen Körpern stammen, die gerade im Genesungszustand nach Infektionskrankheiten sich befinden. (**E. P. 423 883** vom 21/9. 1933, ausg. 7/3. 1935. D. Priorr. 11/11. u. 28/11. 1932 u. 29/6. 1933.) SCHINDLER.

Vincent Gregory Walsh, Stanmore, Middlesex, England, *Herstellung von Toxinen.* Eine Bakterienkultur wird gewaschen, auf die gewünschte Konz. gebracht u. unter Druck emulgiert. Sodann wird 3% Akaziengummi u. 5% Olivenöl hinzugefügt u. nochmals unter Druck emulgiert, bis die dispersen Teilchen eine Größe von $^1/_2$—1 μ haben. Bei 60° wird sterilisiert u. gegebenenfalls Phenol hinzugefügt. Das p_H soll 7,4—8 betragen. (**E. P. 425 406** vom 7/6. 1933, ausg. 11/4. 1935.) SCHINDLER.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, N. Y., **Walter G. Christiansen**, Bloomfield, N. J., und **John Lewis Deuble**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Mit Wasser leicht zu emulgierende Ölzubereitungen.* Koll. oder wirkliche Lsgg. von therapeut. wirksamen Verbb. in tier. u. pflanzlichen Ölen u. in Mineralölen, sowie diese Öle selbst, soweit sie physiol. Eigg. besitzen, erhalten einen geringen Zusatz eines Emulgators, vorzugsweise eines Salzes eines sulfonierten Öls oder eines Monoesters des Triäthanolamins oder eines mehrwertigen Alkohols mit einer höhermolekularen Fettsäure. Diese Zubereitungen verteilen sich gut im menschlichen Körper durch Emulsionsbldg. mit dem vorhandenen W. (**A. P. 1 995 776** vom 22/7. 1931, ausg. 26/3. 1935.) EBEN.

Egon Martin Müller, Bremen, *Herstellung von Emulsionen aus fetten Ölen.* Man mischt Zucker u./oder Honig u. Bindemittel, wie Carragheenmoos, Tragant, mit Calciumsaccharaten, worauf das Öl, z. B. *Lebertran*, zugesetzt u. die M. emulgiert wird. (**E. P. 421 126** vom 14/6. 1933, ausg. 10/1. 1935.) BIEBERSTEIN.

Hildur Erica Anderson, Oslo, Norwegen, *Salbe gegen übelriechenden Schweiß.* Das Mittel gemäß N. P. 53 255 erfährt eine Abänderung insofern, als das $NaHCO_3$ ganz oder teilweise durch andere Bicarbonate der Alkalimetalle ersetzt werden kann. (**N. P. 55 031** vom 19/10. 1934, ausg. 25/3. 1935. **Zus. zu N. P. 53 255; C. 1934. I. 1524.**) DREWS.

Hervé Nadeau, Montreal, Quebec, Canada, *Therapeutisches Produkt*, bestehend aus 10 (Unzen) $NaHCO_3$, 0,5 $KHCO_3$, 1 $MgSO_4$, 0,5 NaCl, 2 Pfund Zucker, 175 (Tropfen) Erdbeersaft, 175 Kirschsaft, 175 Himbeersaft, 385 Orangensaft, 7 Citronensaft, 350 Ananassaft u. 15 Traubensaft. Die Salze werden zunächst mit dem Zucker u. Citronensäure u. Weinsäure gemischt, angefeuchtet, gekörnt u. getrocknet. Sodann werden die Säfte hinzugefügt, die M. durch ein Sieb getrieben u. getrocknet. (**Can. P. 346 795** vom 11/6. 1934, ausg. 18/12. 1934.) SCHINDLER.

Aktieselskabet Si-Ko, Norwegen, *Saure Zahnpaste.* SiO_2-Hydrogel mit 12% SiO_2 wird mit Glycerin gemischt. Zu 70% dieser M. werden dann 25% Mg-Tartrat u. 5% Borsäure, Seignettesalz oder NaCl hinzugefügt. Diese Zusätze können auch aus $NaClO_3$, Borax, Phosphaten u. Rhodanaten bestehen. Das Mischen erfolgt bei 60—95° u. in CO_2-Atmosphäre. Das p_H der Paste soll zwischen 6,3 u. 7,8 liegen. (**F. P. 775 796** vom 12/7. 1934, ausg. 9/1. 1935. Schwed. Priorr. 12/7. 1933 u. 25/6. 1934.) SCHINDL.

Paul Flemming, Hamburg, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Chlorthymol mit Chlorxylenol u./oder Chlorkresol. Die Auflösung der Gemische kann in Fetten oder Ölen, A., Alkalien oder Seifen erfolgen. Es sind Verss. mit Bact. coli, Typhusbacillen, Bact. pyocyaneus, E-Ruhr, Staphylococcus pyog. angegeben. (**D. R. P. 610 408** Kl. 30i vom 21/8. 1928, ausg. 18/3. 1935.) HORN.

Lonza Elektrizitätswerke und **Chemische Fabriken Akt.-Ges., Gampel und Basel**, Basel, Schweiz, *Vergällung von giftig wirkenden Produkten.* Dem zu vergällenden Prod. wird nur an einzelnen Stellen, an diesen jedoch in hoher Konz. das Vergällungsmittel einverleibt, derart, daß bei Berührung des vergällten Prod. mit Schleimhäuten das Wirksamwerden von mindestens einer Vergällungsstelle gewährleistet ist. Es wird z. B. nach dem Verf. Metaldehyd mit *Capsaicin*, synthet. hergestellten Oxybenzylamiden ungesätt. Fettsäuren oder mit dem *Vanillylamid der Undecylensäure* vergällt, wobei Gummi arabicum als Fixier- u. Verdickungsmittel benutzt werden kann. (**Schwz. P. 172 938** vom 23/9. 1932, ausg. 1/2. 1935. **Zus. zu Schwz. P. 158 187; C. 1933. I. 4542.**) HORN.

Joaquín Más Guindal, Impurezas y fabricaciones de los medicamentos químicos. Madrid: Unión Poligráfica. S. a. (31 S.) 4°.

Eugène Beauharnais Nash, Leitsymptome in der homöopathischen Therapie. Leaders in homoeopathic therapeutics, [dt.]. 2. Aufl. übers. u. überarb. in d. wissenschaftl.-literar. Abt. d. Fa. Dr. Willmar Schwabe, Leipzig. Leipzig: Schwabe 1935. (X, 366 S.) gr. 8°. Lw. M. 6.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Kozi Suzuki, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes einer organischen Verbindung.* Luftbad mit Messingzylinder, der mit zwei schmalen Fenstern versehen ist; darin 2 ineinander gesteckte Glasröhren, deren innere Thermometer u. Schmelzcapillare aufnimmt. Das eine Fenster dient zur Beleuchtung, das andere zur Beobachtung. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **26**. Nr. 560/65. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **14**. 14. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) W. A. ROTH.

J. B. Green, *Filterpapiere für Laboratoriumsgebrauch.* Beschreibung der techn. Herst. der verschiedensten Filterpapiere. (Chem. Age **32**. 370. 27/4. 1935.) GRIMME.

G. D. Robinson, *Notiz über einen kleinen Vakuum-Metalldampfofen.* Vf. beschreibt einen kleinen elektr. Ofen zur Erzeugung von Metalldämpfen im Vakuum u. untersucht hiermit die Konz.-Änderung von Zn-Dampf in der Nähe einer Öffnung des Ofens durch Kondensation des Dampfes auf einer mit Ruß bedeckten Cu-Scheibe. Die Zunahme des Kondensats wird durch photograph. Aufnahmen in gewissen Zeitabständen verfolgt. Die Beobachtungen bestätigen das Kosinusgesetz von KNUDSEN. Die Empfindlichkeit der Kondensationsscheiben wird durch die Beseitigung der adsorbierten Gase erhöht. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. **3**. 12—16. Jan. 1935. Leeds, Univ., Phys. Lab.) ZEISE.

W. Pflugbeil, *Neue Zirkulationsrührvorrichtung.* Beschreibung einer neuen Rührvorr., bestehend aus einem Rührer, dessen Rührschaufeln Rechts- u. Linksdrehung besitzen, einem mit Löchern versehenen Einsatzzylinder u. regulierbarer Tourenzahl des Rührers. (Chemiker-Ztg. **59**. 389. 11/5. 1935. Berlin.) NEU.

Ole Lamm, *Ein Gasabsorptionsapparat nach dem Zerstäubungsprinzip.* Vf. baut einen App. für die Absorption sehr kleiner Mengen absorbierbarer Stoffe aus großen Gasmengen in sehr wenig Reagenslsg. Das zu waschende Gas wird als Strahl gegen ringförmig angeordnete Düsen an einem Rohr gerichtet, das in die in einem mit Hahn versehenen Ansatz am Boden des kugelförmigen Rk.-Gefäßes befindliche Absorptionsfl. eintaucht. Die durch den Gasstrahl aus den Düsen gesogene Fl. prallt fein verteilt gegen die Wand u. rinnt in den Ansatz zurück, so daß dauernde Zirkulation stattfindet (innerhalb 1 sec). Mit 3 ccm Fl. im Ansatz läßt sich 1 l Gas/sec behandeln; von 20 mg HCl/cbm werden mit einem App. 90%, mit zwei in Serie geschalteten 98% absorbiert. — Die Apparatur ist auch für die Absorption von SO_3-Nebeln geeignet. Wegen des geringen Reagensbedarfes ist die Empfindlichkeit sehr hoch; bis zu 5 γ HCl/cbm herab lassen sich in wenigen Minuten nachweisen. (Kolloid-Z. **70**. 273—75. März 1935. Upsala, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) LECKE.

T. W. K. Clarke, *Ein neues Oberflächenextensometer.* Vf. beschreibt ein neues Instrument zur Messung von Oberflächenausdehnungen. Das Instrument ist zur Ermittlung von Eigenspannungen an der Oberfläche von Metallplatten, Flugzeugschwimmern usw. bestimmt. Maximale Genauigkeit: $^1/_2$ Teilstrich = $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ Zoll, maximaler Meßbereich normalerweise = 1900 Teilstriche = 0,0014 Zoll, erweiterter Meßbereich = 5500 Teilstriche = 0,0042 Zoll. (J. sci. Instruments **12**. 84. März 1935. Farnborough, Royal Aircraft Establishment.) ZEISE.

W. R. Koch, *Eine elektrische Methode für die nichtzerstörende Prüfung von natriumgefüllten Röhren.* Ort u. Stärke der Ndd. von Na in Röhren aus Stahl wird durch Potentialmessung an der Außenwand beim Durchgang starker Ströme in der Längsrichtung bestimmt. (Bull. Amer. physic. Soc. **9**. Nr. 7. 8. Dez. 1934. Wright Field, Material Division, U. S. Army Air Corps.) ETZRODT.

R. Büll, *Anwendung der Dielektrizitätskonstante für Messungen in der Praxis.* Außer den in den früheren Arbeiten (C. **1934**. II. 2253. 3989. **1935**. I. 1589) mitgeteilten Grundlagen u. Anwendungen des Dielkometers wird eine breitere physikal. Darlegung über die DE. u. ihre Messung gegeben. Weitere, früher noch nicht mitgeteilte Anwendungsmöglichkeiten sind: laufende Dickenüberwachung von Drähten u. Bändern, Korngrößenbest. von Pulvern durch dielektr. Messung ihrer Sinkgeschwindigkeit in zähen Fll. (Z. Ver. dtsch. Ing. **79**. 133—37. 2/1. 1935. Berlin.) ETZRODT.

William M. Thornton jr. und **Margaret N. Lewis**, *Photographie fluorescierender Mineralien.* Beschreibung der Methode. (Bull. Soc. franç. Minéral. **57**. 268—69. Juli/Dez. 1934.) ENSZLIN.

Kasson S. Gibson und **Geraldine Walker Haupt**, *Die Standardisierung von Lovibondrotgläsern in Verbindung mit einem Lovibond 35-Gelbglas.* Die im Besitz des Bureau of Standards befindlichen Lovibondrotgläser wurden standardisiert, um Un-

regelmäßigkeiten in ihrer Bezifferung auszugleichen. Die neuen Nummern stimmen größenordnungsmäßig mit den alten überein. Die Standardisierung gründet sich auf spektrophotometr. Analysen der Gläser, die in Verb. mit einem Lovibond 35-Gelbglas benutzt wurden. Die neuen Nummern, die Glieder einer völlig additiven Skala sind, wurden aus spektralen Durchlässigkeitsdaten abgeleitet. Die Skala umfaßt einen Bereich von Gelb nach Gelblichrot. Schwankungen in der Farbreinheit u. Lichtdurchlässigkeit wurden berücksichtigt. (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 433—51. Okt. 1934. Washington.) WOECKEL.

I. M. Kolthoff und **V. A. Stenger**, *Calciumhypochlorit als Oxydans in der volumetrischen Analyse. Haltbarkeit und Einstellung der Lösung. Ammoniakbestimmung.* Die Haltbarkeit von Hypochloritlsgg. wird wesentlich erhöht, wenn sie nach einem Zusatz von Br′ (Hypobromitbldg.) im Dunklen aufbewahrt werden. Die Einstellung erfolgt gegen As_2O_3 u. *Bordeaux* als Indicator, u. zwar sowohl in saurer wie in schwach alkal. Lsg. — Zur NH_3-Best. werden 25 ccm der fast neutralen Lsg. mit 10 ccm 10%ig. KBr-Lsg. u. 5%ig. $NaHCO_3$-Lsg. versetzt u. bis zur bleibenden Hellgelbfärbung mit 0,1-n. $Ca(ClO)_2$-Lsg. titriert. Nach 3—5 Minuten setzt man genau 10 ccm 0,01-n. Na_2AsO_3-Lsg. u. 0,05 ccm 0,2%ig. *Bordeaux*lsg. hinzu, schüttelt gut durch u. titriert wieder mit der Hypochloritlsg. Die Best. gibt bei Ggw. von 0,5—20 mg NH_3 gute Resultate. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 79—81. 15/3. 1935. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

C. W. Foulk und **L. A. Pappenhagen**, *Metallisches Silber als Urtiter in der Maßanalyse.* Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, reines Ag als Urtiter zum Einstellen einer HCl-Lsg. für volumetr. Zwecke zu benutzen. Hierfür wurde das Ag in einer für At.-Gew.-Beststs. ausreichenden Reinheit hergestellt, u. mit At.-Gew.-Best.-Methoden wurde das Verhältnis einer HCl-Lsg. zu metall. Ag bestimmt. Auf diese Weise wurde ein Standard erhalten, nach dem die Resultate des zweiten Teiles der Arbeit, nämlich der Anwendung üblicher analyt. Methoden bei dem Gebrauch von Ag als Urtiter, bewertet werden konnten. Das „At.-Gew."-Ag wurde nach den Methoden von RICHARDS (J. Amer. chem. Soc. **27** [1905]. 475) dargestellt, während das Ag „zur Analyse" nach einer eigenen Methode (Näheres im Original) erhalten wurde. Durch Lösen bestimmter Mengen Ag in HNO_3 unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen in einem hierfür entworfenen App. (siehe Skizze im Original) wird eine Standardlsg. hergestellt, auf die eine HCl-Lsg. eingestellt wird. Zur Kontrolle des Äquivalenzpunktes zwischen Cl- u. Ag-Ionen wird ein nephelometr. Verf. angewandt. Genaue Ausführungsbeschreibung im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 430—33. 15/11. 1934. Columbus [Ohio], The Ohio State Univ., Dept. of Chem.) WOECKEL.

A. Thiel und **G. Schulz**, *Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde.* 24. Mitt. *Zur Kenntnis des Eiweißfehlers der Indicatoren.* (23. vgl. C. **1934**. II. 2421.) Es wurde untersucht, ob der Eiweißfehler eines Indicators lediglich durch die Verschiebung der Halbwertsstufe in Erscheinung tritt, was unveränderte opt. Eigg. der adsorbierten Farbform gegenüber der in homogener Lsg. befindlichen voraussetzen würde oder ob auch, im Einklang mit den Ergebnissen von HARTLEY (C. **1934**. II. 1166), eine qualitative Farbänderung infolge des Adsorptionsvorganges eintreten kann. Die Messungen wurden an Methylorange unter Verwendung von Pepton-Witte, Casein u. Ovalbumin als Eiweißsubstanzen durchgeführt. Das Ergebnis der Messungen steht im Einklang mit den Anschauungen von HARTLEY. Die Verteilung des Indicators zwischen disperser Phase u. homogener Lsg. wurde ermittelt; die Ergebnisse sprechen für eine Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades mit der Verdünnung, u. zwar sehr deutlich beim Casein, andeutungsweise beim Ovalbumin. Die Resultate der Peptonverss. entziehen sich noch einer Deutung. Während bei kleinen Proteinkonzz. n. Isobathmensysteme des Methylorange auftreten, zeigen sich bei höheren Konzz. opt. Anomalien, die auf eine qualitative Veränderung des Farbcharakters hindeuten. Bei hohen Eiweißkonzz. versagt die opt. Bathmometrie nach den bisher vorliegenden Erfahrungen weitgehend; das gilt also insbesondere für das Blutserum. Die Messung der Säurestufen erfolgte mit Chinhydron- u. Wasserstoffelektroden in der „geschützten" Form (C. **1930**. II. 1577) gegen Kalomelnormalelektroden in einer Präzisionsapparatur. Die opt. Messungen wurden teils spektralphotometr., teils mit Hilfe einer lichtelektr. Einzelkenanordnung durchgeführt. (Z. anorg. allg. Chem. **220**. 225—35. 17/11. 1934. Marburg, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) WOECKEL.

A. Thiel und **D. Greig**, *Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde.* 25. Mitt. *Studien über den Alkoholfehler der Indicatoren.* (24. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters.

der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins in wss. A. zeigten sich merkwürdige Anomalien der Charakteristiken, die sich als Folgen inkonstanter Ionenstärken herausstellten. Bei konstanter Ionenstärke zeigt Phenolphthalein in Mischungen von W. u. A. grundsätzlich gleichartiges Verh. wie in W. allein. Vergleichende Verss. mit Phenoltetrachlorphthalein lassen auf eine Verschiebung der Farbgleichgewichte in bestimmtem Sinne durch A.-Zusatz schließen. Bei einer Reihe weiterer Indicatoren (Monomethylorange, Viktoriaviolett, β-Dinitrophenol, Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur, Thymolblau) aus verschiedenen Stoffklassen wurde die Abhängigkeit der auf Konzz. bezogenen Umschlagskonstante (K_c) vom A.-Geh. der Lsg. bei konstanter Ionenstärke ermittelt. Andererseits ließ sich mit Hilfe der untersuchten Indicatoren bei einigen Säuren (Monochloressigsäure, Essigsäure u. 2,4-Dichlorphenol) die analoge Konstante (K_c) für W.-A.-Gemische messen u. zur Herst. von Puffermischungen von bestimmtem p_{H_c}-Werte benutzen. Auch das Ionenprod. des W. (K_{W_c}) ist für einige W.-A.-Gemische festgelegt worden. (Z. physik. Chem. Abt. A. **172**. 245—76. März 1935.) WOECKEL.

Elemér Schulek, *Das α-Naphthoflavon als neuer Indicator der Bromatometrie.* Vorläufige Mitt. Man verwendet 2 Tropfen einer 0,5%ig. α-Naphthoflavonlsg. als Indicator sowohl im Makro- als auch im Mikroarbeiten zur titrimetr. Best. des As u. Sb nach GYÖRY. Beim Endpunkt tritt eine braune Färbung auf, die wahrscheinlich von dem Monobromsubstitutionsprod. des Indicators herrührt u. reversibel ist. — Analysengang in Ggw. von organ. Substanzen siehe im Original. (Magyar gyógyszerészetudományi Társaság Értesitője **11**. 219—21. 15/3. 1935. Budapest, Landesinst. f. Hyg. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) SAILER.

John T. Scanlan und **J. David Reid**, *Benzoyl-Auramin G, ein neuer Indicator zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Der Farbumschlag des Benzoyl-Auramin G liegt zwischen $p_H = 5$ u. 5,6 u. ist sehr scharf. Auf Zusatz von 2 Tropfen (0,07 ccm) 0,1-n. Alkali erfolgt ein Umschlag von intensivem Violett nach Hellgelb. Weniger als 1 Tropfen bewirkt noch einen Umschlag von Blau zu Hellgelb. Da die Verb. schon in schwach sauren Lsgg. stark hydrolysiert, darf der Indicator erst unmittelbar vor der Titration zugegeben werden. Die Titration kann sowohl bei Tageslicht wie bei künstlichem Licht ausgeführt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 125—26. 15/3. 1935. Washington, D. C., Bureau of Chem. and Soils.) ECKSTEIN.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. W. Winogradow und **L. D. Finkelstein**, *Bestimmung von Selen in Kiesen und Schlämmen.* 5—10 g Trockenschlamm oder 10—20 g Kies löst man in 30—50 bzw. 50—70 ccm HNO_3, D. 1,4, kocht die Lsg. 2 Stdn. auf dem Sandbad, verdünnt mit W., filtriert, dampft die Filtrate auf dem W.-Bad ein, erhitzt darauf mit 25 bzw. 30 bis 50 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Sandbad bis zum Auftreten weißer Dämpfe, verdünnt mit W., filtriert, versetzt mit 50 ccm HCl, D. 1,19, kocht 5—10 Min. am Rückflußkühler, fügt dann vorsichtig 2 g NaCl u. 10—15 ccm 20%ig. $NaHSO_3$-Lsg. zu, kocht nochmals 5 Min., läßt nun 12 Stdn. stehen, filtriert durch einen Goochtiegel, behandelt den Nd. 40—60 Min. bei 70° mit 5—10 ccm 2—3 Tropfen konz. HNO_3 enthaltender konz. HCl, fügt dann 150—300 ccm W. u. 25—50 ccm 0,01-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu u. titriert mit Jodlsg. zurück. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] **13**. Nr. 6. 43—49. 1934.) H. SCHMIDT.

W. van Tongeren, *Einige Bemerkungen über die Bestimmung der Alkalien nach der Methode von Lawrence Smith.* Zu etwa 0,5 g der Probe fügt man im Achatmörser 0,5 g alkalifreies, mit HCl fast zers. $CaCO_3$ u. verreibt etwa 1—2 Min., fügt nun unter Mischung nahezu 4 g $CaCO_3$ u.A. zu, wobei die M. Teigkonsistenz behalten soll, führt unter Nachreiben mit $CaCO_3$ in einen Tiegel über u. glüht nach Vorschrift. Schließlich wird die Mischung NaCl + KCl von NH_4Cl unter Bedecken des Pt-Tiegels mit einem kleinen Uhrglas befreit. (Chem. Weekbl. **32**. 224—25. 13/4. 1935. Utrecht, Min.-Geol. Inst. d. Univ.) GROSZFELD.

H. D. K. Drew, **H. J. Tress** und **G. H. Wyatt**, *Die Mikrobestimmung von Platin und Iridium und von an diese gebundenem Chlor und Kalium.* Das angegebene mikrochem. Best.-Verf. für *Pt* besteht darin, daß die zu analysierende Substanz durch Schmelzen mit Na_2CO_3-$NaNO_3$ zers. u. das freigewordene Pt nach dem Lösen der Schmelze gesammelt u. gewogen wird. Für die Schmelze konnten sowohl Pt-, als auch Porzellantiegel verwandt werden. Zur Filtration wurde ein PREGLsches Filterröhrchen benutzt. Möglich ist aber auch die Verwendung eines Pt-Mikro-NEUBAUER-Goochtiegels. Gewaschen wurde mit h. konz. HNO_3. HCl darf nicht dazu benutzt werden,

da das fein verteilte Pt bei Ggw. von O_2 als H_2PtCl_6 in Lsg. geht. Kontrollanalysen wurden ausgeführt mit K_2PtCl_4, K_2PtCl_6, α- u. β-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, α-$Pt(NH_3)_2Cl_4$ u. $PtC_2H_4(NH_2)_2Cl_2$. Die Resultate zeigten bei den Gehh. zwischen 50 u. 60% Pt eine Abweichung von den berechneten um 0,0 bis +0,6% (dieser höchste Wert wurde nur einmal bei Verwendung des NEUBAUER-Tiegels gefunden) bei Einwaagen von 4—20 mg. — Cl_2 kann neben Pt nach der eben beschriebenen Methode im Filtrat von der Schmelze durch Fällung mit $AgNO_3$ in konz. HNO_3 oder nach der Mikro-CARIUS-Methode bestimmt werden. Kontrollbestst. mit β-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ nach der 1. Methode ergaben eine Abweichung um +0,4% u. nach der 2. Methode bei der eben erwähnten Verb., bei γ-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, bei $PtC_2H_4(NH_2)_2Cl_4$ u. bei $PtC_3H_6(NH_2)_2Cl_4$ Abweichungen von 0,0 bis +0,2%. — *Ir* wurde derart bestimmt, daß die Analysensubstanz in einer kleinen Kapsel in den Pt-Mikro-NEUBAUER-Goochtiegel gebracht, in reinem H_2 in einem Hartglasrohr geglüht, in trockenem CO_2 abgekühlt u. schließlich gewogen wurde. Nach Anfeuchten mit H_2SO_4 wird die Substanz in Luft geglüht, in CO_2 abgekühlt u. wieder gewogen. Schließlich wird das gebildete K_2SO_4 mit w. W. gel. u. aus dem Tiegel gespült. Nach Glühen u. Abkühlen wie vorher wird wieder gewogen. Man erhält auf diese Weise die Gewichte des Ir u. K. Es wurden Kontrollanalysen mit folgenden Substanzen gemacht: $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, (py H) $[Irpy_2Cl_4]$ u. Isomere, K(pyH) $[IrpyCl_5]$ u. $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (py = C_6H_5N). Die Fehler sind ähnlich den bei Pt angegebenen. — Cl_2 wird in Ggw. von Ir wie bei Pt beschrieben (Methode 1) bestimmt. (J. chem. Soc. London **1934**. 1787—90. Nov. Univ. of London, East-London-College.) WOECKEL.

b) Organische Verbindungen.

Joseph Sivadjian, *Chloranil, ein Reagens für die Unterscheidung der Amine.* Vf. hat vor einigen Jahren (C. **1931**. II. 475) beobachtet, daß die Hydrochloride gewisser bas. Heilmittel, wenn man sie in Epichlorhydrin mit *Chloranil* erwärmt, charakterist. Färbungen geben. Die weitere Unters. hat gezeigt, daß es sich hier um eine sehr allgemeine u. wertvolle Rk. handelt, welche die 3 Aminarten zu unterscheiden gestattet. Chloranil gibt mit den primären Aminen eine rote, mit den sekundären Aminen eine violette u. mit den tertiären Aminen eine smaragdgrüne Färbung. Das gilt nicht nur für die einfachen aliphat. Amine, sondern auch für komplizierte Amine, z. B. Aminomethyldioxane, Aminomethylcumarane, Phenoxyalkylamine u. Phenylalkylamine. Einige Ausnahmen wurden beobachtet: Dimethylaminomethylcumaran gibt keine Färbung; Ephedrin, ein sekundäres Amin, gibt dieselbe grüne Färbung wie N-Methylephedrin. — Die FRÖHDEsche Rk. ist positiv nicht nur mit Aminen vom Typus $XO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_n \cdot NR_2$ (X = H oder R), sondern auch mit solchen vom Typus $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_n \cdot NR_2$. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 623—25. April 1935. Paris, Inst. PASTEUR.) LINDENBAUM.

John Herbert Bushill, Leslie Herbert Lampitt und **Leslie Charles Baker**, *Die Bestimmung von Cystin. Verwendung des Zeißschen Photometers.* Es wird eine weitere Verbesserung der von LUGG (C. **1934**. I. 736) modifizierten colorimetr. Best.-Methode von SULLIVAN (Publ. Health Rep. **41** [1926]. 1030) beschrieben. Das Zusammengeben der Lsgg. wird unter N_2 ausgeführt. Die beste Proportionalität zwischen dem Extinktionskoeff. u. dem *Cystin*geh. ergab sich bei Verwendung von Filter Nr. 53 (Wellenlänge 530 mμ). In gut gepufferten Lsgg. von Caseinhydrolysaten liegt der Fehler bei ±8%, während reine *Cystein*lsgg. mit einer Genauigkeit von ±4% bestimmt werden können. (Biochemical J. **28**. 1293—1304. 1934. London, J. Lyons and Co., Ltd.) BERSIN.

L. J. Curtman und **S. M. Edmonds**, *Trennung und Nachweis von Cyaniden.* 0,2 g Substanz werden in einen 100-ccm-Erlenmeyerkolben, der mit 2 Reagensröhren in Verb. steht, eingewogen. Das eine Rohr enthält 6 ccm 3-mol. HCl u. das zweite 10 ccm 6-mol. NaOH. Man treibt die HCl durch einen Luftstrom in den Kolben u. leitet den Strom langsam 30 Minuten lang durch die Lsg. In der NaOH wird CN′ mit der Berlinerblaurk. nachgewiesen. Empfindlichkeit 0,2 mg. $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, CNS′, CO_2'', SO_3'', S_2O_3'' u. S′ stören nicht. (Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 121—22. 15/3. 1935. New York, College of the City.) ECKSTEIN.

Lydia Monti und **Valeria Cirelli**, *Über die Thalleiochinreaktion.* Vff. untersuchen, ob die *Thalleiochinrk.* über die Konst. von *Chinolinderivv.* Aufschluß geben kann. Es werden Verss. mit Oxychinolinen, ihren Äthern u. mit substituierten Oxychinolinen gemacht, wobei sich ergibt, daß *5-Oxy-, 6-Oxychinolin*, ihre *Alkyläther* mit Ausnahme der *Oxymethylenäther* die charakterist. Rk. geben. Von ihren Derivv. geben sie die-

jenigen, die die 5- oder 6-Stellung frei oder mit durch Chlor leicht abspaltbaren Substituenten besetzt enthalten. *7-Oxychinolin* gibt die Rk. nicht. *8-Oxychinolin* gibt in verd. Lsg. mit einer konz. Lsg. von Ca-Hypochlorit u. dann mit Ammoniak eine braungrüne Färbung, die in Chlf. übergeht u. bei Zusatz von H_2SO_4 rubinrot wird. Alle Oxychinoline, die die OH-Gruppe im Pyridinkern haben, geben die Rk. nicht. (Gazz. chim. ital. **64**. 947—54. Dez. 1934. Rom, Univ.) FIEDLER.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

Osmo Turpeinen, *Die quantitative Bestimmung von Fetten in Mikroorganismen.* (Vorl. Mitt.) Vf. stellt an *Geotrichoides spec. Langeron et Talice* vergleichende Fettbestst. nach verschiedenen Methoden an, entweder direkt oder nach einer Vorbehandlung des Materials mit Säure oder Alkali. Als bestes Extraktionsmittel gibt Vf. PAc. an. An Hand verschiedener Tabellen wird gezeigt, daß einfaches Extrahieren für quantitative Bestst. nicht verwendbar ist. Der Grad der Extraktion scheint von der Feinheit des Materials abzuhängen. Auch durch Alkalibehandlung nach KUMAGAWA-SUTO (C. **1908**. I. 1494) wurden keine quantitativen Ergebnisse erhalten. Die besten Ergebnisse erhält Vf. bei einer 20 Min. langen Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials mit 5-n. HCl auf dem Wasserbad, wobei aber bereits partielle Hydrolyse der Fette eintritt. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **8**. B. 17—18. 25/4. 1935.) BRED.

Loránt Jendrassik und **András Bokrétás**, *Einfache gravimetrische Bestimmung des Cholesterins an der Torsionswaage.* (Magyar orvosi Archivum **36**. 17—23. 1935. Pécs, Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch. u. engl.] — C. **1935**. I. 936.) SAILER.

F. A. L. Mathewson, *Die kleinste wirksame Dosis von Histamin bei der Diagnose der Achlorhydrie.* Zum sicheren Nachweis der Achlorhydrie sollten nicht geringere Dosen von Histaminbase als 0,5 mg angewandt werden, da das Arbeiten mit den empfohlenen geringeren Mengen zu Fehlschlüssen führen kann. (Canad. med. Ass. J. **32**. 59—64. Jan. 1935. Winnipeg, Univ. of Manitoba, Dep. of Intern. Med. and General Hospital.) H. WOLFF.

John C. Whitehorn, *Eine chemische Methode zur Adrenalinbestimmung im Blut.* Das durch Enteiweißen mit Trichloressigsäure gewonnene Blutfiltrat wird durch eine Kieselsäureschicht gesaugt, die das Adrenalin festhält, andere reduzierende Substanzen aber durchläßt. Aus dem Absorbat wird das Adrenalin durch 5%ig. Schwefelsäure extrahiert u. colorimetr. mit Arsenmolybdänsäure in Ggw. von SO_2 bestimmt. Die Methode wird genau beschrieben; sie ist brauchbar, wenn der Adrenalingeh. im Blut die Konz. 1 : 50 Millionen übersteigt. (J. biol. Chemistry **108**. 633—43. März 1935. Waverley, Mc Lean Hosp., Biochem. Lab.) WADEHN.

M. Wagenaar, *Methode, um undeutliche oder unsichtbare Fingerabdrucke sichtbar zu machen.* Beim Bepinseln eines unsichtbaren Blutabdruckes einer Fingerspitze oder der Hand, gleichgültig auf welchem Untergrund (auch menschliche Haut) mit einer alkoh. (!) Benzidinlsg. (Benzidin 100 mg, A. 40 ccm, 3%ig. H_2O_2-Lsg. 3 ccm) erscheint plötzlich die Papillarzeichnung in ihrer ganzen Feinheit u. zeichnet sich braunschwarz auf dem Untergrund ab. Oft sind sogar die für den Menschen in hohem Grade charakterist. Schweißporen noch sichtbar. Um ein möglichst intensives Bild zu erhalten, wird nach Bearbeitung nochmals mit 3%ig. H_2O_2-Lsg. übergepinselt. Das Alter der Blutspur ist prakt. ohne Bedeutung. Andere Körperfll., wie Speichel, Magensaft, Schweiß, liefern die Rk. nicht. Nach Abheben der braunen Farbklümpchen mit einem scharfen Messer gelingt die Krystallrk. auf Blut darin. Zur photograph. Festlegung wird das Bild mit einem Glasplättchen vorher flach gedrückt. (Pharmac. Weekbl. **72**. 463—70. 27/4. 1935. Rotterdam.) GROSZFELD.

J. Bancelin, Analyse chimique et essais des alliages industriels. Paris: Centre de Documentation universaire 1935. (98 S.) 20 fr.

Antonino Sconzo, Principi teorici e consigli pratici d'analisi chimica qualitativa inorganica. Sulmona: Angeletti 1935. (XIII, 276 S.) 8°.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Austin S. Brunjes und **Clifford C. Furnas**, *Daten über das Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit für wirtschaftlich wichtige Systeme organischer Lösungsmittel. Binäre Systeme*

n-Butanol-n-Butylacetat und n-Butanol-Aceton. Für obige Systeme wurden nach der Methode von OTHMER (C. **1929**. I. 2446) die Dampfgleichgewichtskurven bei 1 at bestimmt. Das System n-Butanol-n-Butylacetat bildet ein azeotropes Siedegemisch bei 116,5° mit 72,9 Mol-% n-Butanol. Der alte Wert von LECAT (L'Azéotropisme, Brüssel 1918) ist zu korrigieren. n-Butanol-Aceton bilden kein azeotropes Gemisch. (Ind. Engng. Chem. **27**. 396—400. April 1935. New Haven, Conn. Yale University.) J. SCHMIDT.

A. Gillet, *Zwei industrielle Anwendungen kolloidchemischer Kenntnisse und Untersuchungsmethoden.* Vf. beschreibt zwei techn. Verff. zur Befreiung von Zuckerrohsäften u. Kohlewaschwässern von kolloiden Trübungen (Eiweißstoffe bzw. Ton) mit Hilfe eines anderen entgegengesetzt geladenen Kolloids. Das erste Verf. fällt die Koll. aus der $Ca(OH)_2$-haltigen Lsg. durch Einbringen von fl. SO_2; die kolloiden Säuren werden dadurch intermediär in Freiheit gesetzt u. flocken zusammen mit den kolloiden Basen aus. Das zweite Verf. beruht auf dem Umsatz des kolloiden Tons mit alkal. Stärkesuspension. Vf. gibt ausführliche Erläuterungen über den mutmaßlichen Mechanismus dieser Rkk. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] **11**. (78.) 118—23. März 1935. Lüttich, Univ.) LECKE.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Adrianus Johannes van Peski**, Bussum, und **Wilhelm C. B. Smithuysen**, Amsterdam, Holland, *Trennen von Flüssigkeitsgemischen.* Eine aus mehreren Komponenten bestehende wss. organ. Mischung wird in Ggw. eines Hilfsstoffes einer azeotrop. Dest. u. das dann durch Kondensation erhaltene azeotrop. Gemisch einer Extraktion unterworfen, wobei die wss. Bestandteile von den anderen Komponenten des azeotrop. Gemisches vollständig getrennt werden. (**Can. P. 344 606** vom 22/11. 1932, ausg. 11/9. 1934.) E. WOLFF.

Vacuum Process Mineral Extracting Co., übert. von: **Arthur J. Elian**, Mexico City, Mexico, *Klärverfahren.* Zwecks Klärung von Aufschlämmungen mittels koagulierend oder agglomerierend wirkender Fällmittel setzt man letztere der Fl. zu, während sie durch Anwendung von Vakuum u. Bewegung entgast wird. Es bilden sich luft- bzw. gasfreie Ndd., die sich rasch absetzen. (**Can. P. 345 435** vom 11/9. 1933, ausg. 16/10. 1934.) MAAS.

Gute Hoffnungshütte Oberhausen A.-G., Oberhausen, Rheinland, *Schlammentwässerung.* Zwecks Erleichterung der Entwässerung verhältnismäßig wasserarmer Aufschlämmungen von staubfreien bis kolloidalen Bruchstücken fester Stoffe mittels Schleudern, Nutschen, Trommel-Blatt- u. Tauchfiltern versetzt man sie vorher unter gründlicher Mischung mit Fällmitteln, wie $Ca(OH)_2$, Stärke, Öl- oder Harzemulsionen od. dgl. u. läßt sie gegebenenfalls anschließend noch während kürzerer Zeit lagern. (**E. P. 425 976** vom 23/6. 1933, ausg. 25/4. 1935.) MAAS.

Dicalite Co., Los Angeles, übert. von: **Mc Kinley Stockton**, Redondo Beach, Calif., V. St. A., *Behandlung von Kieselgur.* Zu *Filterzwecken* bestimmte Diatomeenerde wird zur vollkommenen Entwässerung zunächst auf etwa 150—200° erhitzt, wobei sie gleichzeitig mit einer Lsg. von Na-Silicat 50° Bé gemischt wird. Die Menge des Silicats wird so berechnet, daß das Endprod. ein Verhältnis von 1 Na_2O zu 1,9 SiO_2 aufweist. Das trockene Prod. wird dann gepulvert. (**A. P. 1 970 204** vom 11/8. 1933, ausg. 14/8. 1934.) SCHINDLER.

Foster Wheeler Corp., New York, N. Y., übert. von: **Dion K. Dean**, Rahway, N. J., V. St. A., *Reinigen von Gasen und Dämpfen.* Die Gase oder Dämpfe oder deren Gemische werden mit pulverförmigen, festen Stoffen zur Durchführung adsorptiver, chem., physikal. oder katalyt. Prozesse durch Erzeugung von Wirbeln mit Hilfe von Injektoren innig gemischt u. durch ein geeignetes Filter wieder voneinander getrennt. Für die Reinigung von Erdöldämpfen soll mit Säure behandelter Ton als Absorptionsmittel verwendet werden. (**A. P. 1 957 251** vom 1/11. 1928, ausg. 1/5. 1934.) E. WOLFF.

Rudolf Lessing, London, *Reinigung von Rauchgasen.* Das Gas wird zur Entfernung von SO_2 mit einer wss. Suspension von $CaCO_3$ gewaschen, die einen Geh. an $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ von wenigstens 2—5% in fester Form enthält. Dadurch soll die Bldg. übersätt. $CaSO_4$-Lsgg. u. das Absetzen von $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Krystallen an den Wänden des Wäschers verhindert werden. (**E. P. 420 539** vom 14/6. 1933, ausg. 3/1. 1935.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Annemarie Beuther** und **Ernst Hackhofer**, Krefeld), *Abtrennung von Kohlensäure aus Gasen*, dad. gek., daß man CO_2-haltige Gase bei erhöhter Temp., insbesondere bei Tempp. zwischen

50 u. 100° unter Druck mit der Lsg. eines Alkalimonochromats behandelt u. die dabei absorbierte CO_2 sodann durch Druckentlastung der Lsg. entzieht. Z. B. nimmt 1 cbm einer auf 60—80° erhitzten gesätt. Na_2CrO_4-Lsg. bei 5 at CO_2-Partialdruck in 1 Stde. 70 kg CO_2 auf, die bei Druckentlastung bei der gleichen Temp. prakt. vollständig in hohem Reinheitsgrad wieder abgegeben werden. (**D. R. P. 611 781** Kl. 12i vom 13/4. 1932, ausg. 9/4. 1935.) HOLZAMER.

Maiuri Refrigeration Patents Ltd. und **Guido Maiuri**, London, England, *Feste Kohlensäure.* Das unter äußerer Kühlung durch ein anderes Kühlmittel verfestigte fl. CO_2, welches unter einem geringen Druck steht, wird während der Verfestigung noch entspannt. Als Kühlmittel wird NH_3 verwendet. (**E. P. 424 864** vom 6/6. 1934, ausg. 28/3. 1935.) HOLZAMER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Paul Scholl**), Berlin-Siemensstadt, Deutschland, *Kälteerzeugung.* Verf. zur Kälteerzeugung unter Verwendung einer Kompressionskältemaschine mit intermittierend betriebenem Kompressor u. einem zur vorübergehenden Aufnahme von gasförmigem Arbeitsmittel während des Kompressionsstillstandes dienenden Absorptionsgefäß, dad. gek., daß das gasförmige Arbeitsmittel aus der Absorptionsfl. infolge der mit der Kompressortätigkeit u. dem Sinken der Verdampfertemp. verbundenen Druckabsenkung ausdampft u. die Absorptionslsg. durch die beim Prozeß der Kompressionskältemaschine selbst frei werdende Wärme allein oder in Verb. mit der Wärme der Umgebung beheizt wird. Vorr. 5 Unteransprüche. (**D. R. P. 530 406** Kl. 17a vom 23/12. 1928, ausg. 1/11. 1933.) E. WOLFF.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Paul Scholl**), Berlin-Siemensstadt, Deutschland, *Absorptionsmittel für Kälteerzeugungseinrichtungen*, bestehend aus einer Kompressionskältemaschine mit intermittierend betriebenem Kompressor u. einem zur vorübergehenden Aufnahme von gasförmigen Arbeitsmitteln während des Kompressorstillstandes dienenden Absorptionsgefäß nach Patent 530406, bei welchem der Kompressor u. gegebenenfalls auch dessen Antriebsmotor in der Absorptionsfl. angeordnet ist, dad. gek., daß als Absorptionsmittel ein Stoff Verwendung findet, der zugleich als Schmiermittel geeignet ist. Verwendung von *Paraffinöl* bzw. eines Gemisches von Paraffinöl mit *Tetrachloräthan.* (**D. R. P. 569 781** Kl. 12a vom 15/2. 1930, ausg. 14/12. 1933. **Zus. zu D. R. P. 530 406; vorst. Ref..**) E. WOLFF.

Stratmann & Werner, Leipzig, Deutschland, *Flüssigkeit mit tiefliegendem Gefrierpunkt zur Übertragung von Wärme und Kälte*, bestehend aus einfachen oder zusammengesetzten Salzlsgg., die einen Zusatz von Dithionaten, d. h. Salze der Dithionsäure ($H_2S_2O_6$), insbesondere Natriumdithionat ($Na_2S_2O_6$) enthalten. (**D. R. P. 611 607** Kl. 12a vom 10/2. 1932, ausg. 3/4. 1935.) E. WOLFF.

Wilhelm Klapproth, Niederingelheim a. Rh., *Gefrierschutzmittel.* Dieses besteht aus den neutralen bzw. nahezu neutralen wss. Lsgg. der Alkalisalze der Phosphorsäuren in höheren Konzz. Gegebenenfalls werden borsaure Alkalisalze oder bekannte Korrosionsschutzmittel zugesetzt. (**D. R. P. 611 991** Kl. 12a vom 17/9. 1931, ausg. 12/4. 1935.) E. WOLFF.

Oliver P. Greenstreet, Owensville, Mo., V. St. A., *Gefrierschutzmittel* für Autokühler, bestehend aus Schwerbenzin, Mirbanöl, sulfoniertem Bitumen als Emulgator u. einer Mischung von Leinsamen u. ZnO. (**Can. P. 342 362** vom 14/9. 1933, ausg. 19/6. 1934.) E. WOLFF.

Thorpe's Dictionary of applied chemistry: Supplement. By **J. F. Thorpe** and **M. A. Whiteley.** Vol. 2. London: Longmans 1935. (747 S.) 8°. 60 s.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

—, *Holzstaubexplosionen, ihre Ursachen und ihre Verhütung.* Schutz gegen Holzstaubexplosionen durch Absaugung des Staubes an der Entstehungsstelle. Offenes Licht u. Rauchen sind unbedingt zu vermeiden. Zur Bekämpfung von Staubbränden dürfen nur Trocken- oder Schaumlöscher benutzt werden. (Holztechn. **15.** 102—03. 20/3. 1935.) SCHEIFELE.

G. E. Landt und **E. O. Hausmann**, *Die Entflammbarkeit von Konstruktionsmaterialien.* Es wird ein Verf. zur Feststellung der Entflammbarkeit brennbarer Stoffe entwickelt, das im wesentlichen darauf beruht, daß ein elektr. geheizter Draht unter genau festgelegten Bedingungen als Zündquelle benutzt wird. An verschiedenen Materialien, wie *Vulkanfiber, Preßpappe, kunstharzverbundenen Papieren u. Geweben,*

Hartgummi, Asbest enthaltenden Prodd. sowie an *Hölzern* wird in tabellar. Form der Einfluß der spezif. Wärme, der spezif. Wärmeleitfähigkeit u. der Existenz mkr. Kanäle auf die Flammenentw. an der Oberfläche dieser Stoffe aufgezeigt. (Ind. Engng. Chem. **27**. 288—91. März 1935. Newark, U. S. A., Continental-Diamond Fibre Comp.) W. Wo.

H. Wachter, *Von der Davyschen Sicherheitslampe zum Wolfschen Schlagwetteranzeiger 724.* Beschreibung des von der WOLF-LAMPEN-GESELLSCHAFT entwickelten Schlagwettergerätes, das als vollwertige Indicationslampe ohne Einschränkung für Schlagwettergruben in der Tschechoslowakei zugelassen ist. Einzelheiten im Original. (Schlägel u. Eisen **33**. 81—83. 15/4. 1935. Prag.) PANGRITZ.

—, *Laboratoriumsfeuer. Methylenbromid als Feuerbekämpfungsmittel.* Methylenbromid eignet sich in gleich guter Weise wie CCl_4 zur Füllung von Feuerlöschern, hat dabei den Vorteil, daß es bei gleicher Füllungseinwaage 1,6-mal so viel Gas liefert wie CCl_4. (Chem. Age **32**. 377. 27/4. 1935.) GRIMME.

Gustave Paul Capart, Frankreich, *Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit von Luft oder Gasen durch Ionisation.* Der zum Ionisieren des Raumes der Funkenbildungsstellen (bei Herst. von Kautschuk, Celluloid, Filmen od. dgl.) bestimmte radioakt. Stoff wird durch einen oder mehrere elektr. Leiter unterstützt, die auf diese Weise der Entladungsstrom der genannten radioakt. M. werden. (**F. P. 764 783** vom 17/2. 1933, ausg. 28/5. 1934.) SCHLITT.

III. Elektrotechnik.

M. Popp, *Die Ursachen der Korrosionen an Heizkissendrähten.* Vf. untersuchte verschiedene *Asbest*sorten auf ihren Geh. an Chloriden. Aus diesen Unterss. geht hervor, daß das Chlor in verschiedener Form im Asbest vorhanden sein muß. Neben wasserlöslichem Chlor befindet sich auch solches, daß erst durch Säure in Lsg. zu bringen ist. Es ist anzunehmen, daß sich im Asbest sowohl Alkalichloride, als auch $MgCl_2$, aber auch wasserunl. Magnesiumoxychlorid vorfinden. Der gefährlichste dieser Bestandteile für die Metalldrähte ist das $MgCl_2$; es ist in wss. Lsg. stark dissoziiert u. gibt damit am leichtesten Gelegenheit zur Bldg. von HCl. Im Gegensatz zu ESCH u. SCHÜRMANN (C. **1934**. II. 2588) gelang es Vf. nicht, in den ihm zur Verfügung stehenden Abestproben Pyrit bzw. H_2SO_4 nachzuweisen. (Kautschuk **11**. 60—61. März 1935. Oldenburg i. O.) FRANKE.

Elektrisk Bureau A/S, Oslo, Norwegen, *Isolieren der Wärmeverteilungskörper von Heizdrähten elektrischer Kochplatten o. dgl.* durch Anbringen eines Überzuges aus glasartigem, geschm. Isolierstoff aus gesintertem Metalloxyd in den Heizdrahtrillen. Man verwendet gesinterte Oxyde von Ca, Al oder Mg. Als Ausgangsstoffe dienen die Metalle, die in geschmolzenem Zustand unter Zutritt einer ausreichenden Menge Luft oder O_2 versprüht werden u. in die Rillen gelangen. (**N. P. 55 028** vom 20/2. 1929, ausg. 25/3. 1935.) DREWS.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin, *Elektrisches Heizkabel.* Die Isolierung besteht aus kurzen Stücken, insbesondere aus Perlen anorgan. Materials, wie Glas, Porzellan, Steatit o. dgl. Die aneinander gereihten kurzen Stücke oder Perlen sind von einem Pb-Mantel überzogen. Hierauf folgt eine Zwischenlage aus einer imprägnierten Schicht Fasermaterials. Das Ganze ist von einem gefalzten Metallmantel umschlossen. (**Finn. P. 16 216** vom 9/6. 1933, ausg. 25/2. 1935. D. Prior. 10/6. 1932.) DREWS.

David Traill, Saltcoats, Schottland, und **Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Isoliermaterial* für Kabel u. dgl., bestehend aus einer plast. M., die außer einem in W. unl. bzw. unquellbaren *Celluloseäther*, sowie den gebräuchlichen Füll- u. Farbstoffen (Kunstharzen, insbesondere Glyptal u. Phenolformaldehyd) einen *Methylendiaralkyl-* bzw. *-diaryläther* enthält. — 100 (Gewichtsteile) Benzylcellulose werden mit 15 *Methylendibenzyläther* u. Farbstoffen bei 130—140° gewalzt; gegebenenfalls können auch Lösungsmm. mit verwendet werden. (**E. P. 399 868** vom 14/4. 1932, ausg. 9/11. 1933.) SALZMANN.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Barthelt** und **Werner Kaufmann**, Berlin-Siemensstadt), *Schaltkammer aus Faserstoffisoliermaterial für elektrische Flüssigkeitsschalter*, insbesondere für Expansionsschalter, dad. gek., daß das Gehäuse der Kammer aus nahezu feuchtigkeitsunempfindlichem Faserstoff u. die mit dem Lichtbogen in Berührung kommenden Kammerteile aus

saugfähigem Faserstoff bestehen. Als saugfähiger Faserstoff dienen z. B. Fiber (Vulkanfiber) u. mit Schellack, nicht mit Kunstharz, gebackener Faserstoff (Hartpapier oder Hartleinen). Die bei den Expansionsschaltern verwendeten Fll., z. B. wss. Lsgg., können die Schaltkammer nicht zum Quellen u. Verziehen bringen u. machen die mit dem Lichtbogen in Berührung kommenden Teile infolge deren Saugfähigkeit gegen den Lichtbogen widerstandsfähig. (**Oe. P. 140 967** vom 17/8. 1933, ausg. 11/3. 1935. D. Priorr. 24/8. 1932 u. 30/3. 1933.) H. WESTPHAL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Swinne** und **Carl A. Hartmann**, Berlin-Siemensstadt), *Herstellung eines niederohmigen elektrischen Leiterstückes*, das aus einem leitenden, durch Ausscheidung aus der Gasphase einer seiner Verbb. gewonnenen Überzug auf isolierende Träger besteht, beispielsweise eines elektr. Widerstandes, Kontaktstückes, Stromabnehmers od. dgl., dad. gek., daß ein derart poröser Träger verwendet wird u. die zu zersetzende Menge der gasförmigen Verb. des Überzugsstoffes gegenüber dem Rauminhalt des luftleeren oder mit einem neutralen Gas gefüllten Zers.-Gefäßes so gering gewählt ist, daß der Träger nicht nur an seiner äußeren Oberfläche, sondern auch an der Oberfläche seiner inneren Poren von einem elektr. leitenden Überzug bedeckt wird. Die Zers. der gasförmigen bzw. durch Erhitzen vergasten, an sich fl. Verb. des Überzugsstoffes erfolgt therm. Als Ausgangsstoffe dienen außer KW-stoffen die Hydride von Si, Sn, As, Se, B u. anderen Elementen, welche im period. System zwei, drei oder vier Stellen vor den Edelgasen stehen, sowie Carbonyle von Fe, Ni u. dgl. Vorzugsweise wird ein Überzugsstoff gewählt, dessen therm. Ausdehnung ungefähr gleich der des Trägermaterials ist. (**D. R. P. 612 099** Kl. 21 c vom 27/10. 1927, ausg. 13/4. 1935.) WESTPHAL.

Globar Corp., übert. von: **Ernst Hediger**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung elektrischer Widerstände aus SiC.* Eine hauptsächlich aus körnigem SiC bestehende M., der eine kleine Menge besser leitenden Materials beigemengt sein kann, wird zuerst geformt u. dann durch einen sie durchfließenden elektr. Strom bis zu einer Temp. erhitzt, bei der Rekrystallisation eintritt. (**Can. P. 338 018** vom 30/9. 1932, ausg. 19/12. 1933.) H. WESTPHAL.

W. Luthy, Binningen, Schweiz, *Hochohmwiderstand* in Form eines Gewebes, bei dem ein Widerstandsdraht als Schußfaden u. ein Faden aus Seide, Glas, Gummi oder Harz als Kettenfaden verwebt sind. (**Belg. P. 376 893** vom 28/1. 1931, Auszug veröff. 21/9. 1931. Schwz. Prior. 31/1. 1930.) H. WESTPHAL.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrische Glühlampe*, deren Glühkörper die Form eines Doppel- oder Mehrdoppelgewindes hat, gek. durch die Kombination einer in den Stromzuführungsdrähten angebrachten Schmelzsicherung u. eines Sockels, dessen Innenwandung zum wenigsten auf dem nicht mit Kittmaterial bedeckten Teil eine Lage eines isolierenden Stoffes, wie Lack oder Farbe, aufweist. — Dieser isolierende Stoff kann aus Bakelitlack, Wasserglas o. dgl. bestehen. Eine besonders geeignete Lackart wird z. B. erhalten aus 16 l A.; 6,5 kg Kresol; 3,8 kg Harz u. 13,3 kg Schellacklsg., 100 g Pb-Chromat u. 75 ccm Amylacetat. — Ein mit einem solchen Lack bestrichenes Messingrohr kann deformiert werden, ohne daß der Lack sich löst. — Hierzu vgl. Dän. P. 49 533; C. **1935**. I. 1907. (**Dän. P. 50 079** vom 5/9. 1933, ausg. 1/4. 1935. D. Prior. 10/10. 1932.) DREWS.

Egyesült Izzólámpa és Villamossági R. T., Ujpest, *Entladungsröhre.* Die in den Entladungsröhren vorhandenen Gase werden mittels *Ba*, das durch Erhitzen von BaF_2 mit *Al* oder *Mg* erhalten wird, gebunden. (**Ung. P. 109 667** vom 6/12. 1932, ausg. 16/4. 1934.) KÖNIG.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **S. Ruppel**), *Überspannungsableiter bei gasgefüllten Entladungsröhren.* Zwischen den Elektroden befinden sich Isolierkörper in Form von Körnern oder Scheiben aus Ton oder Silicatstein. Ferner eignen sich Körper aus einem hart gebrannten Gemisch von Oxyden der Erdmetalle, z. B. Magnesia, Porzellanerde. Außerdem kommen die Oxyde des Y u. Th in Frage. **Schwed. P. 82 779** vom 30/12. 1930, ausg. 5/3. 1935.) DREWS.

Ward & Goldstone Ltd. und **Victor George van Colle**, Pendleton, England, *Magnetischer Stoff für Hochfrequenzspulen.* Fe als Emulsion oder in kolloidaler Form oder eine Mischung verwandter Metalle, die auf chem., physikal. oder elektr. Wege in feinstverteilte Form gebracht sind, werden auf einen Film aus Celluloseacetat aufgebracht, z. B. gespritzt. Das Metall kann dem Film auch während seiner Herst., wenn er noch zähfl. ist, einverleibt werden. Der Film wird in Kernform gewickelt. (**E. P. 416 583** vom 13/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) ROEDER.

Heraeus Vacuumschmelze Akt.-Ges., Deutschland, *Erzielung eines geringen Anstieges der Permeabilität magnetischer Legierungen* im Bereiche schwacher magnet. Felder. Die Legierungen werden auf geringe Stärken, vorwiegend unter 0,03 mm, ausgewalzt oder gezogen u. gegebenenfalls zur Erhöhung der Anfangspermeabilität einer Schlußwärmebehandlung unterzogen. Insbesondere wird das Verf. auf magnet. Legierungen angewandt, die an sich bereits einen geringen Anstieg der Permeabilität im Bereiche schwacher Felder aufweisen. Das Verf. kann vereinigt werden mit einem unvollkommenen Ausglühen oder Zwischenglühen nach vorangegangener Kaltverarbeitung. — Die erreichte Konstanz der Permeabilität ist wesentlich für Zwecke der elektr. Nachrichtenübertragung, z. B. für Kerne von Pupinspulen u. für die Bespinnung von Krarupkabeln. (**F. P. 765 057** vom 6/12. 1933, ausg. 1/6. 1934. D. Prior. 6/12. 1932.) HABBEL.

Carl Zeiss, Jena, *Piezoelektrischer Oscillator oder Resonator.* Teilref. nach A. P. 1957299; C. **1935**. I. 1750. Darüber hinaus wird die elektr. Schaltung angegeben. (**Oe. P. 140 657** vom 31/3. 1932, ausg. 25/2. 1935. D. Priorr. 1/4. u. 1/9. 1931.) ROED.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke, Akt.-Ges. Tekade, Nürnberg, *Verwendung von Zinkblende.* Natürliche Zinkblendekrystalle, die zwischen parallelen Elektroden angebracht sind, dienen zur Steuerung des Lichtstromes einer konstanten Lichtquelle für Fernsehanlagen. (**Dän. P. 50 033** vom 5/2. 1934, ausg. 18/3. 1935. D. Prior. 22/2. 1933.) DREWS.

T. J. Fielding, Photo-electric and selenium cells: their operation, construction and uses. London: Chapman & H. 1935. (146 S.) 8°. 6 s.

IV. Wasser. Abwasser.

John R. Baylis, *Studium von Filtermaterialien für Schnellsandfilter.* V. Teil. *Die Berührungsfläche zwischen Kies und Sand.* (IV. vgl. C. **1935**. I. 3825.) Das Spülwasser tritt aus der Kiesschicht nicht mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, sondern an einzelnen Stellen mit mehrfach erhöhter Geschwindigkeit als Strahl aus, wodurch eine Verlagerung der oberen Kiesschichten u. ungleichmäßige Spülung des Sandes hervorgerufen wird. (Water Works Sewerage **82**. 89—93. März 1935. Chikago, Ill.) MANZ.

Charles Gilman Hyde, *Aufgaben der Abwasserreinigung und deren Entwicklung.* Überblick. (Sewage Works J. **7**. 222—32. März 1935. Berkeley, Calif., Univ.) MANZ.

G. P. Edwards, *Übersicht über die Theorie des Belebtschlammes.* Verss., die vermutlich dreistufige Wrkgs.-Weise des Belebtschlammes nach Klärung, Reaktivierung u. Nitrifizierung zu trennen, haben hinsichtlich Luftbedarf, Größe der Absetzbecken usw. keine prakt. Ergebnisse gezeitigt. (Sewage Works J. **7**. 17—22. Jan. 1935. Boston, Massachusetts, Dept. of Publ. Health.) MANZ.

R. F. Goudey und **S. M. Bennett**, *Ein neues Verfahren der Eindickung von aktiviertem Schlamm.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. II. 2172 ref. Arbeit. (Water Works Sewerage. Reference and Data Book **4**. 47. Febr. 1935. Los Angeles.) MANZ.

Jacob E. Schmidt und **John C. Krantz jr.**, *Einfluß von Caesiumionen auf den Sauerstoffbedarf von Abwasser.* Ggw. von 0,001 Mol Caesiumchlorid verzögerte Sauerstoffzehrung. (Ind. Engng. Chem. **27**. 171. Febr. 1935. Baltimore, Md. State Dept. of Health.) MANZ.

Lewis V. Carpenter und **H. W. Speiden**, *Bemerkungen über Klärung.* Es werden zwei Formeln für die Best. des Wirkungswertes von Absetzbecken u. die Übereinstimmung mit Vers.-Ergebnissen diskutiert. (Sewage Works J. **7**. 200—13. März 1935. Morgantown, West Virginia, Univ.) MANZ.

Mieder und **Viehl**, *Abscheidung und Verwertung der Rückstände aus städtischem Abwasser.* Es ist gesonderte Gewinnung des Rechen- u. des Sandfanggutes anzustreben; der in Absetzräumen mit maschineller Ausräumung erhaltene Klärschlamm kann ausgefault oder nach dem Biohumverf. durch Mischung mit Torf als Dünger verwertet werden. (Gesundheitsing. **58**. 195—96. 6/4. 1935. Leipzig.) MANZ.

A. Heilmann, *Die Verwertung von öl- und fetthaltigen Abwässern.* Erörterung von einheitlichen Maßnahmen zur Förderung von Mineralöl- u. Fettabscheidern u. zur Wiederverwertung des Abscheidergutes. (Gesundheitsing. **58**. 193—94. 6/4. 1935. Berlin.) MANZ.

H. Winkelmann, *Die Abscheidung von Benzin, Benzol usw. aus Abwässern mittels hochaktiver Kohle.* Mit 280 kg Spezialaktivkohle in 140 cm Schütthöhe wurden je Beschickung aus 80 cbm Rückstandswasser mit einem Bzl.-Geh. von 1,2 kg je cbm 100 kg eines zu 95% bis zu 100° sd. Bzl. zurückgewonnen. (Apparatebau **47**. 69—70. 29/3. 1935. Ratibor.) MANZ.

R. van der Leeden, *Die Abfallverwertung bei den Gerberei- und Schlachthausabwässern.* Die Wiedergewinnung von Schwefel ist in keinem Falle, die Wiedergewinnung von Chromsalzen nur in Einzelfällen wirtschaftlich; der aus Gerbereien anfallende Schlamm soll der Milzbrandgefahr wegen entwässert u. verbrannt, das Abwasser verrieselt werden. In Schlachthallen ist die Vakuumbehandlung des Blutes zweckmäßig. (Gesundheitsing. **58**. 194. 6/4. 1935. Neumünster, Holst.) MANZ.

M. De Montmollin, *Das Problem der Beseitigung der Abwässer aus Autogaragen vom chemischen Gesichtspunkte aus.* Die Abwässer enthalten neben Schmieröl Bzn. u. andere flüchtige KW-stoffe, die Explosionen, Brände u. Betäubungen der Arbeiter in der Kanalisation, sowie Fischereischäden bewirken können. Die Beseitigung der störenden Stoffe hat in der Anbringung von Abtrennvorr. eine wirksame Lsg. gefunden. Die Frage der Rentabilität der Regenerierung dieser Rückstände durch die chem. Industrie bedarf aber noch der Lsg. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **26**. 29—32. 1935. Neuchatel, Univ.) GROSZFELD.

Charles Howell (Mitinhaber **Mabel Ervin Davis**), Bedford, Ind., V. St. A., *Wasserklärung.* Man setzt dem in einem engen Rohr strömenden W. das Klärmittel in solcher Entfernung von dem geschlossenen u. mit einem Entlüftungs- u. einem Entschlammungsrohr versehenen Sammelbehälter zu, daß es noch ca. 1,5 Min. Fließzeit bis zum Eintritt in den Sammelbehälter benötigt; aus dem Sammelbehälter fließt das W. durch eine beliebig lange, mit horizontalen Rührwerken versehene, geschlossene Leitung in zwei mit Schlammabsetz- u. -abführvorr. versehene, aufeinanderfolgende Durchgangsbecken, in denen es 10 bzw. 20 Min. Verweilzeit erhält u. tritt dann in das Vorratsbecken ein. Man verbraucht weniger Klärmittel als nach anderen Verff. (**A. P. 1 995 852** vom 23/6. 1932, ausg. 26/3. 1933.) MAAS.

Carl Zapffe, Brainerd, Minn., V. St. A., *Enteisenen und Entmanganen von Wasser.* Man bringt das W. zunächst in Berührung mit MnO_2, setzt es darauf in dünnen Schichten der Luft aus, erhöht gegebenenfalls den Alkalinitätsgrad durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ o. dgl., leitet darauf über ein Koksbett u. schließlich durch ein Filter. (**A. P. 1 990 214** vom 5/3. 1931, ausg. 5/2. 1935.) MAAS.

Clark T. Henderson, Burlingame, Calif., V. St. A., *Wassersterilisierung.* Man verwendet Br_2-W., z. B. gesätt. Br_2-W. u. setzt dem zu behandelnden W. so viel Br_2-W. zu, daß alles Br_2 ohne Anwendung von Entbromungsmitteln verbraucht wird, d. h. nicht mehr als 5 (Teile) Br_2 auf 10^6 W. Das Br-W. kann man auch durch Verdampfen von fl. Br_2 u. Auffangen des Dampfes in W. herstellen. Durch Zufuhr gemessener Wärmemengen zum fl. Br_2 kann man bekannte Br_2-Mengen verdampfen u. dadurch Br_2 im Verhältnis zu dem zu behandelnden W. dosieren. $^1/_2$ (Teil) Br_2 auf 10^6 W. ist ebenso wirksam gegenüber B. coli, wie 2 (Teile) Cl_2 auf 10^6 W. (**A. P. 1 995 639** vom 17/8. 1932, ausg. 26/3. 1935.) MAAS.

Alexander Klein, Düsseldorf, *Wasservergütung* zwecks Entfernung der Gesamthärte erfolgt, indem man unter Vermeidung besonderer Klär- u. Rk.-Räume die einzelnen Härtebestandteile stufenweise getrennt nacheinander ausfällt u. die jeweils entstehenden Fällungsprodd. als Katalysatoren im anschließenden Fällungsvorgang ausnutzt. Man fällt z. B. in der Kälte mit $Ca(OH)_2$; in Ggw. des hierbei entstehenden fein verteilten $CaCO_3$ läßt man darauf $CaSO_4$ mit Na_2CO_3 reagieren, erhitzt zum Kp., um $MgCO_3$ zu fällen u. fügt Na_3PO_4 zu, zwecks Beseitigung der noch gelösten Härtebildner in Ggw. der bisher entstandenen Ndd. (Resthärte 0,1—0,2°). (**Oe. P. 141 296** vom 25/4. 1934, ausg. 10/4. 1935.) MAAS.

Soc. An. des Usines Chausson, Frankreich, *Kesselsteingegenmittel für Kühler von Verbrennungskraftmaschinen*, besteht aus Ameisensäure u. Digallussäure, z. B. im Mischungsverhältnis von 100 : 6 (Gewichtsteile). (**F. P. 776 235** vom 9/10. 1933, ausg. 21/1. 1935.) MAAS.

M. C. Schwartz, Dissolved oxygen in boiler feedwater. Baton Rouge, La.: State Univ. Press 1935. (46 S.) 8°. pap. —.50.

V. Anorganische Industrie.

C. Candea und **I. G. Murgulescu**, *Einwirkung von Methan von Sarmasel (Rumänien) auf Calciumchlorid.* Aus $CaCl_2$ u. H_2 kann HCl hergestellt werden; Vf. zeigt, daß H_2 vorteilhaft durch Methan (Erdgas) ersetzt werden kann. Durch Zugabe von SiO_2 u. Fe_2O_3 wird die sonst stark endotherme Rk. gemildert (—48,6 cal bzw. —5,75 cal für 1 Mol HCl), so daß eine gute Ausbeute an HCl erhalten wird. Bei Verwendung von H_2 verläuft die Rk. bei 1000° quantitativ; die Ausbeute beträgt bei 700° ca. 75%, bei Verwendung von Methan bei 900° ca. 90%, bei niederen Tempp. ca. 60%. (Chim. et Ind. **33** 800—02. April 1935. Timisoara [Rumänien], Inst. de Chimie de l'École Polytechnique.) REUSCH.

W. P. Kamsolkin und **A. W. Awdejewa**, *Die Verwendung von Titanmagnetit als Katalysator für die Ammoniaksynthese.* (Vgl. C. **1935**. I. 3456.) Der im drucklosen Vers. als sehr akt. befundene Kuswinsker Ti-Magnetit zeigt unter n. Bedingungen der NH_3-Synthese nur mangelhafte Aktivität. Verss., die Aktivität durch Schmelzen oder durch Zusatz von Aktivatoren zu verbessern, sind fehlgeschlagen. Die Aktivität des Ti-Magnetits beruht somit im wesentlichen auf seinem Krystallbau. Katalysatoren, die nach dem NITROGEN-Verf. aus Magnetiten vom Ural hergestellt sind, sind weniger akt. als die eigentlichen NITROGEN-Katalysatoren; ihre Red. verläuft unter Laboratoriumsbedingungen ziemlich langsam. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1934**. Nr. 10. 48—50.) R. K. MÜLLER.

J. Széki und **A. Romwalter**, *Die Gewinnung von Arsenverbindungen und Schwefel aus sulfarsensaueren Kupfererzen.* Trockene Dest., die ein Sublimat aus freiem S u. As-Sulfid liefert, ist als Vorbehandlung des Flotationskonzentrats vor der Verhüttung wirtschaftlicher als die Abröstung. Aus dem Sublimat kann das As-Sulfid (wahrscheinlich als As_2S_3) mittels Ammoniak gewonnen werden. Der dabei anfallende S ist so feinpulverig, daß er unmittelbar als Pflanzenschutzmittel verwendet werden kann. Die gel. Menge freien S ist bei Verwendung von NH_4OH am kleinsten. Die Lsg. von As_2S_5 ist jedoch in NH_4OH nicht langsamer als in Alkalilaugen. $As_2S_5 + 6\,NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_3AsO_3S + (NH_4)_3AsS_4 + 3\,H_2O$. Wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks kann beim Auslaugen der Soxhletapp. benutzt werden, auch genügen kleine Laugemengen. Zudem kann das Ammoniak zurückgewonnen werden. Je mehr Luftzutritt vermieden wird, desto weiter sinkt die Ammoniumpolysulfidbldg. u. desto mehr feinpulveriger S wird erhalten. Wenn in der abgezogenen Lauge das Ammoniak durch Löschkalk aus dem Thioarsenat abgeschieden u. weggekocht wird, so erhält man beim Eindampfen Calciumthioorthoarsenat. Ist genügend Kalk vorhanden, um alle entstehenden Schwefeloxyde in Calciumsulfat zu binden, so kann das $Ca_3AsO_3SAsS_4$ durch Rösten ohne As_2O_3-Verluste in $Ca_3(AsO_4)_2$ überführt werden. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ., Sopron **6**. 47—51. 1934. [Orig.: dtsch.]) GOLDBACH.

Edmund Fisch, Zürich, Schweiz, *Gewinnung von Ozon.* 2 ca. gleich lange Glasröhren sind an den Enden derart miteinander verschmolzen, daß zwischen den Röhren ein ringförmiger Raum gebildet wird. Das Innenrohr ist mit einem Edelgas oder mit Chlor gefüllt u. bildet die eine Elektrode, während das Außenrohr außen mit Metall belegt ist, das die andere Elektrode bildet. Durch den Ringraum, in dem die Entladung stattfindet, wird Luft oder O_2 geleitet. (**E. P. 424 691** vom 31/8. 1933, ausg. 28/3. 1935. Schwz. Prior. 29/7. 1933.) BRÄUNINGER.

Mathieson Alkali Works, New York City, N. Y., übert. von: **Lynn H. Dawsey**, New Orleans, La., V. St. A., *Wasserstoffperoxyd aus Wasserstoff und Sauerstoff.* H_2 u. O_2 im Verhältnis von 96—92 zu 4—8 Raumteilen werden unter Anwendung gekühlter Elektroden bei 15—70° stillen Entladungen eines Wechselstromes von 500 bis 3000 Perioden u. 3000—4000 Volt unterworfen. (**Can. P. 344 104** vom 22/5. 1933, ausg. 21/8. 1934.) BRÄUNINGER.

Buffalo Electro Chemical Co., Inc., übert. von: **Max E. Bretschger**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd.* Metallbehälter werden innen mit einem Überzug von halbfesten KW-stoffen, z. B. Paraffin, versehen, die von H_2O_2 nicht angegriffen werden u. auf H_2O_2 nicht zersetzend einwirken. **Can. P. 344 540** vom 11/2. 1933, ausg. 11/9. 1934.) BRÄUNINGER.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, übert. von: **Frederick Eric Lee**, **Robert Lepsoe** und **Francis Herbert Chapman**, Trail, British Columbia, Canada, *Schwefeldioxyd aus solches enthaltenden Gasen.* Als Ab-

sorptionsfl. dient $(NH_4)_2 \cdot SO_3$-Lsg. Aus einem Teil der erhaltenen $NH_4 \cdot HSO_3$-Lsg. wird durch Zusatz von H_2SO_4 SO_2 entbunden u. eine Lsg. von $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ gewonnen, aus welcher durch Einleiten von NH_3 $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ ausgefällt wird. Die verbleibende Mutterlauge dient nach Abtreibung eines Teiles des freien NH_3 zur Rückgewinnung von $(NH_4)_2 \cdot SO_3$-Lsg. Mittels des abgetriebenen NH_3 wird der andere Teil der $NH_4 \cdot HSO_3$-Lsg. in $(NH_4)_2 \cdot SO_3$-Lsg. zurückverwandelt. (**Can. P. 340 743** vom 28/3. 1933, ausg. 10/4. 1934.) Bräuninger.

General Chemical Co., New York City, N. Y., übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, N. J., V. St. A., *Schwefeltrioxyd.* SO_2 enthaltende Gase werden oberhalb der optimalen Temp. über Kontaktmassen geleitet, die im Wärmeaustausch mit einem W.-Dampferzeuger angeordnet sind. Die Oxydation wird in einer 2. Stufe beendet unter Ausnutzung der Rk.-Wärme zur Überhitzung des in der 1. Stufe erzeugten Dampfes. (**Can. P. 342 110** vom 4/6. 1931, ausg. 5/6. 1934. A. Prior. 24/6. 1930.) Bräuninger.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, 's-Gravenhage (Erfinder: **Johan Ferdinand Maurits Caudri**, Amsterdam, Holland), *Zerstören von organischen Stoffen in Abfallschwefelsäure.* Die Säure wird bei Siedetemp. (etwa 300°) mit einem Oxydationsmittel (gasförmig oder fl.) in Ggw. von Se oder Te bzw. deren Verbb., wie SeO_2 oder TeO_2, behandelt. (**Holl. P. 34 762** vom 14/6. 1932, ausg. 15/2. 1935.) Holzamer.

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., *Gewinnung von Selen.* Se u. Edelmetalle enthaltende Erze werden geröstet u. mit H_2SO_4 zur Auflsg. des Cu behandelt. Der unl. Rückstand wird nun getrocknet, zerkleinert, mit einem Oxydationsmittel ($NaNO_3$) versetzt u. in geschmolzenes NaOH eingetragen (900—1200° F). Die Menge $NaNO_3$ wird so bemessen, daß nur Selenit entsteht (etwa 12% des Gewichts der M., auch die Menge NaOH ist etwa die gleiche). Die Rk.-Masse wird nun vorsichtig mit W. versetzt, u. zwar 27 cbm auf 453 kg. As, Se, S u. SiO_2, sowie Pb u. Te lösen sich in der alkal. Lsg., während die Edelmetalle u. ein Teil des Pb u. Te ungel. bleiben. Die Lsg. besteht z. B. aus 150 (g/Liter) NaOH, 25,7 Se^{IV}, 0,41 Se^{VI}, 23 SiO_2, 12,6 Pb, 0,75 As, 0,44 Te. Sie wird dann mit H_2SO_4 neutralisiert, wobei Pb u. Te ausfallen, dann nach Abtrennung derselben angesäuert u. mit SO_2 zur Abscheidung des Se behandelt. Das rote Se wird durch Kochen mit W. in schwarzes Se übergeführt. (**E. P. 425 648** vom 16/3. 1934, ausg. 18/4. 1935.) Holzamer.

Io-Dow Chemical Co., Inc., übert. von: **Charles W. Girvin**, Long Beach, Calif., V. St. A., *Wiedergewinnung von Jod.* AgJ wird in einem aliphat. Cl-KW-stoff verteilt u. mit Cl_2 behandelt bei Tempp. unterhalb des Kp. der Fl. Die z. B. in CCl_4 ausgeführte Rk. führt zu AgCl, das ausfällt u. von der J-haltigen Fl. abgetrennt wird. Das freie J wird dann an Alkali gebunden u. aus diesem wieder befreit. Beim Arbeiten mit einem Überschuß von Cl_2 entsteht auch JCl. (**A. P. 1 994 416** vom 5/4. 1934, ausg. 12/3. 1935.) Holzamer.

Canadian Industries Ltd., Montreal, übert. von: **George J. Harris**, Mc Masterville, und **J. Douglas Converse**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Ammonnitratherstellung.* Man mischt laufend HNO_3 u. überschüssiges NH_3, wobei durch die Rk.-Wärme W. verdampft, treibt aus der entstehenden Lsg. bei großer Oberflächenentw. mittels eines inerten Gases NH_3 u. überschüssiges W. aus u. verwendet die Abgase zum Vorwärmen von HNO_3 u. NH_3. Das Verf. ist auf beliebige exotherm verlaufende Salzbldgg. aus flüchtigen Komponenten anwendbar. Vorr. (Zeichnung.) (**Can. P. 343 741** vom 10/9. 1932, ausg. 7/8. 1934.) Maas.

Victor Chemical Works, Chicago, Ill., V. St. A., *Phosphor.* Das Ausgangsmaterial wird in einem Schachtofen in dichter, fester Form derart erhitzt, daß die Beschickung in bestimmten Zeiträumen bei Unterbrechung des Blasevorganges absinkt. (**Belg. P. 389 678** vom 7/7. 1932, Auszug veröff. 7/2. 1933. A. Prior. 11/7. 1931.) Holzamer.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Mainz, Deutschland, *Gewinnung von Mononatriumphosphat und Borsäure.* Borax wird in h. W. (382 kg in 2 l) bei 70° gel. u. unter Rühren mit 65%ig. H_3PO_4 (302 g) versetzt. Durch Abkühlung der M. auf 10° scheidet sich H_3BO_3 aus, die dann abgeschleudert wird. Die noch durch H_3PO_4 verunreinigte Säure wird durch Krystallisation gereinigt. Die das Phosphat enthaltende Mutterlauge wird mit Dampf behandelt u. dann gekühlt. Bei etwa 20° scheidet sich reines NaH_2PO_4 aus. (**E. P. 423 295** vom 30/8. 1934, ausg. 28/2. 1935. D. Prior. 2/11. 1933.) Holzamer.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: **James F. Eversole**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Kohlenoxyd.* Der Kataly-

sator besteht aus einem Gemisch von Fe mit geringen Mengen Alkalioxyd u. wenigstens einem Oxyd der Cr- oder Mn-Gruppe, niedergeschlagen auf einem Träger aus Al_2O_3-Stücken. Beispiel: 25—35 (%) Fe_2O_3, 65—75 MgO, u. weniger als 1 Cr_2O_3 u. K_2O. Die günstigsten Oxydationstempp. liegen zwischen 420—650°, vorzugsweise 550—650°. Der Metallgeh. beträgt vorteilhaft 5—25 (%) Fe, etwa 0,5—1 Cr, 0,5—1 Mn u. Alkalioxyd in der dem Cr bzw. Mn entsprechenden Menge. (**A. P. 1 995 274** vom 10/8. 1932, ausg. 19/3. 1935.) HOLZAMER.

Maximine, Soc. An., Verviers, Belgien, *Aktive Kohle.* C-haltige Stoffe werden in Ggw. von $ZnCl_2$ zunächst auf 100—200° zwecks teilweiser Verkohlung vorerhitzt. Die erhaltene M. wird dann mit Hilfe des elektr. Stromes vollständig verkohlt u. aktiviert, wobei die M. selbst den elektr. Widerstand bildet. (**Belg. P. 385 944** vom 26/1. 1932, Auszug veröff. 4/9. 1932.) HOLZAMER.

Wulff Process Co., übert. von: **Robert G. Wulff**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung von Carbiden.* Alkali- oder Erdalkalioxyde oder -hydroxyde werden mit einem CH_4-reichen Gas bei 900—2800° F in Carbide umgesetzt u. letztere in feuchter Atmosphäre zu *Acetylen* u. den anorgan. Ausgangsstoffen zers. Ein die Durchführung des Verf. im Kreislauf gestattender App. ist näher beschrieben. (**A. P. 1 996 185** vom 14/10. 1929, ausg. 2/4. 1935.) HOLZAMER.

Soc. Ame. pour l'Exploitation des Brevets Jullien, Fontaine-Saveuil par Fontaine, Frankreich, *Herstellung von nitridiertem Calciumcarbid.* Aus dem Erzeugungsofen abgestochenes Carbid wird in der dem Ofen vorgesetzten Pfanne mit N_2 behandelt unter weiterer Erhitzung. (Zeichnung.) (**Belg. P. 395 864** vom 22/4. 1933, Auszug veröff. 6/10. 1933. F. Prior. 23/4. 1932.) MAAS.

Montecatini, Societa Generale per L'Industria Mineraria Ed Agricola, Mailand, übert. von: **Giacomo Fauser**, Novara, Italien, *Wasserstoff durch Umsetzung von Kohlenoxyd enthaltenden Gasen mit Wasserdampf.* Die Rk. erfolgt mit W.-Dampf im Überschuß unter erhöhtem Druck. Die bei der Kondensation des im Rk.-Gemisch enthaltenen überschüssigen Dampfes freiwerdende Wärme wird zur Erzeugung von Frischdampf ausgenutzt, der zur Austreibung der CO_2 aus der Alkalicarbonatlsg. dienen kann, mittels der das Rk.-Gemisch von CO_2 befreit wird. (**Can. P. 334 940** vom 4/11. 1930, ausg. 15/8. 1933.) BRÄUNINGER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Herbert Edwin Cocksedge**, Northwich, Chester, England, *Krystallsoda.* Na_2CO_3 wird in der zur Bldg. des Dekahydrates erforderlichen Menge W. bei Tempp. über 35° gel. bzw. unter Bldg. der dort beständigen Hydrate aufgeschlämmt. Die Lsg. bzw. Aufschlämmung wird hierauf solange bei Tempp. zwischen 32 u. 35° ausgerührt, bis das Na_2CO_3 völlig in $Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$ übergegangen ist, d. h. eine homogene, breiförmige M. entstanden ist, die in Formen ausgegossen oder zu Formlingen verpreßt werden kann. Beim Abkühlen unter 32° werden in allen Teilen gleichmäßig zusammengesetzte u. harte Massen aus $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ erhalten. (**E. P. 423 592** vom 31/7. 1933, ausg. 7/3. 1935. **F. P. 776 454** vom 25/7. 1934, ausg. 26/1. 1935. E. Prior. 31/7. 1933 [Solvay & Cie., Belgien].) BRÄUNINGER.

Pure Calcium Products Co., übert. von: **John W. Church** und **Raymond R. Mc Clure**, Painesville, O., V. St. A., *Erdalkalicarbonat.* Kalkstein wird durch Brennen in CaO übergeführt, letzteres in h. W. aufgeschlämmt. Die festen Verunreinigungen werden dann durch Sieben, Sedimentieren usw. abgetrennt. Die Kalkmilch wird bis auf einen Geh. an 5—30% CaO verd. Die vorher ermittelte Menge Fe wird dann durch Zugabe der gerade zur Fällung ausreichenden Menge Sulfid, z. B. Na-, K- oder NH_4-Sulfid bzw. H_2S als blaues FeS ausgefällt. Die Fl. wird dann mit CO_2 behandelt u. die FeS enthaltende $CaCO_3$ abgetrennt. Im Gegensatz zum braunen oder roten Fe_2O_3 soll das FeS dem $CaCO_3$ eine weiße Farbe verleihen. (**A. P. 1 994 271** vom 23/2. 1933, ausg. 12/3. 1935.) HOLZAMER.

E. Dambly und **E. Boursois**, Mettet, Belgien, *Gewinnung von Aluminiumhydroxyd* In HCl in Ggw. von W. gel. Kryolith wird elektrolysiert. Das entstehende Na-Aluminat wird mit Wassergas behandelt, wodurch $Al(OH)_3$ neben Na_2CO_3, $NaHCO_3$ u. NaOH entsteht. $Al(OH)_3$ wird durch Zentrifugieren abgetrennt. (**Belg. P. 385 506** vom 8/1. 1932, Auszug veröff. 4/9. 1932.) HOLZAMER.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Garnett L. Scott**, Wilmington, Del., V. St. A., *Eindampfen von Aluminiumsulfatlösungen.* Die Lsg. wird in Mehrfachverdampfern eingedampft, die gegen korrodierende Einflüsse dadurch geschützt sind, daß die aus Stahl bestehende Außenhaut auf der Innenseite zunächst mit

einem Pb-Belag versehen ist, auf den eine säurebeständige Plattenauskleidung aufgebracht ist. Die in den Behältern liegenden, mit Dampf beheizten Schlangen bestehen aus Cu. Die im Vakuum vorgenommene Konz. wird bis auf einen Gev. an 11,5—14% $Al_2(SO_4)_3$, berechnet als gebundenes Al_2O_3, getrieben. Es können auch andere korrodierende Lsgg. mit dieser Vorr. eingedampft werden. (**A. P. 1 995 401** vom 28/2. 1933, ausg. 26/3. 1935.) HOLZAMER.

Yuasa Storage Battery Co., Ltd., und **Kaoru Oyama**, Ssaka-Fu, übert. von: **Yogoro Kato**, Tokyo-Fu, Japan, *Herstellung von Mangandioxyd.* Niedrige Oxyde des Mn oder Mn-Verbb., die durch Wärmebehandlung in solche übergeführt werden können, werden mit 3—5% Alkali- oder Erdalkalioxyden, Hydroxyden oder Carbonaten gemischt u. bei Temp. über 200°, z. B. bis 500° mit O_2 oder O_2-haltigen Gasen behandelt. Die Behandlung findet z. B. in einem elektr. beheizten Drehofen statt. (**A. P. 1 988 799** vom 25/2. 1929, ausg. 22/1. 1935.) HORN.

Beryllium Corp., New York, N. Y., übert. von: **Karl A. Ferkel** und **Abram J. Ellis**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Berylliumoxyd.* Silicaterze, die Be, Al u. Schwermetalle enthalten, werden aufgeschlossen. Durch Zusatz von Säure werden Be u. Al in l. Verbb. übergeführt. Es wird eingedampft, um unl. SiO_2 abzuscheiden. Sodann wird mit W. ausgelaugt u. die Lsg. mit überschüssiger NaOH versetzt. Die unl. Schwermetalloxyde u. Hydroxyde werden abfiltriert. Durch Zugabe von W. zum Filtrat wird $Be(OH)_2$ ausgefällt. Dieses wird in BeO umgesetzt. (**A. P. 1 986 567** vom 5/1. 1931, ausg. 1/1. 1935.) HORN.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Edgar Morton, *Einige geologische Faktoren in ihrer Bedeutung für keramische Betriebe.* Vf. erörtert Ton- u. W.-Vorkk. im Hinblick auf die Anlage von keram. Fabriken. (Trans. ceram. Soc. **34**. 191—96. Febr. 1935.) SCHUSTERIUS.

Albert Debecq, *Über die Anwendungsmöglichkeit von Salzen der seltenen Erden bei Glas, Keramik und Email.* Kurze Übersicht. (Verre Silicates ind. **6**. 100—101. 25/3. 1935. Charleroi.) SCHUSTERIUS.

Erich Wettig, *Vergleichende Brennversuche mit Zinnglasuren.* Beim Einbrennen von Zinnglasuren bei SK 010a—07a wurde festgestellt, daß die Glasuren im kohlebeheizten Muffelofen gut ausfielen, während dieselben in der elektr. geheizten Muffel matt, schlecht durchgeschmolzen u. grüngelb waren. Ferner trat eine nicht erwartete Steigerung der Schmelzbarkeit mit zunehmendem SiO_2-Geh. auf. Vergleichsverss. über die Einw. des Zeitfaktors beim Brennen brachten keine Klärung. Die Ofenatmosphäre in der elektr. Muffel ist vermutlich für diese Mängel verantwortlich zu machen. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **43**. 96—99. 28/2. 1935. Bunzlau, Staatl. Keram. Fachschule.) SCHUSTERIUS.

H. J. Karmaus, *Majolikaemails.* Ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise, der Zuss. von Grund, Weißdecke u. Majolikaglasur, der Fehlerscheinungen u. Diskussion der verschiedenen Verff. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 241—43. 257—59. 18/4. 1935.) LÖFFLER.

Hugo Schulze, *Versuche zur Herstellung von porzellanartigen Gußemails.* Es wird die Arbeitstechnik beim Naßemaillieren von Gußstücken beschrieben. (Glashütte **65**. 273—74. 27/4. 1935.) LÖFFLER.

Hans Hadwiger, *Fliegenstippen oder Kupferköpfe.* Kupferköpfe entstehen durch Anreicherung von Eisenoxyden an einzelnen Stellen, evtl. auch durch ein Anritzen des Grundes. Die ausgeschiedenen Krystalle sind Hämatite. (Glashütte **65**. 95—98. 16/2. 1935.) LÖFFLER.

—, *Vorgänge beim Glasschmelzen.* In einigen Verss. wurde versucht, die Ursachen für das verschiedene Verh. von Brocken beim Einschmelzen von Gemenge in Wannen zu klären. Die Entscheidung, ob u. inwieweit Brocken verwendet werden dürfen, hängt von der Schmelzgeschwindigkeit u. der Viscosität des Gemenges ab. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **43**. 135—37. 21/3. 1935.) SCHUSTERIUS.

Niuta Klein, *Über die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases mit dem „Kühlen" (recuit).* Untersucht wird ein Borosilicat-Crown-Glas, das bei ca. 1000° schm. Kleine Stückchen werden auf Tempp. bis 730° erwärmt oder geschmolzen u. schnell in Luft abgekühlt. n_D (bei 20° = 1,516 91) u. der Ausdehnungskoeff. zwischen 15 u. 50° (ohne „Kühlen" $6,3 \cdot 10^{-6}$) werden bestimmt. Während n_D abnimmt, sobald die Anlaßtemp. 500° übersteigt (Differenz maximal 0,006!), nimmt der Ausdehnungs-

koeff. zu, bis auf $8{,}0 \cdot 10^{-6}$. Beim Umwandlungspunkt (zwischen 550 u. 650°) ist die Änderung am stärksten. Kennt man die Extremwerte des Ausdehnungskoeff., so genügt die bequemere Best. von n_D. Wenn Glas springt, so liegt die Ursache nicht in „inneren Spannungen", sondern in der starken Änderung des Ausdehnungskoeff. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1320—21. 8/4. 1935.) W. A. ROTH.

—, *Keilwirkung der Luft in Sprungbildungen am Glas?* Sprünge u. Risse im Glas zeigen bei Beobachtung im polarisierten Licht an der Sprungspitze das bekannte Spannungskreuz, das auch mit der Sprungspitze weiterwandert. Seine Spannungswerte sind größer, als sie ursprünglich in diesem Feld vorhanden waren. Vf. nimmt an, daß die Spannung auf die kapillar in den Sprung eingedrungene Luft zurückzuführen ist. Diese soll durch Adhäsion an den gegenüberliegenden Wänden des Sprunges festgehalten werden u. dadurch dem Bestreben des Glases, den Sprung elast. zu schließen, entgegenwirken. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 103. 14/2. 1935.) RÖLL.

—, *Über die Verwendung von „Sioto" bei der Glasherstellung.* An Hand einiger Verss. wird die schmelzfördernde Wrkg. von „Sioto" in Glasschmelzen beschrieben u. empfohlen. Dieses Präparat ist ein Alkali-Baryt-Borosilicat von nicht näher angegebener Zus. (Verre Silicates ind. **6**. 104—06. 25/3. 1935. Zwiesel, Bayern, Staatl. Glasfachschule.) SCHUSTERIUS.

K. Zimmermann, *Untersuchungen an Westerwälder Tonen.* An 15 Westerwälder Tonen wurde mit Hilfe der rationellen Analyse die Zus. bestimmt. Weiterhin wurden Schwindung bei 1000 u. 1100° u. W.-Aufnahme untersucht. Für die Verwendung in Gießmassen wurde bei allen Tonen das Sodaoptimum festgestellt. An gegossenen u. bei SK 03a gebrannten u. glasierten Proben wurde die Neigung zur Haarrissigkeit untersucht. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 145—46. 161—64. 14/3. 1935. Niederländ. Reichsinst. f. d. Tonindustrie.) SCHUSTERIUS.

S. L. Galpin und **J. P. Nölting jr.**, *Eine unbeschriebene Art von Quarzton.* Lagerstätte, physikal. Eigg. u. chem. Zus. eines Quarztones aus Westvirginien werden beschrieben. (J. Amer. ceram. Soc. **17**. 357—59. Nov. 1934. Morgantown, West Virginia, U. S. A., Clark Street.) SCHUSTERIUS.

Bruno Spitta, *Schlufftone.* Eine Reihe von Schlufftonen wurde geschlämmt u. der rationellen Analyse unterworfen, wobei es sich zeigte, daß Schlämmunterss. allein bei so feinsandigen Rohstoffen in der Beurteilung der Mineralzus. zu Trugschlüssen führen können, obwohl solche Unterss. Anhaltspunkte für den prakt. wichtigen Kornaufbau vermitteln können. Weiterhin werden insbesondere die Schwierigkeiten erörtert, die sich bei der Verarbeitung der fetten Schlufftone mit äußerst fein verteilter Tonsubstanz ergeben. (Tonind.-Ztg. **59**. 105—07. 28/1. 1935. Berlin, Chem. Lab. für Tonind.) SCHIUS.

Félix Chalamel, *Über die Auswahl von Tonen in der keramischen Industrie.* Zusammenfassende Übersicht über die Einteilung der techn. Tone u. ihre Verwendung in der Keramik. (Céramique [1] **38**. 1—7. Jan. 1935.) SCHUSTERIUS.

U. S. Bureau of Standards, *Über Talk im Steingut.* In Steingut vom Wandziegeltypus wurde der Einfluß von MgO untersucht, welches in Form von CaO-freiem Talk oder CaO-haltigem Amphibol eingeführt wurde. Die Mineralien wurden in Mengen von 2,5—43% zugesetzt. Es wurde in 4 Serien bei 1120, 1180, 1260 u. 1325° gebrannt. Die W.-Aufnahmefähigkeit wurde durch CaO u. durch den Feldspat weit mehr als durch den MgO-Geh. beeinflußt. Die Schwindung, welche ebenfalls deutlich durch CaO u. die Feldspatalkalien geändert wurde, nahm bis zum höchsten Talkzusatz (43%) von 8% auf 0,7% bei 1260° Brenntemp. ab. Die prakt. zu vernachlässigende Feuchtigkeitsdehnung wurde zum Teil durch den niedrigen Feldspatgeh. erklärt. Die Wärmeausdehnung bis 700°, die z. B. für eine M. ohne MgO u. Alkalien 0,93% betrug, wurde für einen Scherben mit 15% Amphibol auf 0,35% vermindert. Im allgemeinen hatten die Proben mit Talkzusatz eine höhere Ausdehnung als solche mit Amphibol. Stiegen diese Zusätze über 30%, so nahm die Wärmeausdehnung wieder zu. (J. Franklin Inst. **218**. 750—51. Dez. 1934.) SCHUSTERIUS.

A. Braniski, *Über „feuerfeste" Mörtelmassen.* (Vgl. C. **1935**. I. 288.) Vf. berichtet über bekannte Verss. zur Herst. eines „feuerfesten" Mörtels, die ohne sonderlichen Erfolg unternommen wurden. Um die Vorteile eines monolith. Ofenmauerwerks auszunutzen, wird vorgeschlagen, hinter einer Holzverschalung eine zweite Mörtelverschalung anzulegen, welche nach der Erhärtung mit hochfeuerfester Schamotte ausgestampft wird u. dann sich oberhalb 500° zers. (Tonind.-Ztg. **59**. 143—44. 4/2. 1935. Buzau, Rumänien.) SCHUSTERIUS.

Frank W. Preston, *Chromkorund.* Die Bldg. von Mischkrystallen aus Cr_2O_3 u. Al_2O_3 von dunkler Farbe in Gläsern u. an einem Schmelztiegel aus feuerfestem Ton wird beschrieben. In diesem Tiegel war anfänglich $K_2Cr_2O_7$ geschmolzen u. weiter bis 1500° erhitzt worden. Die Innenseite des durchtränkten Tiegels zeigte zahlreiche Chromkorundkrystalle. (J. Amer. ceram. Soc. **17**. 356—57. Nov. 1934. Butler, Pa., U. S. A.) Schusterius.

W. Wittekindt, *Traß und freies Kalkhydrat.* Die zeitliche Abhängigkeit der bei der Erhärtung von Portlandzement frei werdenden Kalkhydratmenge wird mit der bei Traß- u. Hüttenzement verglichen. Während Traß anfänglich keine besonders kalkbindende Wrkg. zu haben scheint, zeigt er sie bei fortschreitender Erhärtung in sehr deutlichem Maße. Vergleichende Unterss. verschiedener Puzzolane mit reinem Kalkhydrat lassen erkennen, daß der Grad an Neubldgg. zwischen Kalkhydrat u. den reaktionsfähigen Stoffen der Puzzolane bei den Normentrassen mit am höchsten ist. Die Traßkalke zeigen auf die Dauer unter allen Puzzolankalken die größte Widerstandsfähigkeit gegenüber Auslaugungsverss. Das Unlösliche der rhein. Normentrasse beteiligt sich mit an der Erhärtung. (Tonind.-Ztg. **59**. 139—42. 4/2. 1935. Neuwied, Portland-Zementwerke Dyckerhoff-Wicking A.-G.) Schusterius.

E. Berger, *Über wässerige Mörtel mit organischen Bindemitteln.* Einige kurze Angaben bei plast. Sand-Teer-W.-Suspensionen über Verteilungs- u. Konsistenzänderungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 2185—87. 1934.) Schusterius.

Hugo Ippach, *Der Einfluß der Härtetemperatur und der Härtezeit auf die Festigkeit von Kalksandsteinen.* Zur Feststellung der Höchstwerte der Druckfestigkeit solcher Steine wurde fein gemahlener Quarz u. Kalkhydrat im Verhältnis 50 : 50 mit einer Korngröße kleiner als 10000 Maschen mit 70 Teilen W. angerührt. Für die Härtungszeit wurden folgende Erfahrungen gemacht. Für jede Härtetemp. ist eine Maximalfestigkeit zu erreichen, die wieder abnimmt, wenn die Behandlung über eine bestimmte Zeit andauert. Längere Lagerung gehärteter Steine an der Luft scheint die Festigkeit nicht weiter zu erhöhen. Zur Erklärung des Prozesses wird angenommen, daß ein primärer Verfestigungsvorgang durch die Bldg. von kolloidalen Kalk-Kieselsäureverbb. erfolgt, während sich sekundär ein festigkeitsvermindernder Prozeß durch Krystallisation der kolloidalen Calciumhydrosilicatverbb. abspielt. Diese Rkk. werden anscheinend durch die Härtetempp. verschieden beschleunigt. (Tonind.-Ztg. **59**. 88—92. 24/1. 1935. Essen.) Schusterius.

W. Trinks, *Hochofenschlacke als Isoliermaterial.* Schlacke in Form von Wolle oder Körnern wird als billiges Wärmeisoliermittel empfohlen. Ihre Wärmeleitfähigkeit beträgt bei etwa 400° den 6. Teil derjenigen eines feuerfesten Ziegels. (Blast Furnace Steel Plant **22**. 707. Dez. 1934.) Schusterius.

—, *Die Reaktion zwischen Hochofenschlacke und Wasser.* In einer kurzen Erörterung wird hauptsächlich auf die Rolle des S beim Rk.-Vorgang eingegangen. (Tonind.-Ztg. **59**. 214—15. 25/2. 1935.) Schusterius.

Hans Hecht, *Massenkontrolle mit dem Kabusweichheitsprüfer.* Es wird ein handliches Instrument für den Betrieb beschrieben, bei welchem ein Stempel in bestimmter, reproduzierbarer Weise in die zu prüfende feuchte M. eingedrückt wird. Die Eindringtiefe des Stempels wird auf einem Zifferblatt abgelesen u. läßt einen Schluß auf den plast. Zustand der M. u. ihren W.-Geh. zu. Vers.-Daten an fettem Klingenberger Ton u. Zettlitzer Kaolin werden angeführt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **43**. 73—74. 14/2. 1935. Berlin, Chem. Lab. für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger u. E. Cramer.) Schusterius.

Adolf Heinz und **Horst Kottas**, *Elektrisches Ultramikrometer zur Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten keramischer Stoffe.* Bei diesem Ausdehnungsmesser wird die Längenänderung des Prüfstabes durch einen Hebel auf eine bewegliche Elektrodenplatte eines Differentialkondensators übertragen, der sich in einem hochfrequenten Schwingungskreis befindet. Ein empfindliches Meßinstrument in dem Brückenzweig der Schwingröhrenschaltung läßt die Änderung der Kapazität des Differentialkondensators erkennen. Meßtechnik u. Eichmessungen werden beschrieben. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 49—51. 65—67. 24/1. 1935. Karlsbad u. Wien.) Schusterius.

O. Kallauner und **I. Alejnikov**, *Bestimmung von Talk in Talkgesteinen.* Die Best. beruht auf der Entfernung einer großen Anzahl von Begleitmineralien durch Behandlung des vorher bei 750° geglühten, fein pulverisierten Talkgesteins in HCl u. verdünnter Sodalsg. auf dem W.-Bade. Der Talk wurde prakt. nicht angegriffen. Eine nähere

Anleitung wird gegeben. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 113—14. Febr. 1935. Brünn, Staatl. Silicatforschungsanstalt.) SCHUSTERIUS.

M. O. Withey, *Prüfungen von armierten Ziegelmauerwerksäulen.* (Vgl. WILLIAMSON, C. **1934**. II. 2267.) Es wurden Säulen aus Ziegelmauerwerk von 0,32·0,32·1,83 m Ausdehnung mit Längs- u. Querstahlarmierung auf Druckfestigkeit bis zum Bruch geprüft. Die Festigkeit konnte durch eine Formel dargestellt werden. Die Arbeit gibt zahlreiche Meßdaten für verschiedene Ziegelsorten, Bindemörtel u. Stahlarmierungen. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **34**. Part II. 387—403. 1934. Madison. Wis., U. S. A., Univ.) SCHUSTERIUS.

Röhm & Haas Co., übert. von: **Perry G. Bartlett** und **Harry C. Kremers**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Säurebeständiges Puderemail.* Das Email weist einen hohen Geh. an ZnO, Si u. TiO_2 auf u. ist frei von B_2O_3 u. F-Verbb. Beispielsweise sollen Fritten folgender Zus. verwendet werden: 8—12% ZnO, 15—19,5 Alkali (hiervon 2—7 K_2O), 5,5—12 PbO, 2—4,5 Al_2O_3, 36,5—43 SiO_2, 5—10,5 TiO_2 u. 9,5—12 ZrO_2. Auch ohne SnO_2-Geh. erhält man auf diese Weise gut getrübte u. säurebeständige Emails. (**A. P. 1 990 812** vom 5/2. 1932, ausg. 12/2. 1935.) MARKHOFF.

Porcelain Enamel & Mfg. Co. of Baltimore, übert. von: **Richard Turk**, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von gemusterten Emailoberflächen.* Um Emailüberzüge, die das Aussehen von natürlichen Gesteinen haben, zu erzeugen, trägt man Glanz- u. Mattemails, die auch verschieden gefärbt sein können, nebeneinander auf, läßt beide Emails durch entsprechende Bewegung der zu überziehenden Platte ineinander übergehen. Dann wird getrocknet u. eingebrannt. (**A. P. 1 993 196** vom 13/3. 1931, ausg. 5/3. 1935.) MARKHOFF.

Theodor Pohl, Frankfurt a. M., und **Josef Schneider**, Oberursel, *Schleifkörper*, bestehend aus einem hochporösen Formling aus Schleifkörnern u. einem Bindemittel. Die in dem Formling befindlichen Poren sollen mindestens 50%, vorzugsweise 60 bis 80% des Körpervolumens ausmachen. (**A. P. 1 986 849** vom 20/2. 1932, ausg. 8/1. 1935. D. Prior. 26/2. 1931.) HOFFMANN.

Matteo Eulamboi, Triest, *Herstellung von Schleifkörpern*, die wasser-, öl- u. fettbeständig sind. Man tränkt Papier, Stoff, Leder, Holz u. dgl. mit einer k. oder w. Lsg. eines beim Trocknen erhärtenden Stoffes, von *Natur-* oder *Kunstharz*, *Asphalt*, *Kautschuk*, *Wachs*, *Paraffin* oder *Celluloid*, der man das Schleifmittel einverleibt, sofern man dasselbe nicht auf das getränkte Material aufstäubt. (**It. P. 274 180** vom 18/3. 1930.) SALZMANN.

Norton Co., übert. von: **Lowell H. Milligan** und **David Armitage**, Worcester, Mass., V. St. A., *Herstellung keramisch gebundener Schleifkörper.* Als keram. Bindemittel für die Schleifkörner wird eine Silicatmasse verwendet, welche mindestens 1% P_2O_5 u. Al_2O_3 enthält. (**A. P. 1 987 861** vom 8/11. 1933, ausg. 15/1. 1935.) HOFFMANN.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **K. Mey**), *Schmelzen von Glas.* Zum gleichmäßigen Schmelzen von Glas benutzt man einen Ofen, bei dem die Schmelze als Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet ist. In der inneren Ofenwandung sind in die Schmelze ragende, der Stromzufuhr dienende Platten angeordnet. Die Platten sind gegeneinander gerichtet u. in einem solchen Abstand angebracht, daß zwischen ihnen ein begrenzter Weg für den Stromdurchgang gegeben ist. — Die Platten bestehen aus gesinterten bzw. aus geschm. Oxyden der Erdmetalle u. sind auf einer oder auf beiden Seiten mit einem an der Stromleitung nicht teilnehmenden hochschmelzenden, im Glasfluß unl. Metall überzogen. (**Schwed. P. 82 577** vom 12/4. 1934, ausg. 12/2. 1935. D. Prior. 20/5. 1933.) DREWS.

Leopoldo Sanchez Vello, Nogent-sur-Marne, Frankreich, *Verhinderung der Blasen- und Streifenbildung im geschmolzenen Glas* bei seiner Berührung mit metall. Wandungen, dad. gek., daß die Metallwandung auf der nicht mit dem Glas in Berührung befindlichen Seite unter einem Unterdruck gehalten wird. — Das Verf. wird so durchgeführt, daß die Metallwandung als Doppelmantel ausgebildet u. daß in dem Hohlraum ein konstantes Vakuum aufrecht gehalten wird. — Hierzu vgl. Dän. P. 45 878; C. **1934**. I. 1696. (**N. P. 55 005** vom 4/3. 1932, ausg. 18/3. 1935.) DREWS.

Franz Skaupy, Berlin, *Herstellung von aus glasigem Quarz bestehenden Formkörpern*, dad. gek., daß 1. die aus Quarz- oder Kieselsäurepulver auf k. Wege hergestellten, in sich zusammenhaltenden Formlinge in einem Ofen unter Vermeidung direkter Flammenwrkg. bis zum Glasigwerden der Quarz- oder SiO_2-Körner erhitzt werden. — 2. die Erhitzung der Formlinge im Vakuum geschieht. Das Verf. kann z. B.

in einem elektr. Kohlerohofen, insbesondere Vakuumofen, durchgeführt werden, wobei die Formlinge das Rohr kontinuierlich passieren können. (**D. R. P. 611 098** Kl. 32a vom 10/5. 1930, ausg. 21/3. 1935.) M. F. MÜLLER.

Semmy Philipp, Lüneburg, *Herstellung von Zahnkronen, Zahnbrücken, Einzelzähnen u. dgl. aus Edelmetallkörpern mit einer die Vorderfläche bildenden Porzellanauflage*, dad. gek., daß die fertig geformte Porzellanauflage mit dem Metallkörper durch eine keram. M. von niedrigerem F. als demjenigen der Porzellanauflage verbunden wird. Die Schicht der keram. M. wird auf dem Metallkörper aufgebrannt u. dieser Körper dann durch nochmalige Hitzebehandlung mit der Porzellanauflage verbunden. Verwendet wird Au mit F. über 1000°, Goldlot mit F. etwa 960°, Weichporzellan mit F. 850—1000° u. Hartporzellan mit F. über 1000°. Der Edelmetallkörper kann aus einem Edelmetallgitter als Träger für die dünne keram. Zwischenschicht bestehen. (**D. R. P. 608 053** Kl. 30b vom 11/2. 1933, ausg. 14/1. 1935.) SCHINDLER.

Marshall Lasley, Chattanooga, Tenn., V. St. A., *Behandeln von verunreinigtem Ton für die Herstellung keramischer Gegenstände.* Der Ton wird zerkleinert, so daß er durch ein 8-Maschensieb hindurchgeht u. hierauf in oxydierender Atmosphäre auf 800—1400° F erhitzt. (**Can. P. 340 869** vom 10/4. 1933, ausg. 17/4. 1934.) HOFFMANN.

Jakob Keller-Hanhart, Zürich, Schweiz, *Herstellung vollständig wasserdichter und frostbeständiger Tonwaren.* Die tonigen Rohstoffe werden vor dem Brennen mit sekundärem Na-Phosphat, vorzugsweise in Form einer wss. Lsg., vermischt. (**Schwz. P. 172 296** vom 22/12. 1933, ausg. 16/1. 1935.) HOFFMANN.

Vereinigte Deutsche Kieselguhrwerke G. m. b. H. (Erfinder: **Carl Philippi**), Hannover, *Weißbrennen von Kieselgur* vornehmlich deutschen Ursprungs, dad. gek., daß die rohe Gur zuerst in Meilern einer Erhitzung bis auf etwa 300° unterworfen u hierauf in an sich bekannter Weise mit etwa 5 Gewichts-% Flußmitteln, wie Alkali- oder Erdalkalichloriden, vermischt u. bei erheblich höherer Temp., z. B. etwa 1000°, gebrannt wird. (**D. R. P. 611 314** Kl. 80b vom 31/7. 1930, ausg. 26/3. 1935.) HOFFM.

Soc. An. des Produits Réfractaires et Ceramiques du Nord, Frankreich, *Herstellung feuerfester Gegenstände.* Um die Härte von aus einem Mager- u. einem Bindemittel erzeugten feuerfesten Gegenständen zu erhöhen, wird der ungebrannten M. $Na_2B_4O_7$ oder Pb- oder Ca-Salze zugesetzt. So wird beispielsweise eine aus 80—90% Schamotte u. 10—20% Bindeton bestehende M. mit 0,5—3% $Na_2B_4O_7$ in Form einer wss. Lsg. vermischt. (**F. P. 776 657** vom 20/10. 1933, ausg. 31/1. 1935.) HOFFMANN.

Kristian Middelboe, Frederiksberg bei Kopenhagen, *Trocknen und Erhitzen von fließ- oder schüttfähigem Gut, insbesondere von Rohstoff für die Zementherstellung*, welches von einer gasdurchlässigen Unterlage mittels zwischengeschalteter loser Körper getragen u. von Trocken- u. Heizgasen, vorzugsweise von oben nach unten, durchströmt wird, dad. gek., daß die Beschickung der die losen Körper aufnehmenden Kammer mit zu trocknendem Gut ununterbrochen unter fortschreitender Verlagerung der Beschickungsstelle erfolgt u. daß die Entfernung des getrockneten Gutes aus der Beschickungskammer unter Umrührung ihres Inhaltes durch die gasdurchlässige Unterlage hindurch in der jeweils am längsten der Einw. der Gase ausgesetzten Zone herbeigeführt wird, so daß die Trocknung selbst im wesentlichen unter Vermeidung einer Relativbewegung zwischen dem zu trocknenden Gut u. dem dauernd in der Kammer verbleibenden losen Körper vor sich geht. — Vorr. zur Durchführung dieses Verf. werden beschrieben. (**Oe. P. 140 234** vom 5/4. 1934, ausg. 10/1. 1935. E. Prior. 8/4. 1933.) HOFFMANN.

Georg Samuel Lalin, Stockholm, Schweden, *Schnellbindendes Zementgemisch*, bestehend aus 25—75 (Teilen) Ca-Silicatzement u. 75—25 Bauxitzement. Der M. kann Kalk zugesetzt werden. (**Schwz. P. 171 265** vom 12/4. 1933, ausg. 1/11. 1934. Norweg. Prior. 14/3. 1933.) HOFFMANN.

Bubblestone Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **John A. Rice**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Herstellung von Schaumbeton.* Eine Mischung aus 100 (Teilen) Casein, 500 W., 25 $Ca(OH)_2$, 7 Benzoesäure, 1 β-Naphthol u. 1 As_2O_3 wird zu Schaum geschlagen, welcher mit einem Zementschlicker vermischt wird. Die porige M. wird verformt. (**A. P. 1 985 905** vom 26/10. 1926, ausg. 1/1. 1935.) HOFFMANN.

Stellawerk Akt.-Ges. vormals Wilisch & Co., Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung eines säurebeständigen Betons.* Säurefeste Füllstoffe werden mit einer selbsterhärtenden Wasserglasmasse vermischt. (**Belg. P. 376 661** vom 20/1. 1931, Auszug veröff. 6/8. 1931. D. Prior. 20/1. 1930.) HOFFMANN.

Lloyd Kerámiaipar r. t., Budapest, *Herstellung von feuerbeständigem Beton.* Schamottabfälle (Korngröße 10 mm) werden mit einem hydraul. Bindemittel, Quarzmehl u. W. zu einer knetbaren M. gemischt. An Stelle von Quarzmehl kann man Hochofenschlacke oder andere reichhaltige SiO_2 enthaltende Mineralien verwenden. (**Ung. P. 109 616** vom 14/2. 1933, ausg. 16/4. 1934.) KÖNIG.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Wilhelm Schweitzer**, East Cleveland, O., V. St. A., *Schutzüberzug für frisch verlegte Mörtel.* Als Überzugsmasse wird eine Na-Silicatlsg. verwendet, welche mit einer nicht ausflockenden Menge eines NH_4-Salzes vermischt ist. (**Can. P. 329 448** vom 15/9. 1931, ausg 17/1. 1933.) HOFFMANN.

Ivo Mundorfer, Agram, Jugoslaw., *Herstellung eines krystallisierten Kunststeines* von besonderer mechan. Festigkeit. Eine SiO_2-Mischung (neutrales Eruptivgestein mit 50—65% SiO_2, mehrbas. Eruptivgestein mit 40—50% SiO_2, neutrale u. saure Si-Schlacken) von der Art 0,70—1,50 Mole SiO_2 : 1 Mol RO wird geschmolzen, dann zwecks Erzielung einer dichten krystallinen M. in entsprechende Formen gegossen u. darin bestimmte Zeit in einem Temp.-Intervall von ca. 700—1200° gehalten, worauf man sie abkühlen läßt. Völlige Krystallisation ohne glasartige Rückstände. (**Jugoslaw. P. 11 383** vom 25/11. 1933, ausg. 1/3. 1935.) FUHST.

J. Simon, Deurne-Antwerpen, *Herstellung von Kunstmarmor.* Aus gemahlenem Marmorabfall, Quarzmehl, Dolomit, gebranntem Magnesit, Kreide oder Kieselerde u. Farbstoffen wird ein dickflüssiger Brei bereitet, welcher zu Platten gewalzt wird. Diese werden mit CO_2 gehärtet. (**Belg. P. 375 456** vom 3/12. 1930, Auszug veröff. 30/6. 1931.) HOFFMANN.

Canadian Gypsum Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Carlisle K. Roos**, Wheaton, und **Richard Ericson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Kunststeinmischung von gipssteinähnlichem Aussehen*, bestehend aus einem Gemisch aus feingemahlenem Ton u. gebranntem Gips. (**Can. P. 335 581** vom 26/11. 1930, ausg. 12/9. 1933.) HOFFM.

Canadian Gypsum Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Harry K. Linzell**, La Grange, Ill., V. St. A., *Fußbodenbelagmasse*, bestehend aus 4—36% Asphalt in Form einer Emulsion, 10—77% α-Gips u. 0—86% Füllstoffen. (**Can. P. 333 216** vom 17/4. 1931, ausg. 13/6. 1933.) HOFFMANN.

[russ.] N. I. Amossow, Das splitterfreie Glas Triplex. Seine Bedeutung, Eigenschaften, seine Herstellungsverfahren und die Untersuchungsmethoden. Kijew, Ukrgislegprom 1934. (80 S.) Rbl. 2.50.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Howe Morse, *Die toxische Wirkung von Fluor in Phosphatdüngern auf die Keimung von Mais.* Laboratoriums-, Gewächshaus- u. Feldverss. ergaben, daß die oftmals beobachtete Schädigung der Saatkeimung bei Mais bei Superphosphatdüngung nur auf dessen Fluorgeh. zurückzuführen ist. Beschädigung der Samenhaut begünstigt das Eindringen des Düngers u. erhöht somit die Giftwrkg. (Soil Sci. **39**. 177—93. März 1935.) GRIMME.

Kisaburo Shibuya und **Takashi Torii**, *Unerwünschte Einwirkungen von Eisensalzen auf die Ausnutzung von Kalidüngern.* Bei Böden, welche an u. für sich genügenden Vorrat an ausnutzbarem K_2O haben, leidet die Ausnutzbarkeit bei zu hohem Geh. an in konz. HCl l. Fe-Salzen infolge Bldg. von wl. Doppelsalzen der Zus. $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot nH_2O$. (J. Sci. Soil Manure, Japan **9**. 1—14. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) GRIMME.

Ulrich Springer, *„Der Platz der Huminsäure in der Chemie des Humus". Eine Erwiderung.* (Vgl. C. **1935**. I. 294 u. WAKSMAN, C. **1935**. I. 3974.) Die biol. Forschung allein hat viele mit dem Humusproblem zusammenhängende Fragen nicht lösen können, da durch den Nachweis der Ligninanreicherung u. des mikrobiellen Aufbaues von Eiweiß im Boden bestenfalls der Ursprung des Humus in groben Umrissen erklärt werden konnte, aber nicht der Vorgang der Entstehung der eigentlichen dunkelgefärbten Humusstoffe u. ihre chem. Natur. Die Huminsäuren rechtfertigen ihre Sonderstellung unter den organ. Stoffen des Bodens schon dadurch, daß sie die hier meist vorherrschende, durch ihre Farbe äußerlich erkennbare Stoffgruppe von ganz charakterist. Eigg. (Säurenatur, große Rk.-Fähigkeit, Austauschvermögen) darstellen, die die bekannten Stoffgruppen der lebenden Pflanze nicht oder nur in geringem Maße aufweisen. (Z. Pflanzenernährg.

Düng. Bodenkunde **37**. 202—04. 1935. München, Geolog. Landesunters. am Oberbergamt.) LUTHER.

Jackson B. Hester, *Die amphotere Natur von drei Küstenschwarzböden. I. In Beziehung zum Pflanzenwachstum.* Bericht über Kulturverss. auf 3 typ. sauren Böden, p_H 3,5, 3,6 u. 4,7 u. zwar ein lehmiger Sandboden (I), ein sandiger Lehm (II) u. ein Feinsand (III). Rüben wuchsen noch auf I bei p_H 4,8 auf II bei p_H 4,9 u. auf III bei p_H 5,7. Für Erdbeeren waren die entsprechenden Werte 4,6, 4,9 u. 5,8, für Spinat 5,0, 5,4 u. 5,5—6,0. Der Punkt des Wachstumsversagens zeigt sich auch durch das Auftreten von Al im Drainagewasser an. Zugabe von organ. Substanz in Form von Torf zu II u. III unterdrückt die Al-Löslichkeit bei niederem p_H u. begünstigt das Wachstum. (Soil Sci. **39**. 237—43. März 1935.) GRIMME.

Jackson B. Hester, *Die amphotere Natur von drei Küstenschwarzböden. II. In Beziehung zur Auslaugung und Absorption von Bodenbestandteilen durch die Pflanzen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Verss. des Vf. bestehen direkte Beziehungen zwischen dem Geh. des Drainagewassers an Pflanzennährstoffen bzw. tox. wirkenden Substanzen, welche das Wachstum beeinflussen. (Soil Sci. **39**. 247—54. März 1935.) GRIMME.

Lindsey A. Brown, *Untersuchung über die Verteilung und Ausnutzbarkeit von Phosphor im Boden.* Die Verss. wurden nach der Methode von TRUOG durchgeführt. Hierbei zeigt sich, daß Superphosphat höchstens 2—3 Zoll in den Boden eindringt, Mineralphosphat mehr als 7 Zoll tief. 8 Jahre nach der letzten Gabe von Mineralphosphat betrug der Geh. des Bodens an ausnutzbarer P_2O_5 noch 188 lbs je 1 acre, bei gleicher Gabe Superphosphat nur 18 lbs. Perkolationsverss. im Laboratorium ergaben, daß auf Böden mit großen p_H-Schwankungen nach Behandlung mit verschiedenen N-Düngern ein höherer Geh. von ausnutzbarer P_2O_5 vorhanden war als bei Superphosphatgabe unter gleichen Verhältnissen. $(NH_4)_2SO_4$ u. $NaNO_3$ begünstigen vor allem in sauren Böden die Verteilung von Mineralphosphat mehr als die von Superphosphat. Gleiche Resultate zeigten sich bei Feldverss. (Soil Sci. **39**. 277—87. April 1935. State College [Pennsylvania].) GRIMME.

W. U. Behrens, *Die Aufnahme und Verwertung der Phosphorsäure aus den verschieden tiefen Bodenschichten durch die Pflanzen.* Auf Grund eines 10jährigen Vers. wird in Übereinstimmung mit GERICKE (C. **1934**. II. 3165) festgestellt, daß die Pflanzen aus allen Bodenschichten bis zu 1 m Tiefe Nährstoffe aufnehmen u. verwerten u. daß diese Tatsache bei der Best. des Düngerbedarfes durch Gefäß- oder Laboratoriumsverff. berücksichtigt werden muß. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36**. 343—48. 1934. Berlin, Inst. f. Agrik.-Chemie u. Bakt. d. Univ.) LUTHER.

W. H. MacIntire, W. B. Ellett, W. M. Shaw und **H. H. Hill**, *Die Konservierung von Branntkalk, Kalkstein, Dolomit und Calciumsilicat im Boden beeinflußt durch die Methode der Unterbringung.* Bericht über vergleichende Verss. betr. den Kalkhaushalt des Bodens bei variierter Gabe u. Unterbringung mit Berücksichtigung des Einflusses der Kalkung auf die anderen Pflanzennährstoffe. Alles Nähere durch die zahlreichen Tabellen des Originals. (Agric. Exp. Stat. Knoxville, Tennessee.Bull. **152**. 48 Seiten. 1934.) GRIMME.

H. A. Wadsworth, *Mitteilung über die Verwandtschaft zwischen der chemischen Zusammensetzung von Bodenkolloiden und zwei ihrer Eigenschaften.* Die neueren Erkenntnisse bringen den Beweis, daß in den Bodenkolloiden SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 nicht als einfache Oxyde oder Hydroxyde vorliegen. Sie besitzen wie die organ. Substanz ausgesprochen wasserhaltende Kraft. Ihr Basenaustauschvermögen ist eine Funktion ihrer chem. Zus. SiO_2, Fe_2O_3 u. organ. Substanz absorbieren Kationen, während Al_2O_3 kationenabstoßend wirkt u. Anionen absorbiert. Die wasserhaltende Kraft des Bodens ist gleich der Summe der wasserhaltenden Kräfte der Bodenkolloide. (Soil Sci. **39**. 171—75. März 1935.) GRIMME.

Viktor Neugebauer, *Die meliorierende Wirkung der Bewässerung auf alkalisierte Böden.* Das zur Bewässerung von Reisfeldern verwandte W., dessen Zus. näher beschrieben wird, verbesserte den alkalisierten Boden, da es Kalk in akt., wasserlöslicher Form zuführte, Na u. Cl auswusch, sowie den Boden an K u. — allerdings nur in sehr kleinen Mengen — P_2O_5 anreicherte. Als negative Wrkg. zeigte sich ein Verlust an organ. Substanz im Boden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **37**. 192—96. 1935. Topčider-Beograd, Landw. Vers.- u. Kontrollstat.) LUTHER.

—, *Chlorkohlenwasserstoffe zur Schädlingsbekämpfung.* Trichloräthylen u. Tetrachloräthan eignen sich gut zur Bekämpfung tier. Schädlinge. (Seifensieder-Ztg. **62**. 351. 24/4. 1935.) NEU.

G. O. Ocfemia, *Natriumarsenit gegen Aeginetia indica.* Die orientierenden Verss. ergaben, daß Na-Arsenit in 1%ig. Lsg. in 3—6 Tagen den Schädling sicher abtötet, in Substanz angewandt erfolgte schon Abtötung in 1 Tag. (Philippine Agriculturist **23**. 905—06. März 1935.) GRIMME.

J. C. Walker und **Karl Paul Link**, *Giftigkeit von Phenolverbindungen gegen gewisse Zwiebelschädlinge.* Verss. zeigten, daß die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolkern von entscheidendem Einfluß auf den Grad der Giftigkeit ist. OH in o-Stellung: Die Giftigkeit steigt mit dem Mol.-Gew., z. B. Phenol, Brenzcatechin, Pyrogallol. In p-Stellung: Abfall mit steigendem Mol.-Gew., z. B. Phenol Resorcin, Phloroglucin. Geprüft wurden 22 Phenolverbb. gegenüber Collelotrichum circinans, Gibberella saubinetii u. Aspergillus niger. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Bot. Gaz. **96**. 468—84. März 1935. Madison [Wisc.].) GRIMME.

H. von Lengerken, *Schädlinge und Schädlingsbekämpfung in der Apotheke.* III. (II. vgl. C. **1935**. I. 3589.) Besprochen werden die Schädlinge Moderkäfer, Schimmelkäfer, Plattkäfer, Speckkäfer u. ihre Lebensbedingungen. Zur Bekämpfung werden empfohlen: Areginal (I. G. FARBEN) u. Mo = 17 (CHEM. FABRIK MARIENFELDE, Berlin). (Pharmaz. Ztg. **80**. 375—76. 10/4. 1935. Berlin.) GRIMME.

D. Mann, *Pyrethrin, Rotenon und Nicotin.* Pyrethrin: Ausführlicher Bericht über Vork., Geschichte, Anbau u. Ernte, Kultur u. Handel von Pyrethrum (I), Chemie der Pyrethrine, Unters. u. Wertbest. von I, techn. Herst. der Pyrethrumextrakte, Verwendung von I zur Schädlingsbekämpfung, allgemeine Vorschriften zur Herst. von Präparaten u. Patente zur Herst. von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf der Grundlage von I. (Seifensieder-Ztg. **62**. 185. 26 Seiten bis 396. 8/5. 1935.) NEU.

M. C. Swingle und **J. F. Cooper**, *Giftigkeit nichtflüchtiger Nicotinzubereitungen gegen gewisse Lepidopteruskrankheiten von Gemüsepflanzen.* Vergebliche Verss. mit wl. u. nicht flüchtigen Nicotinverbb. u. wasserlöslichem Nicotinbitartrat. Während der Heerwurm u. der Fadenwurm ziemlich widerstandsfähig waren, wurden der Kohlwurm, die Diamantmotte u. der Schneidwurm sicher vernichtet. Nicotinkieselwolframat wirkte gegen alle Schädlinge mit Ausnahme des Fadenwurmes. Dimethylnicotinsulfat-Bentonit war in allen Fällen unwirksam. (J. econ. Entomol. **28**. 220—24. Febr. 1935.) GRIMME.

A. von Nostitz, *Ist die „Waldschlämmanalyse" nach von Kruedener auch für landwirtschaftliche Verhältnisse geeignet?* Die Waldschlämmanalyse nach v. KRUEDENER (Forstl. Wochenschrift Silva **26** u. **27** [1930], **41** [1931], **22** [1932]) kann mit der näher beschriebenen Abänderung bei sinngemäßer Beurteilung der Unters.-Ergebnisse auch für landwirtschaftlich genutzte Böden als einfaches allgemeines Orientierungsverf. in vielen Fällen recht gute Dienste leisten. Grundlegend hierfür ist aber eine vorherige, der Eigenart der landwirtschaftlich genutzten Böden angepaßte durchgreifende Bodenvorbereitung. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36**. 335—42. 1934. München, Techn. Hochschule.) LUTHER.

Amar Nath Puri, *Die Ammoniumcarbonatmethode zur Dispergierung von Böden zur mechanischen Analyse.* 10—20 g werden in einem 600-ccm-Becherglase, welches Marken bei 125 u. 250 ccm trägt, mit 250 ccm n. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. auf die Hälfte eingekocht, unter Bedecken mit 10 ccm Mineralöl zwecks Vermeidung des Schäumens. Zugeben von 4—8 ccm n. NaOH oder LiOH für je 10 g Boden, auffüllen auf 250 ccm u. wieder verkochen auf 125 ccm u. wieder auffüllen. LiOH war in der dispergierenden Wrkg. noch besser als NaOH. — Enthält der Boden viel Gips u. l. Salze, so gibt man nach der ersten Kochung mit n. $(NH_4)_2CO_3$ 100 ccm 2-n. $(NH_4)_2CO_3$ zur Suspension, filtriert durch BÜCHNER-Tiegel unter Nachwaschen mit 100 ccm 0,2-n. $(NH_4)_2CO_3$. Boden anschlämmen mit 250 ccm W., 8 Min. kochen, zugeben von 4—8 ccm n. NaOH oder LiOH. (Soil Sci. **39**. 263—70. April 1935. Lahore [Indien].) GRIMME.

Nerio Gaudenzi, *Volumetrische Methode zur Bestimmung von Kalk und Magnesia im Boden.* 10 g Boden mit 50 ccm konz. HCl 1 Stde. lang kochen, nach dem Erkalten auf 250 ccm auffüllen. 125 ccm Filtrat (= 5 g Boden), $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $KClO_3$ oxydieren (organ. Substanz wird zerstört), einengen, mit 5 ccm HNO_3 zum Sirup abdampfen, mit HCl aufnehmen, konz. (SiO_2 fällt aus), mit NH_3 Fe, Al, P u. Mn ausfällen, auffüllen auf 250 ccm u. filtrieren. 100 ccm Filtrat (= 2 g Boden) h. mit k. 10%ig. Oxalsäure ausfällen (Rotfärbung von Methylorange), wodurch der größte Teil des CaO als Oxalat in großen, reinen Krystallen ausfällt. Fällung durch Zusatz von NH_3 vervollständigen. 20 Min. stehen lassen, zugeben von 20 ccm konz. NH_3 u. 20 ccm 5%ig. Ammonarseniatlsg. zwecks Fällung des MgO, nach dem Erkalten Zugabe von 25 ccm NH_3 (D. 0,92),

12 Stdn. stehen lassen u. Nd. durch 4-cm-Filter filtrieren, mit sd. NH_3 auswaschen. Filter + Nd. in 100-ccm-Meßkolben mit H_2SO_4 (1:10) behandeln, Lsg. des Nd. durch Erwärmen auf dem W.-Bade unterstützen. Mit gleicher Säure auffüllen, 50 ccm Filtrat (= 1 g Boden) nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 (1:1) h. mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 0,0014 g CaO. Nach der Titration abkühlen, zugeben von 25—35 ccm H_2SO_4 (1:1), darauf von 1 g KJ u. mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat auf Gelb titrieren, $^1/_2$ Stde. stehen lassen u. Titration beenden ohne Indicator. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat = 0,002 016 g MgO. (Ann. R. Staz. sperim. Agraria. Modena. [N. S.] 3. 181—92. 1932/34.) GRIMME.

C. K. Johns, *Bestimmung der germiciden Kraft von Chlorverbindungen.* II. *Chloramin-T-Produkte.* (I. vgl. C. **1934.** II. 3547.) Vf. bringt einen Vergleich der Methoden zur Best. der germiciden Kraft von Chloramin T (Tochlorin) in Abwesenheit größerer Mengen organ. Substanz. Die Verss. ergaben die bisher übersehene Tatsache, daß stärkeres Verdünnen die p_H von schwach sauren Chloraminlsgg. zur alkal. Seite verschiebt. Vf. führt dies zurück auf die Ggw. von Bicarbonat. Die p_H-Verschiebung ist jedoch mit keiner Wrkg.-Verschlechterung verbunden, sondern bewirkt sogar noch eine Erhöhung. (Sci. Agric. **15.** 218—27. Dez. 1934. Ottawa [Ont.].) GRIMME.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **George E. Cox**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Granulierung von Kalksalpeterdüngemitteln.* Kalkstickstoff wird mit den zur Hydratisierung seines CaO- u. CaC_2-Geh. erforderlichen Mengen W. behandelt u. das hydratisierte Prod. mit einer gesätt., konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. vermischt, worauf man das Gemisch granuliert u. schnell bis auf einen W.-Geh. von 1—5% trocknet. Der $Ca(NO_3)_2$-Lsg. werden etwa 20—50% des hydratisierten Kalkstickstoffs zugesetzt. Bei Verwendung von $Ca(NO_3)_2$ in fester Form wird die erforderliche Menge W. zugesetzt. Man erhält ein lagerfähiges, nicht staubendes Düngemittel von einheitlicher Korngröße. (**A. P. 1 989 684** vom 27/4. 1932, ausg. 5/2. 1935.) KARST.

Chemische Fabrik Marktredwitz Akt.-Ges., Marktredwitz, *Saatgutbeizmittel für Naß- und Trockenbeizung,* bestehend ausschließlich aus den K-Salzen des kernmercurierten Phenols oder Kresols sowie deren Derivv., z. B. Oxymercurichlorphenol-, -xylenol-, -bromphenol-, -chlorkresol-, Methylmercuriphenol-, Mercuridiphenol- oder Rhodanmercuriphenolkalium. Die K-Salze haben besonders gegenüber Weizensteinbrand eine wesentlich bessere Wrkg. als die Na-Salze. (**Oe. P. 140 949** vom 25/8. 1933, ausg. 11/3. 1935.) GRÄGER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Max Engelmann** und **Albert L. Flenner**, Wilmington, Del., V. St. A., *Halborganische Quecksilbersalze mit Fettsäuren.* Durch Rk. von Alkyl- oder Arylquecksilberhydroxyden mit höhermolekularen Fettsäuren, z. B. des *Methyl-, Butyl-, Propyl-, Amyl-, Phenyl-, Tolyl-, Naphthyl-* u. *Xylylquecksilberhydroxyds* mit *Ölsäure, Stearinsäure, Linolsäure, Ricinolsäure* u. *Laurinsäure,* sowie mit *Sebacinsäure,* oder durch doppelte Umsetzung von Alkyl- oder Arylquecksilbersalzen mit Metallsalzen der Fettsäuren werden Organoquecksilbersalze der Fettsäuren erhalten. Diese sind in pflanzlichen u. mineral. Ölen l. u. besitzen *fungicide* u. *insekticide Eigg.* — *Äthylmercuristearat,* F. 72°, l. in A., Ä., Mineralöl usw. — *Phenylquecksilberpalmitat,* F. 56°, ll. in organ. Lösungsmm. u. Ölen. — *Phenylmercurioleat,* hochviscoses Öl. — 2 Beispiele erläutern auch die Herst. von *Pflanzenschutzmitteln* bzw. *Saatgutbeizen* in emulgierter u. in Pulverform. (**A. PP. 1 993 776, 1 993 777** vom 28/7. 1932, ausg. 12/3. 1935.) EBEN.

Rudolf Christiansen, Drammen, Norwegen, *Spritzmittel für Fruchtbäume, insbesondere Birnbäume.* Formalin wird mit NH_3-W. vermengt u. mit einer aus Soda u. Harz gewonnenen Harzseifenlsg. versetzt, gegebenenfalls noch mit einem weiteren Zusatz eines alkal. Auszuges von Pflanzenteilen der Calendula officinalis. (**N. P. 55 036** vom 21/2. 1933, ausg. 25/3. 1935.) DREWS.

Max Skaller, Berlin-Westend, *Herstellung eines festen schwefelkohlenstoffhaltigen Mittels zur Schädlingsbekämpfung, Ungeziefervertilgung und Desinfektion.* In CS_2 (950 g) wird eine Fettsäure (10 g Stearinsäure) gel. u. eine zur Verseifung erforderliche Menge alkoh. NaOH (40 ccm n. NaOH) zugefügt. Es bildet sich eine gelförmige M. mit 96 bis 97% CS_2, die zwecks Entw. von SO_2 abgebrannt werden kann. (**Schwz. P. 169 975** vom 18/9. 1933, ausg. 1/9. 1934. D. Prior. 24/9. 1932.) GRÄGER.

Soc. An. La Nouvelle Montagne, Engis, Belgien, *Natriumfluorid.* Natriumsilicofluorid wird mit Na_2CO_3 in Ggw. von W. in der Hitze neutralisiert. Das Salz ist

als *Insektenbekämpfungsmittel* geeignet. (**Belg. P. 391 940** vom 28/10. 1932, Auszug veröff. 25/4. 1933.) HOLZAMER.

Emil Burghardt, Wien, *Wanzenvertilgungsmittel*, bestehend aus einer wss. Alaunlsg., der Gummi arabicum zugesetzt ist. (**Oe. P. 141 167** vom 26/3. 1834, ausg. 25/3. 1935.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. A. Baernstein, *Die Verwendung von Ba-Verbindungen als Flußmittel.* Durch Zusatz von ungefähr $^1/_2$ kg natürlichem $BaCO_3$ mit 10—20% besonders geschmolzenem BaO auf 1 t Metallschmelze wurden günstige Wrkgg. hervorgerufen. Diese Form von Ba-Verbb. hatte sich nach vielen Verss. als besonders geeignet erwiesen. Das saure Ofenfutter wurde weniger angegriffen. Unter anderem wurden die Schlacken flüssiger u. die Metallschmelze zeigte weniger Neigung zu Gas- u. Oxydeinschlüssen. (Bull. Amer. ceram. Soc. **13**. 331—33. Dez. 1934. St. Louis, Missouri, U. S. A., National Pigments and Chemical Comp.) SCHUSTERIUS.

A. Thum, *Das heutige Gußeisen und seine Verwendungsmöglichkeiten in der Konstruktion.* (Gießerei **22**. (N. F. 8.) 214—18. 10/5. 1935. Darmstadt.) FRANKE.

Max Hempel und **Carl-Hans Plock**, *Schwingungsfestigkeit und Dämpfungsfähigkeit von unlegierten Stählen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung.* Nach Klärung einiger Fragen der Prüfmethodik wie Erörterungen über Zusatzdämpfung u. Frequenzfaktor sowie Ermittlung der stat. Festigkeitswerte verschiedener Stähle nach voraufgegangener Schwingungsbeanspruchung wird der Einfluß des Kohlenstoffs auf Schwingungsfestigkeit u. Dämpfungsfähigkeit an unter- u. übereutektoiden Stählen ermittelt. Es zeigt sich bei einem eutektoiden Stahl ein Höchstwert der Schwingungsfestigkeit wie auch der Zugfestigkeit u. der 0,2-Grenze. Über die Dämpfungsfähigkeit in Abhängigkeit vom C-Geh. läßt sich keine Beziehung aufstellen. Über die Richtung der Dämpfungsänderung mit der Beanspruchungszeit wurde folgendes festgestellt: Bei Stählen über 0,5% C fällt die Dämpfung bei Beanspruchung in Höhe der Schwingungsfestigkeit bis zur Erreichung der stabilen Dämpfung in jedem Falle ab. Bei Stählen unter 0,5% ist diese Änderung nicht eindeutig. Bei einigen Werkstoffen wurde die Dämpfung bei gleicher Belastung u. Lastwechselzahl unterhalb der Schwingungsfestigkeit ermittelt, ebenso die Streuung der Dämpfung festgestellt. Der Einfluß von Si u. Mn auf die Schwingungseigg. wurde in einer Vers.-Reihe ermittelt. Von zwei C-Stählen, von denen der eine fast eutektoiden (0,77% C), der andere geringeren C-Geh. (0,39% C) aufweist, wurden durch entsprechende Wärmebehandlungen verschiedene Gefügezustände erhalten. Es zeigte sich, daß die Gefüge hoher stat. Festigkeit hohe Schwingungsfestigkeit u. geringe Dämpfung aufweisen. Die Gefüge niedrigerer stat. Festigkeit zeigen auch geringere Schwingungsfestigkeit; ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Enddämpfung u. der Schwingungsfestigkeit konnte bei den Gefügen geringerer Festigkeit nicht gefunden werden. Die Änderung der Dämpfung mit der Lastwechselzahl erfolgt für den Stahl mit 0,77% C in allen Gefügezuständen im gleichen Sinne wie bei den Stählen mit verändertem C-Geh. (> 0,5% C), d. h. die Dämpfung nimmt mit der Beanspruchungszeit ab; für den Stahl mit 0,39% C in allen Gefügezuständen dagegen waren die Dämpfungsänderungen nicht einheitlich. — Ein Vergleich der aus dem Zugdruckvers. gefundenen Schwingungsfestigkeiten mit den aus dem stat. Zugvers. ermittelten Festigkeitswerten ergab keine genügende Übereinstimmung der Verhältniszahlen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **17**. 19—31. 1935.) FRANKE.

A. Lissner, *Welche Anforderungen können wir derzeit an korrosions- und hitzebeständige Eisen- und Stahlsorten stellen?* (Petroleum **31**. Nr. 15. Suppl. 1—7. 10/4. 1935. Brünn. — C. **1935**. I. 3186.) FRANKE.

Howard L. Miller, *Herstellung eines neuen niedriglegierten Stahles mit hoher Festigkeit für Transportmittel.* Beschreibung des von der REPUBLIC STEEL CORP hergestellten Stahls „Republic Double Strength" (0,12% bzw. 0,30% C, 0,50—1,00% Mn, 0,50 bis 1,50% Cu, 0,40—0,80% Ni, 0,20% Mo), infolge der Bldg. einer dichten, festhaftenden Zunderschicht korrosionsbeständig; durch seine geringe Neigung zur Lufthärtung für Lichtbogen u. Widerstandsschweißung geeignet. (Steel **96**. Nr. 17. 39—40. 29/4. 1935. Youngstown, O., Republic Steel Corp.) FRANKE.

W. C. Ellis und **Earle E. Schumacher**, *Magnetische Werkstoffe. Ein Überblick von den Strukturen ausgehend.* Für die wichtigsten magnet. Materialien wird die Abhängigkeit

der magnet. Eigg. von der Struktur eingehend besprochen. Dabei wird die natürliche Einteilung in weiche u. harte oder Dauermagnetmaterialien angewendet. Die erste Gruppe umfaßt magnet. Fe, Si-Stähle, Fe-Ni-, Fe-Co- u. Fe-Ni-Co-Legierungen, die zweite Gruppe bilden die bekannten C-Stähle u. legierten Stähle, sowie die neu entwickelten, ausscheidungshärtenden α-Mischkrystalltypen: Fe-Ni-Al- u. Fe-Co-Mo-Legierungen. — Während bei den weichen Werkstoffen Verunreinigungen sorgfältig entfernt werden, um die Hysteresisschleife so schmal wie möglich zu gestalten, werden bei den harten Werkstoffen Legierungselemente absichtlich zugesetzt, um die Hysteresisschleife zu verbreitern. Die zur Entfernung der Verunreinigungen verfügbaren Verff. werden besprochen, ebenso die metallurg. Handgriffe zur Herst. gewisser magnet. Materialien in Staubform. Die Eigg. der Dauermagnete lassen sich auf Ausscheidungseffekte zurückführen, die durch den Zerfall übersättigter Mischkrystalle eingeleitet werden. (Metals and Alloys **5**. 269—76. **6**. 26—29; Bell System techn. J. **14**. 8—43. Jan. 1935. Bell Telephone Lab., Inc.) GOLDBACH.

R. Cazaud, *Das Zink und seine Legierungen vom Standpunkt der Korrosion.* Festigkeit u. Korrosionsverh. der Totalinlegierungen (totalement inaltérable), Al-Zn-Legierungen teilweise mit Sb-, Mg- u. Ti-Zusätzen. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 440—44. Okt. 1934.) GOLDBACH.

A. Dumas, *Aluminium und seine Legierungen.* Eigg. von Rein-Al u. der gebräuchlichsten Al-Walz- u. Gußlegierungen. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 399—403. Okt. 1934.) GOLDBACH.

E. Drouilly, *Die selbstschützenden Aluminiumlegierungen, die Alumaglegierungen.* Der Vorgang des Selbstschutzes bei Al-Legierungen: Gefüge besteht nur aus homogenen Mischkrystallen, möglichst geringe Unterschiede im Potential der Legierungsbildner, möglichst feine Struktur zur Erleichterung der Filmbldg. u. seine Verwirklichung bei Legierungen vom Magnaliumtyp. Eigg. der französ. Magnaliumlegierung „A l u m a g". (Aciers spéc. Mét. Alliages **9** (10). 404—07. Okt. 1934.) GOLDBACH.

F. P. Laudan, *Duralumin im Flugzeugbau.* Eigg. von Duralumin. Schilderung der Formgebung u. Verb. von Duraluminteilen bei der BOEING AIRCRAFT COMP. Korrosionsschutz durch anod. Oxydation u. Anstrich (D u c o). Kurzer Hinweis auf die Verwendung von Stählen. (Metal Progr. **27**. Nr. 4. 39—42. April 1935. Seattle, Washington, Boeing Aircraft Comp.) GOLDBACH.

Richard R. Kennedy, *Der Einfluß erhöhter Temperatur auf die Festigkeit und Volumbeständigkeit einiger Aluminiumlegierungen des Luftfahrzeugbaus.* 4 Al-Legierungen wurden bis zu 192 Stdn. lang Tempp. zwischen 175 u. 300° ausgesetzt u. die dabei eintretenden Änderungen der Festigkeit u. der Probeabmessungen festgestellt. Am wenigsten wurden die wärmebehandelten Cu-Ni-Mg-Legierungen (X- u. Y-Legierungen) beeinflußt; beträchtliche Dimensionsveränderungen erlitt die Legierung mit 4% Cu u. 0,7% Si. Die Legierung mit 5% Si u. 1,25% Cu wies von allen untersuchten Legierungen die geringste Härte u. Festigkeit auf. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **5**. 48—70. Dez. 1934. Dayton, Ohio, War Department, Air Corps, Material Div.) GOLD.

E. Drouilly, *Die Frage der Flaschen und Gefäße aus Leichtmetall.* Über die Herst. u. Eigg. von Flaschen aus Leichtmetall für den Transport komprimierter Gase. Die besonderen Anforderungen an solche Gefäße wurden am besten durch die Alumaglegierungen erfüllt, die den Magnaliumlegierungen verwandt sind. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 586—90. Okt. 1935.) GOLDBACH.

J. Herenguel und **G. Chaudron**, *Die Reinigung von Magnesium und Calcium durch Destillation.* Besprechung der neu entwickelten Apparaturen. Bei Mg wurde ein Reinheitsgrad von 99,99%, bei Ca von 99,5% erzielt. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 415—17. Okt. 1934.) GOLDBACH.

N. C. Hypher, *Die Röntgenuntersuchung von Magnesiumgußstücken.* An 13 Röntgenaufnahmen von Mg-Gußteilen wird das Aufdecken von Gußfehlern mittels Grobstrukturunterss. erläutert. (Metallurgia **11**. 151—53. April 1935. High Duty Alloys, Ltd.) GOLDBACH.

Edgar R. Larsen, *Die technische Herstellung von metallischem Beryllium.* Nach Hinweis auf eine neu errichtete Anlage, die nach einem neuen vereinfachten Verf. (keine näheren Angaben) arbeitet u. Be in großen Mengen zu niedrigen Preisen herstellen kann, wird auf die dadurch mögliche erweiterte Verwendung von Be u. dem daraus entstehenden Nutzen eingegangen: Erhöhte Schneidhaltigkeit bei Werkzeugstählen; schußsichere Panzerplatten; hochfeste Be-Al-Legierungen für den Leichtbau; Be-Al-Legierungen haben nur unmerkliche Wärmeausdehnung. Be-Plattierungen sind elektrolyt.

auf Cu, Ni, Fe, Al u. allen Leichtmetallegierungen möglich, nachfolgende Warmbehandlung führt zur Legierungsbldg. mit dem Grundmetall, wodurch größte Haftfestigkeit gewährleistet. Be ist ein starkes Desoxydationsmittel, bei Anwendung in Cu tritt dabei noch eine Steigerung der Leitfähigkeit bis zu 20% ein. Be-Bronzen finden wegen guter Ermüdungseigg. als Federn Verwendung, sie sind außerdem sehr korrosionsbeständig u. warmfest. Legierungen aus Fe, Cr, Ni u. Be sind den V2A-Stählen in der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig, in Härte u. Festigkeit überlegen. — Aufzählung der Festigkeitseigg. von Be-Cu-Legierungen. (Min. Congr. J. **21**. Nr. 4. 26. 35. April 1935. Beryllium Alloys Co., Inc.) GOLDBACH.

E. M. Wise und **J. T. Eash**, *Die Eigenschaften der Platinmetalle. I. Festigkeit und Anlaßverhalten von Platin, Palladium und einigen ihrer gebräuchlichen Legierungen.* Hochreines Pt, das durch Kaltziehen 50% Querschnittsabnahme erfahren hat, weist eine Festigkeit von 25,3 kg/qmm, eine Proportionalitätsgrenze von 19 kg/qmm, eine Dehnung von 2,5% bei 2 Zoll Meßlänge u. 95% Einschnürung auf. Nach Anlassen bei 1100° beträgt die Festigkeit 14 kg/qmm, die Dehnung 30% u. die Einschnürung 93%. Mäßiger Zusatz von Legierungselementen erhöht Festigkeit u. Anlaßtemp., ohne der Dehnung zu schaden. Eine typ. derartige Legierung (mit 20% Ir) hat nach 50% Querschnittsverminderung durch Kaltziehen eine Festigkeit von 98 kg/qmm, eine Proportionalitätsgrenze von 70 kg/qmm, eine Dehnung von 2,5% u. eine Einschnürung von 85%. Anlassen bei 1400° führt zu 65 kg/qmm Festigkeit, 42 kg/qmm Proportionalitätsgrenze, 20% Dehnung u. 88% Einschnürung. — Handelsüblich reines Pd entwickelt nach 50% Kaltverdichtung 33 kg/qmm Festigkeit, 22 kg/qmm Proportionalitätsgrenze, 1,5% Dehnung u. 91,5% Einschnürung. Anlassen bei 800° ergibt 21 kg/qmm Festigkeit, 39% Dehnung u. 91,5% Einschnürung. Durch Zusatz von 4% Ru u. 1% Rh gehärtetes Pd besitzt nach 50% Kaltverdichtung 50 kg/qmm Festigkeit, 35 kg/qmm Proportionalitätsgrenze, 3% Dehnung u. 84,5% Einschnürung. Nach Glühen bei 800° ändern sich diese Werte in 38,5 kg/qmm, 15 kg/qmm, 25,5% u. 84%. — Mit steigender Anlaßtemp. nahm die Dehnung aller kaltgezogenen Drähte bis zu einem Höchstwert zu u. fiel dann langsam ab. Die Einschnürung, die anfänglich schon sehr groß war, wurde durch das Anlassen nur wenig beeinflußt. Für reines Pd sind die Wrkgg. der Dauer u. der Atmosphäre beim Anlassen untersucht worden. Für eine Reihe von Pt- u. Pd-Legierungen sind die günstigsten Anlaßtempp. mitgeteilt u. ihre Eigg. vor u. nach dem Anlassen zusammengestellt. (Metals Technol. **1**. Nr. 8. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 584. 12 Seiten. Dez. 1934. Bayonne, N. J., The International Nickel Co., Research Labor.) GOLDBACH.

L. Hunsicker, *Zahlenmäßige Entwicklung von Schweißzeitfunktionen und ihre Übertragung in Nomogramme.* Entw. einer Gleichung für die Schweißzeit beim Acetylenschweißen u. Übertragung in Nomogramme. (Autogene Metallbearbeitg. **28**. 129—32. 1/5. 1935. Knapsack.) FRANKE.

J. G. Pearce, *Das Schweißen von Gußeisen: Einige metallurgische Überlegungen.* (Foundry Trade J. **52**. 313—14. 316. 9/5. 1935. British East Iron Res. Assoc.) FRANKE.

—, *Das autogene Schweißen von Kupfer und seinen Legierungen.* Allgemeine Übersicht. (Apparatebau **47**. 89—94. 99—104. 28/4. 1935. Frankfurt a. M.-Griesheim, Forschungslabor. des Werkes Autogen der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) FRANKE.

E. Raub, *Der Einfluß von Zusätzen zu Nickelbädern auf die Schädlichkeit des Eisens.* Es wurde der Einfluß von organ. Verbb. (Milchzucker, Brenzcatechin, Benzoesäure Milchsäure, Citronen- u. Weinsäure) u. anorgan. Verbb. (flußsaure Salze), welche Eisen komplex binden u. dadurch Anreicherung von Eisenionen im Nickelbade verhindern, untersucht. Die Verss. hatten folgende für die Praxis der Vernicklung wichtige Ergebnisse: Es gelingt nur in beschränktem Maße, die Schädlichkeit des Eisens durch Komplexbldg. zurückzudrängen. Bei verhältnismäßig niederer p_H-Zahl (nicht über 4) verhindern sie das Abblättern der Ndd. auch bei verhältnismäßig hohen Eisengehh. der Bäder. Bei höherer p_H-Zahl (5—6), wie sie in der Praxis üblich ist, wurde ein zwar noch deutlicher, aber doch weit geringerer Einfluß beobachtet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei höherer p_H-Zahl leicht kolloidale Komplexverbb. in den Ndd. eingebaut werden. Von den untersuchten Zusätzen verhielt sich am günstigsten die Citronensäure, dann die Weinsäure; Milchsäure, Milchzucker u. mehrere andere Zusätze haben nachteiligen Einfluß auf die Vernicklung. (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramtes Edelmetalle Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd **9**. 1—8. April 1935.) FRANKE.

M. Parmentier, *Über die Korrosion des Kupfers.* Die Vorgänge bei der Korrosion

von Cu u. Messing, das Abbeizen der korrodierten Schicht. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 418—20. Okt. 1934.) GOLDBACH.

F. Renaud, *Das Korrosionsverhalten von reinem Nickel, Kupfernickel, Neusilber und Inconel und die sich daraus ergebenden Anwendungen.* Umfassende Zusammenstellung der physikal. Eigg. der verschiedenen Werkstoffe u. Angaben (meist als Gewichtsverlust) über ihr Verh. gegen verschiedene korrosive Medien. Verwendungsbeispiele. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 387—98. Okt. 1934.) GOLDBACH.

J. Mahul, *Blei und Korrosion.* Ausführliche Angaben (meist Gew.-Verlust, teilweise auch Eindringtiefe) über das Verh. von Pb beim Korrosionsangriff durch Atmosphärilien, im Boden, in verschiedenen Wässern, bei Verwendung im Bauwesen u. in der chem. Industrie. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 425—39. Okt. 1934.) GOLDB.

Carl Irving Hayes, Amerika, *Wärmebehandlung von Metallen in bestimmten Ofenatmosphären.* Das Gut wird in einem Schutzgas geglüht, welches durch Verbrennen von Gas u. Luft außerhalb des Glühraumes erhalten ist u. aus N_2 u. CO_2 sowie kleinen Gehh. an CO, O_2, CH_4 u. H_2 besteht; zwischem diesem Schutzgas u. der Außenluft liegt ein Schleier aus demselben Schutzgas, um eine Vermischung der Luft mit der eigentlichen Schutzatmosphäre zu verhindern. — Es wird eine Schutzatmosphäre im Ofen erhalten, in welcher ein oxydationsloses Glühen bis zu Tempp. von ca. 1560° stattfinden kann. (**F. P. 739 672** vom 19/5. 1932, ausg. 16/1. 1933. **E. P. 389 202** vom 12/12. 1931, ausg. 6/4. 1933. **A. P. 1 851 831** vom 6/2. 1931, ausg. 29/3. 1932. **Belg. P. 388 616** vom 19/5. 1932, Auszug veröff. 20/12. 1932.) HABBEL.

Link-Belt Co., Chicago, Ill., übert. von: **Carl F. Lauenstein**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Metallbehandlung. Wärmebehandlung von weißem Gußeisen*, bestehend im Erhitzen auf ca. 900°, Halten bei dieser Temp. genügend lange, um den C teilweise auszuscheiden u. ihn äußerst viele, verhältnismäßig kleine u. feinverteilte C-Kerne bilden zu lassen, Erhitzen auf ca. 1000°, Halten auf dieser Temp. genügend lange, um den Rest des C auszuscheiden u. an die bestehenden Kerne wandern zu lassen, Abkühlen auf ca. 760°, Halten auf dieser Temp. für ca. 1 Stde., Abkühlen auf ca. 650° mit einer Geschwindigkeit von ca. 8° je Stde., beliebige Schlußabkühlung. — Schnelltemperverf. zur Erzielung schmiedbaren Gußeisens. (**A. P. 1 987 481** vom 17/2. 1930, ausg. 8/1. 1935.) HABBEL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: **M. Langenohl**, Gelsenkirchen, *Herstellung von nicht harten Schleudergußrohren.* Die h. Rohre werden während der Herst. oder unmittelbar nach dem Guß mit einer Mischung aus feinzerteiltem Zink u. Eisen behandelt. Diese Mischung kann als Paste auf die Innenwand der Gußform aufgetragen sein oder die fertigen Rohre werden in diese Mischung eingebettet. Vgl. D. R. P. 597 602; C. **1934**. II. 1841. (**F. P. 744 504** vom 24/10. 1932, ausg. 22/4. 1933. D. Priorr. 22/2. u. 8/6. 1932. **E. P. 393 470** vom 20/10. 1932, ausg. 29/6. 1933. D. Prior. 8/6. 1932. **E. P. 401 875** vom 20/10. 1932, ausg. 14/12. 1933. D. Prior. 22/2. 1932. **Belg. P. 391 844** vom 25/10. 1932, Auszug veröff. 25/4. 1933. D. Priorr. 22/2. u. 8/6. 1932.) HABBEL.

Belge D'Electro-Synthèse „Sobelsyn", Belgien, *Herstellung von Halbzeug aus Eisen.* Das Fe-Erz wird in dicken Stücken in einer Retorte auf Rotglut erhitzt; durch die Retorte wird ein reduzierendes Gas geleitet, insbesondere Leuchtgas, Wassergas, Generatorgas oder CH_4-haltiges Kokereigas. (**Belg. P. 392 186** vom 9/11. 1932, Auszug veröff. 25/4. 1933.) HABBEL.

Richard S. Mc Caffery, Madison, Wis., V. St. A., *Herstellung von Bessemerstahl.* In einem sauren Konverter werden durch oxydierendes Blasen die Elemente, welche leichter als Fe oxydieren, Si, Mn u. C, bis auf Spuren entfernt; das Fe wird hierbei durch P gegen Verbrennen geschützt; dann wird durch Zugabe von Erdalkali- oder/u. Alkalimetall der P aus dem Bad entfernt. — Es wird ein sehr reines Fe erhalten, welches nur z. B. 0,03% P u. prakt. kein Mn, Si u. C enthält. (**A. P. 1 976 354** vom 3/12. 1931, ausg. 9/10. 1934.) HABBEL.

James E. Lose und **Ralph H. Watson**, Munhall, Pa., V. St. A., *Nutzbarmachung von Siemens-Martinschlacke.* Die Schlacke des bas. Herdofens wird in Ggw. eines Red.-Mittels geschmolzen u. ein Fe mit hohem Mn- u. P-Geh. erhalten; in einem bas. Konverter wird diese Fe-Legierung weiter behandelt, das Mn oxydiert u. eine Mn-reiche Schlacke, die weiter auf Ferromangan verarbeitet werden kann, u. ein P-reiches Fe erhalten, dessen P-Geh. dann durch Oxydation verschlackt wird. — Aus der Herd-

ofenschlacke wird Mn, P u. Fe zurückgewonnen. (**A. P. 1 979 753** vom 14/11. 1932, ausg. 6/11. 1934.) HABBEL.

Deutsche Gold & Silber Scheideanstalt, vormals Roessler, übert. von: **Walter Beck**, Frankfurt a. M., und **Klaus Bonath**, Cronberg, *Schmelzbad zum Zementieren von Eisen, Stahl u. dgl.* Das Bad besteht aus Alkalicyanid, $BaCl_2$, Sr-Salzen u. alkal. Ba-Verbb., wie BaO, $Ba(OH_2)$ oder $BaCO_3$. Ein Teil dieser alkal. Ba-Verbb. kann durch alkal. Sr-Verbb. ersetzt sein. Der Geh. an $BaCl_2$ soll mindestens 4-mal so groß sein wie der Geh. an Alkalicyanid, z. B. an NaCN. Zur Erhöhung der Dünnfl. der Schmelze kann Alkalichlorid zugesetzt werden. — Das Bad besitzt für lange Dauer eine hohe Wirksamkeit. (**A. P. 1 980 152** vom 3/3. 1932, ausg. 6/11. 1934. D. Prior. 5/3. 1931.) HABBEL.

Ellwood Ivins, Oak Lane und **Horace S. Kircher**, Lansdale, Pa., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stahl.* Das Glühgut wird mit einem Überzug aus Sn, Zn oder Cd versehen, der zu einem äußerst dünnen Film verwalzt wird; dann wird das Glühgut in einer solchen Atmosphäre u. bei solchen Tempp. geglüht, daß das Metall des Films in Oxyd umgewandelt wird, welches leicht an der Oberfläche des Gutes haftet. — Das Glühgut wird durch den Überzug vor Oxydation geschützt. (**A. P. 1 978 265** vom 16/2. 1934, ausg. 23/10. 1934.) HABBEL.

Soc. An. des Laminoirs, Hauts Fourneaux, Forges, Fonderies et Usines de la Providence, Belgien, *Kontinuierliche Wärmebehandlung gewalzter Stähle.* Das gewalzte Gut wird in der Längsrichtung mit regelbarer Geschwindigkeit u. regelbarer Eintauchtiefe durch eine Abschreckfl. geführt. Vor dem Abschrecken kann das Gut zur Erzielung einer gleichmäßigen u. bestimmten Abschrecktemp. einen Ofen durchlaufen. — Unter Ausnutzung der Walzhitze wird das Walzgut, insbesondere Eisenbahnschienen, gleichmäßig u. in bestimmter Tiefe gehärtet. (**F. P. 726 440** vom 27/10. 1931, ausg. 28/5. 1932. **Belg. P. 385 643** vom 13/1. 1932, Auszug veröff. 4/9. 1932. F. Prior. 27/10. 1931.) HABBEL.

Alfred Augustus Thornton, London, bzw. **Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Düsseldorf, *Warmbehandlung von Stahl, Stahllegierungen, Kupfer oder Bronze vor deren Kaltverformung.* Die Legierungen werden vor der Kaltverarbeitung von hohen Tempp. schnell abgekühlt; diese Tempp. liegen für Stahl u. Stahllegierungen zwischen 300° u. dem Ar_1-Punkt, für Cu u. Bronze bei 400—700°; Stahlgegenstände können vorher geglüht u. dann von dieser Glühtemp. bis auf die vorgenannte Temp. schnell u. von da langsam abgekühlt werden. — Es wird ein Eigenspannungszustand erzeugt, der dem durch die nachträgliche Kaltverarbeitung entstehenden Spannungszustand entgegenwirkt. Vgl. Oe. P. 138 013; C. **1935**. I. 2438. (**E. P. 420 514** vom 23/2. 1933, ausg. 3/1. 1935. **Oe. P. 139 827** vom 16/2. 1933, ausg. 10/12. 1934. D. Prior. 27/2. 1932.) HABBEL.

Crane Co., Chicago, übert. von: **Harold A. Eckman**, Oak Park, und **Henry W. Maack**, Chicago, Ill., V. St. A., *Abdeckmittel bei der Nitrierhärtung*, bestehend aus 30—40% Ammoniumphosphat in Lsg., 3—10% H_3BO_3 in wss. Lsg. u./oder 1—7% $ZnCl_2$ in saurer Lsg. u. einem Gemisch aus 35—90% Sn-Pulver, 5—60% gemahlener SiO_2 u. 1—25% gemahlenem Kaolin. Das Abdeckmittel kann z. B. bestehen aus einer Lsg. von 21% Ammoniumphosphat, 5% $ZnCl_2$, 4% H_3BO_3, 21% HCl u. 49% H_2O sowie einer Mischung aus 70% Sn-Pulver, 4% gemahlenem Kaolin u. 26% gemahlener SiO_2. (**A. P. 1 980 670** vom 20/6. 1931, ausg. 13/11. 1934.) HABBEL.

A. O. Smith Corp., übert. von: **Herbert Harris**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Lufthärtender Stahl* bestehend aus 0,1—0,25% C, 1,5—2% Mn, 3—4% Cu, Rest Fe, insbesondere aus 0,16% C, 2% Mn, 4% Cu, Rest Fe. Der Stahl kann bis zu 0,5% Cr enthalten. — Der Stahl ist leicht verarbeitbar u. besitzt nach der Luftkühlung hohe Zugfestigkeit, Härte u. Zähigkeit. (**A. P. 1 976 341** vom 27/6. 1932, ausg. 9/10. 1934.) HABBEL.

Natural Products Refining Co., Jersey City, übert. von: **Joseph J. Vetter**, Hackensack, N. J., V. St. A., *Herstellung von Eisen-Chromlegierungen* direkt aus Cr-Erzen. Die Erze werden unter Zusatz eines Materials, welches mit einem Teil des Cr-Geh. der Erze ein Chromat bildet, z. B. eines Alkalicarbonats, u. unter Zusatz von CaF_2 geröstet, wobei ein Schmelzen des CaF_2 vermieden werden muß; das Chromat wird entfernt, der Rest nach Zugabe eines Red.-Mittels geschmolzen, wobei sich eine Schlacke mit dem CaF_2 bildet, u. dann Fe-Schrott zugesetzt, um den erforderlichen Fe-Geh. der Legierung zu erhalten. — Das Verf. eignet sich besonders für Cr_2O_3 enthaltende Erze. (**A. P. 1 975 338** vom 10/9. 1932, ausg. 2/10. 1934.) HABBEL.

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien (Erfinder: **Franz Leitner**, Kapfenberg), *Korrosionssichere und feuerbeständige Stahllegierungen* nach Patent Nr. 130 917, dad. gek., daß Cr-Ni-Stahllegierungen mit ca. 5—15% Ni einen Zusatz von 0,05—1% Ta enthalten. — Durch den Ta-Zusatz wird die Neigung zur interkrystallinen Korrosion aufgehoben. (**Oe. P. 140 188** vom 17/9. 1931, ausg. 10/1. 1935. Zus. zu **Oe. P. 130 917**; **C. 1933. I. 2745**) HABBEL.

William Herbert Hatfield, Hathersage, Derbyshire, und **Joseph Fenwick Bridge**, Handsworth, Sheffield, *Stahllegierungen, insbesondere für Kaltziehwerkzeuge.* Die Stähle besitzen die n. Zus. eines Schnelldrehstahles (bis 1% C, 8—25% W, bis 8% Cr, bis 3% V u. evtl. bis 20% Co u./oder bis 8% Mo) u. außerdem bis 2% Al. Die Werkzeuge werden durch Nitrieren gehärtet. Vor der Nitrierhärtung sollen die Werkzeuge von 1000—1300°, z. B. von 1150° in Öl, Luft oder W. schnell abgekühlt u. dann zwecks Erzielung der sogenannten Rotgluthärte bei 500—700°, vorzugsweise nicht unter 550°, angelassen werden. — Die Werkzeuge besitzen eine sehr verschleißfeste Oberflächenschicht auf einem harten, warmfesten Kern. (**E. P. 419 621** vom 25/7. 1933, ausg. 13/12. 1934.) HABBEL.

General Motors Corp., übert. von: **Alfred L. Boegehold** und **Arthur A. Peterson**, Detroit, Mich., V. St. A., *Ventilstahl*, bestehend aus 0,3—0,5% C, 3,4—4,4% Si, 2,6—3% Cr, 0,2—0,6% Al, 0,75—1,5% Mo, 0,25—1,5% Ti, Rest Fe. — Der Stahl widersteht wechselnder Erhitzung u. Kühlung u. den korrodierenden Einflüssen der Verbrennungsprodd. von Explosionsmotoren bei hohen Tempp. u. ist daher für Auslaßventile gut geeignet. (**A. P. 1 981 898** vom 7/12. 1932, ausg. 27/11. 1934.) HABBEL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Herstellung von Straßenbahn- und Eisenbahnschienen aus Verbundstahl.* Die zum Gießen des Blockes benutzte Kokille besitzt eine Trennwand, welche nach Eingießen u. oberflächlicher Erstarrung des harten Stahles herausgezogen wird; dann wird der weiche Stahl eingegossen. Der harte Stahl besteht aus 0,8% C, 0,8% Mn, 0,25% Si u. evtl. Legierungszusätzen an Cr, Mo, V u. Ni; der weiche Stahl enthält nur 0,25—0,3% C. — Es werden zähe Schienen mit harter Lauffläche erhalten, deren Verbundschichten nicht durch eingeschweißtes Fremdmaterial voneinander getrennt sind. (**F. P. 745 752** vom 14/11. 1932, ausg. 16/5. 1933. **E. P. 410 121** vom 7/11. 1932, ausg. 7/6. 1934. **Belg. P. 392 185** vom 9/11. 1932, Auszug veröff. 19/5. 1933.) HABBEL.

Moore Drop Forging Co., übert. von: **John M. Collins**, Springfield, Mass., V. St. A., *Vereinigen von Metallen.* Auf die Oberfläche eines Stückes aus Eisen wird sofort nach dem Gießen oder Schmieden ein geschmolzenes Metall oder eine derartige Legierung aufgeblasen, die eine erhöhte Aufnahmefähigkeit für N besitzt, z. B. Al oder eine Al-Legierung; das Behandlungsgut soll hierbei auf einer Temp. gehalten werden, die über dem F. des aufgeblasenen Metalls liegt. — Guß- oder Schmiedestücke aus n. Fe-Legierungen erhalten eine durch Nitrieren härtungsfähige Oberfläche. (**A. P. 1 978 415** vom 24/12. 1931, ausg. 30/10. 1934.) HABBEL.

Ingersoll Steel and Disc Co., übert. von: **Stephen L. Ingersoll**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von mehrschichtigem Metall.* Auf ein Kernmetallstück wird zunächst eine Oberflächenschicht eines Metalls aufgeschweißt, welches ähnliche Eigg. besitzt, wie das Metall, welches die eigentliche Oberflächenschicht bilden soll; dann wird auf diese Schweißschicht das eigentliche Oberflächenmaterial durch Aufgießen aufgebracht. Vgl. A. P. 1 868 749; C. **1934**. II. 1990. — Es können gut verschweißte mehrschichtige Werkstücke hergestellt werden, bei denen die Einzelschichten aus Werkstoffen sehr verschiedener Eigg. bestehen. (**A. P. 1 967 754** vom 23/1. 1933, ausg. 24/7. 1934.) HABBEL.

Comp. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, Frankreich, *Elektrolytische Raffination von Aluminium.* Man arbeitet mit drei übereinander liegenden geschm. Schichten. Die untere, als Anode wirkende besteht aus einer Al-Legierung; der Elektrolyt bildet die Zwischenschicht. Als obere, als Kathode wirkende Schicht dient Al. Der Elektrolyt besteht aus einem Gemisch von AlF_3, Alkalifluorid u. Erdalkalisalz. Außerdem enthält der Elektrolyt noch ein Erdalkalichlorid, insbesondere $BaCl_2$. Das Verhältnis von AlF_3 u. NaF in diesem Stoffgemisch soll größer sein als das der Zus. des Kryoliths entsprechende. — Der Elektrolysebehälter weist eine Bekleidung von MgO auf. Zur Aufnahme der elektr. Stromverb. zur Anode ist der Boden mit einer Sohle aus Kohle versehen. (**Dän. P. 49 128** vom 25/10. 1933, ausg. 13/8. 1934. F. Prior. 8/11. 1932.) DREWS.

Maywood Chemical Works, Maywood, übert. von: **Hans Osborg**, Teaneck, N. J., V. St. A., *Lithium-Siliciumverbindungen.* Gegen den W.-Dampfgeh. der Luft, O_2 u. N_2 bei gewöhnlicher Temp. u. gegen Tempp. von 500—700° ohne Änderung der Zus. beständige, im übrigen reaktionsfähige, insbesondere zur Reinigung u. Verbesserung von Metallen u. Legierungen geeignete Verbb. aus Li u. Si mit gewolltem Li- u. Si-Geh. erzielt man, indem man die freien Elemente Li u. Si in geeigneten Mischungsverhältnissen, z. B. im prakt. luftleeren Raum oder in einem verbindungsunfähigen Gas, wie He, auf Tempp. von 400—700° erhitzt. Geeignete Mischungsverhältnisse sind z. B. 38—60% Si u. 62—40% Li, die harte, spröde, dunkelmetall. graue, aus Krystallen bestehende Massen ergeben. — Statt des freien Si können auch Silicide, z. B. Fe-, Ni-, Cu-Silicide angewendet u. dabei die entsprechenden Metalle enthaltenden Li-Silicide erhalten werden. — Gleichfalls aus den freien Elementen erhältliche Verbb., die aus 90% Li u. 10% Si oder 90% Si u. 10% Li bestehen, sind leicht zerreiblich, zerfallen an der Luft zu Pulver u. reagieren mit W. heftig. Alle Verbb. sind bei gewöhnlicher u. erniedrigter Temp. pulver- u. mit geringem, dagegen nicht mit großem, zur Funkenbldg. führendem Mahldruck vermahlbar. (**A. P. 1 997 340** vom 8/7. 1930, ausg. 9/5. 1935.) MAAS.

Merrill Co., San Francisco, übert. von: **Louis Davis Mills, Thomas Bennet Crowe** und **Luther Willis Lennox**, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Verarbeitung der Abfallauge der Cyanidlaugerei.* Die Abfallauge wird durch ein Filter u. ein anschließendes Entlüftungsgefäß unter Luftverd. hindurchgesaugt u. mittels derselben Pumpe einem Druckfilter zugeführt. Auf dem Wege zum Druckfilter wird der Lauge das Fällmittel für das Cyan zugeführt. (Zeichnung.) (**Can. P. 342 807** vom 28/11. 1932, ausg. 3/7. 1934.) MAAS.

Stefan Bach, Nürnberg, und **Konrad Kurz**, Fürth, *Blattgoldersatz aus Aluminium*, bestehend aus einer Al-Folie mit durch Kathodenzerstäubung aufgebrachter Schicht aus Au. Herst. des Blattgoldersatzes, dad. gek., daß 1. das Au kathod. auf möglichst dünn ausgeschlagenes Blattaluminium aufgestäubt wird; — 2. man das Au kathod. auf noch nicht dünn ausgeschlagenes Blattaluminium aufstäubt u. dieses Erzeugnis dann weiter ausschlägt; — 3. das Au kathod. auf eine Al-Pulverfolie aufgestäubt wird. — Das so erzeugte Blattgold besitzt größere Leuchtkraft u. zerknittert u. zerreißt nicht so leicht, wie das bisher bekannte Blattgold. (**D. R. P. 611 353** Kl. 49 l vom 7/2. 1933, ausg. 26/3. 1935.) MARKHOFF.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Bestimmen von Ungleichmäßigkeiten in der Oberfläche von Drähten o. dgl.*, dad. gek., daß in dem zu prüfenden Draht Wirbelströme mittels Hochfrequenzschwingungen von solcher Frequenz erzeugt werden, daß in an sich bekannter Weise die Wirbelströme (infolge Skin-Effektes) im wesentlichen auf der Drahtoberfläche verlaufen u. daß in an sich bekannter Weise die beim Hindurchführen des Drahtes durch das Hochfrequenzfeld auftretenden Frequenzänderungen gemessen werden. — Das Verf. dient insbesondere zum Nachweis von feinen Rissen in Einschmelzdrähten. (**D. R. P. 604 675** Kl. 42 k vom 6/1. 1932, ausg. 30/10. 1934. A. Prior. 5/1. 1931.) HABBEL.

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Hugh John Fraser, Robert John Owens, Edwin Kenyon Jenckes** und **John Coulter Lenhart**, Huntington, W. Va., V. St. A., *Ziehen von Metallen unter Anwendung eines Bleiüberzuges.* Man kann die Glühbehandlung nach den einzelnen Ziehstufen fortlassen, wenn die Werkstücke nach der Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre ohne vorherige Beizung mit einem Pb-Überzug versehen werden. (**A. P. 1 993 600** vom 18/2. 1933, ausg. 5/3. 1935.) MARKHOFF.

Cyril Kocour, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmiermittel* zum Ziehen von Metallen. Den in üblicher Weise verwendeten Ölen u. Fetten setzt man eine geringe Menge Al-Pulver zu. Der Zusatz bewirkt, daß die Schmiermittel in alkal. Reinigungsbädern schneller entfernt werden können. Außerdem wirkt das im alkal. Bad gebildete Alkalialuminat anlaufverhindernd. (**A. P. 1 991 395** vom 24/10. 1932, ausg. 19/2. 1935.) MARKHOFF.

Küppers Metallwerke Ges. m. b. H., Bonn, übert. von: **Richard E. Müller**, Berlin, *Lötmittel.* Beim Löten von leicht korrodierenden Gegenständen wird als Flußmittel ein Gemisch von Kolophonium (88 Teile) u. Diphenylguanidin (12) verwendet. (**A. P. 1 989 557** vom 22/12. 1930, ausg. 29/1. 1935. D. Prior. 27/12. 1929.) MARKHOFF.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Oh., übert. von **Harry B. Dykstra**, Wilmington, Del., V. St. A., *Lötmittel.* Als Flußmittel beim Löten werden Verbb. nach

nebenst. allgemeiner Formel verwendet, in welcher das eine R ein aliphat. Radikal mit 5 oder mehr C-Atomen u. mindestens einer OH-Gruppe darstellt, während die anderen von derselben Art sein können oder H oder einwertige KW-stoffradikale. Ein Vertreter dieser Verbb. ist Glucamin. ($NH_2 \cdot CH_2[CHOH]_4 \cdot CH_2OH$). Zum Löten von Sn verwendet man z. B. eine 10%ig. Lsg. von Glucamin. — Beim Löten mit diesen Stoffen verbleibt auf den Lötstellen kein Rückstand, der korrodierend wirken kann. (**A. P. 1 990 278** vom 16/11. 1933, ausg. 5/2. 1935.) MARKHOFF.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Conral C. Callis**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus chloriertem Diphenyl, den üblichen als Flußmittel verwendeten Salzen u. einem organ. Lösungsm., wie Bzl., Toluol oder Cyclohexanol. Das Mittel ist besonders zum Löten von Al-Si-Legierungen geeignet. (**A. P. 1 996 360** vom 29/12. 1932, ausg. 2/4. 1935.) MARKHOFF.

Aluminium Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Conral Cleo Callis** und **Ralph Becker Derr**, Oakmont, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus $CdCl_2$, $SnBr_2$ u. CdJ_2. Der Geh. an CdJ_2 soll 40% nicht überschreiten. An Stelle von CdJ_2 kann auch NH_4Cl treten. (**Can. P. 342 740** vom 6/9. 1933, ausg. 3/7. 1934. A. Prior. 27/12. 1932.) MARKHOFF.

Owen Evans, London, England, übert. von: **Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Elektrisches Abschmelzschweißen* von Stählen mit hohen Gehh. an C (mehr als 0,35%) oder Legierungszusätzen u. einer Festigkeit von 50 kg/qmm u. mehr. Der Druck, mit welchem die Werkstücke beim eigentlichen Schweißvorgang zusammengepreßt werden, wird auf einen, den Kompressionswiderstand des plast. Metalls übersteigenden Betrag — mehr als 2 kg/qmm — gesteigert. Gleichzeitig kann auch die Abschmelzzeit verlängert werden. Hierdurch wird eine gleichmäßigere u. festere Schweißnaht erzielt. (**E. P. 422 798** vom 14/8. 1933, ausg. 14/2. 1935.) H. WESTPHAL.

Murex Welding Processes Ltd., London, England, *Herstellung elektrischer Schweißelektroden*. Ein fortlaufender Schweißdraht wird zunächst mit einem teigförmigen Überzug versehen, danach einer den Überzug oberflächlich erhärtenden intensiven Hitze ausgesetzt, in Stücke gewünschter Länge geschnitten u. endlich vollständig getrocknet. Als Überzug kommen Flußmittelgemische zur Verwendung, welche viel SiO_2 enthalten, wie mineral. oder synthet. Silicate, z. B. Feldspat, Asbestgarn oder -pulver, zusammen mit Carbonaten oder Oxyden von Fe, Al, Mn, Ca, Ba, Mg, Ti, U u. Zr. Der M. können pulverförmige Metalle oder Legierungen von Al, Mn, Ti, Zr, Ni, Cr, V, Si u. C mit Fe, sowie Sikkative, wie Na-Silicat, Klebgummi, Leim oder Lsgg. von natürlichen oder synthet. Harzen zugesetzt werden. Es wird eine Vorr. zur fortlaufenden Herst. der Schweißdrähte beschrieben. (**Schwz. P. 171 780** vom 25/11. 1933, ausg. 1/12. 1934.) H. WESTPHAL.

N. V. Maschinerieen-en-Apparaten Fabrieken, Utrecht, Holland, *Umhüllte Schweißelektrode*, dad. gek., daß die Umhüllung außer den im Haupt-Pat. genannten Bestandteilen bis zu 20% Cu enthält. Außerdem können noch Ferromangan, Al, SiO_2, Ferrochrom, Ferromolybdän, Ni u. Ferrosilicium zugesetzt werden. Die Elektrode ergibt Schweißen sehr hoher Festigkeit. (**E. P. 420 277** vom 9/5. 1934, ausg. 27/12. 1934. D. Prior. 29/12. 1933. Zus. zu **E. P. 404 500**; C. 1934. I. 2352.) H. WESTPHAL.

Juho Heikki Laitinen, Malm, Finnland, *Überzugsmasse für Schweißelektroden*. W., NaOH, Kienruß, Fe-Oxyd, Weinstein, Salpeter u. Wasserglas werden zu einer pastösen M. zusammengemischt. (**Finn. P. 16 153** vom 14/12. 1933, ausg. 28/1. 1935.) DREWS.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf (Erfinder: **W. Püngel**, Dortmund), *Schiene, insbesondere Krümmungsschiene, mit gegen Verschleiß widerstandsfähig gemachter Lauffläche*, gek. durch eine z. B. mit Hilfe des Metallspritzverf. fest aufgebrachte dünne Schicht weichen Metalls. Hierfür kann z. B. *Pb* oder *Zn* verwendet werden. — Es genügt bereits eine Schicht von 0,1 mm, um den Verschleiß der Schienen ganz erheblich herabzusetzen. (**D. R. P. 581 521** Kl. 19 a vom 28/7. 1931, ausg. 28/7. 1933. **F. P. 740 163** vom 20/7. 1932, ausg. 23/1. 1933. D. Prior. 27/7. 1931. **E. P. 386 243** vom 12/7. 1932, ausg. 2/2. 1933. D. Prior. 27/7. 1931. **Belg. P. 389 903** vom 18/7. 1932, Auszug veröff. 7/2. 1933. D. Prior. 27/7. 1931.) HABBEL.

Jones & Laughlin Steel Corp., übert. von: **Herbert W. Graham** und **Samuel L. Case**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Bleiüberzügen auf schmelzflüssigem Wege*. Dem Pb werden 3—7% Na zugesetzt. Badtemp. 720—820° F. Die Überzüge

haften ohne Sn-Zusatz unmittelbar auf Fe. (**A. P. 1 990 070** vom 16/3. 1933, ausg. 5/2. 1935.) MARKHOFF.

Lucien Mésager, Frankreich, *Verzinnen von Gußeisen.* Auf die zu verzinnende Oberfläche wird ein Überzug eines solchen Metalls aufgebracht, welches ein elektronegatives Element zu dem Sn-Überzug u. gleichzeitig ein elektropositives Element zu dem Gußeisen u. vorzugsweise mit dem Sn eine Legierung bildet; diese Unterlage kann z. B. aus Ni oder Cd bestehen. (**F. P. 737 946** vom 25/9. 1931, ausg. 19/12. 1932. **Belg. P. 390 981** vom 14/9. 1932, Auszug veröff. 28/3. 1933. F. Prior. 25/9. 1931.) HABBEL.

Henderik Van Der Horst, Hilversum, Holland, *Elektrolytische Chromabscheidung auf Schreibfederspitzen.* Die Federn werden in Spannvorr., die auf der Elektrolytlsg. schwimmen, so eingespannt, daß beim Einsetzen der Vorr. in das Cr-Bad die Spitzen der Federn gerade eintauchen. Bei der Elektrolyse wird die Temp. u. die Zus. des Bades konstant gehalten. Als Elektrolyt dient eine Lsg. von 350 g CrO_3 u. 10,5 H_2SO_4 in 1 l W., also mehr als 1,2% H_2SO_4 bezogen auf CrO_3. Stromdichte 50—80 Amp./qdm. Der hohe H_2SO_4-Geh. wird gewählt, um möglichst harte Überzüge zu erhalten. (**E. P. 423 442** vom 1/8. 1933, ausg. 28/2. 1935.) MARKHOFF.

Elliot Cumberland, Kingston Hill, England, *Elektrolytischer Korrosionsschutz.* Zur Verhütung der Korrosion von Metallteilen, die in eine Elektrolytlsg. eintauchen oder mit ihr in Berührung stehen, durch vagabundierende Ströme verbindet man die Metallteile gegebenenfalls über einen Widerstand mit dem negativen Pol der Stromquelle, von der die vagabundierenden Ströme ausgehen. Ferner ordnet man isoliert von den Metallteilen Anoden an, die ebenfalls mit der Elektrolytlsg. in Berührung stehen müssen. Diese Anoden werden dann mit dem positiven Pol der störenden Stromquelle verbunden. (**Can. P. 331 571** vom 25/5. 1927, ausg. 11/4. 1933. **E. P. 277 417** vom 15/6. 1926, ausg. 13/10. 1927.) MARKHOFF.

H. Cheftel, La corrosion du fer blanc et l'industrie des conserves alimentaires. Paris: Gauthier-Villars 1935. (78 S.) 9 fr.

IX. Organische Industrie.

W. A. Lenhold, *Über die Herstellung von Anilinsalz in verbleiten Krystallisatoren.* Bei Verwendung Se-haltiger roher HCl zur Darst. von Anilinchlorhydrat in Bleigefäßen wird ein durch PbSe dunkel gefärbtes Prod. erhalten. — Rohe Säure liefert in Emaillegefäßen, ebenso wie reine Säure in Pb-Gefäßen ein fast farbloses Salz. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] **5**. 30—31. 1935. Kineschemskische chem. Fabrik.) MAURACH.

N. G. Laptew, *Schwefelsäure als Katalysator bei der Äthylierung aromatischer Amine mit Sprit.* Anilin läßt sich in Ggw. von H_2SO_4 mittels Sprit äthylieren, wobei Äthylen nicht u. Diäthyläther nicht in größerer Menge als bei Verwendung von HCl als Katalysator gebildet wird. — Auf 1 Mol. Anilin wurden angewandt 0,3 Mol. H_2SO_4 u. 3 Mol. Äthylalkohol; Temp. 210—215°; Rk.-Dauer 4 Stdn.; Druck 33—35 at; Ausbeute 60—62% Diäthylanilin, 35—40% Monoäthylanilin, 1,8—2,4% Anilin. Material des Autoklaven Eisen oder Gußeisen. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] **4**. 551—54. Nov. 1934. Forschungsinst. f. organ. Zwischenprodd. u. Farbstoffe.) MAURACH.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Marshallton, Del., V. St. A., *Hydrierungsverfahren. Amide, Anhydride, Halogenide* u. *Salze* von *Carbonsäuren* mit mindestens 2 C-Atomen werden bei Tempp. oberhalb 300° u. Drucken von mindestens 10 at in Ggw. eines hydrierenden Metalloxyds, z. B. einer Mischung aus einem schwer u. einem leicht reduzierbaren Oxyd zusammen mit Cr-Oxyd, mit H_2, zweckmäßig im Überschuß, behandelt. (**Can. P. 346 159** vom 23/11. 1933, ausg. 20/11. 1934.) DONAT.

General Motors Corp., Delaware, übert. von: **Albert L. Henne**, Columbus, O., V. St. A., *Fluorierung aliphatischer Halogenkohlenwasserstoffe*, die ein anderes Halogen als F enthalten, durch Behandeln mittels SbF_3 in Ggw. von *Cl* als Katalysator. Mittels einer Temp.- u. Druckregelung in einem Dephlegmator wird die Zus. des Endprod. gewährleistet. Unvollständig fluorierte Verbb. werden dem Rk.-Gefäß zurückgeführt.

Es werden hergestellt: CCl_3F, CCl_2F_2, $CClF_3$, CH_2ClF, $CHCl_2F$, $CHClF_2$, $C_2Cl_4F_2$ $C_3H_2Cl_3F_3$, $C_4H_4Cl_2F_4$. (**A. P. 1990692** vom 30/1. 1931, ausg. 12/2. 1935.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion von CO mit H bei erhöhter Temperatur und unter Hochdruck.* Abänderung des Verf. des Hauptpatents 490248; C. **1930**. I. 3133, der Zusatzpatente 548434; C. **1932**. II. 287, 559892; C. **1932**. II. 4393. 568627; C. **1933**. I. 4506 u. 580695; C. **1933**. II. 2594, dad. gek., daß man nur aus denjenigen Teilen der mit den CO-haltigen Gasen in Berührung kommenden Apparatur, in denen Tempp. von 180—200° auftreten, zweckmäßig auch den diesen benachbarten, zwischen den k. Teilen u. dem h. eisernen Rk.-Gefäß befindlichen Apparateteilen carbonylbildendes Eisen fernhält. Die Apparatur wird in Abwesenheit von *CO*, zweckmäßig in Ggw. von *H* angeheizt u. abgekühlt. (**D. R. P. 612229** Kl. 12o vom 19/10. 1927, ausg. 16/4. 1935. Zus. zu **D. R. P. 490248**; **C. 1933. I. 3133.**) König.

Doherty Research Co., New York, N. Y., übert. von: **Stephen P. Burke**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung sauerstoffhaltiger Produkte.* Mischungen von KW-stoffen oder KW-stoff enthaltende Gase, wie Koksofengase mit O_2 (oder Luft), werden in dünnen Röhren auf Tempp. erhitzt, die unterhalb der Rk.-Temp. der Gase liegen u. anschließend in Rk.-Kammern geleitet, deren Durchmesser größer ist, als die der Vorerhitzer. Durch die plötzliche Volumerweiterung wird die Rk. zwischen dem KW-stoff u. dem O_2 sofort ausgel. u. die Bldg. von O_2-haltigen organ. Verbb., wie *Alkohole* (*Methanol*), *Aldehyde* (*Formaldehyd*) bewirkt. Aus dem Rk.-Raum gelangen die Gase wieder in dünne Röhren, dadurch wird eine Weiteroxydation der Gase verhindert. Die austretenden Gase werden gekühlt, kondensiert u. gegebenenfalls mit *W.* oder *Glycerin* gewaschen. Die unveränderten KW-stoffe werden in den Kreislauf zurückgeleitet. Die Rk. kann bei n., Über- u. Unterdruck, sowie in Ggw. von Katalysatoren, wie *Stickoxyden*, *Dimethyläther*, durchgeführt werden. Die Rk.-Räume können mit katalyt. wirkendem Material, z. B. *Ni*, ausgekleidet sein. Dem Gas kann auch Ni-Carbonyl zugemischt werden, das im Rk.Raum zersetzt wird u. sich an den Wänden niederschlägt. — C_3H_8 mit 6,15% O bei 150—160° gemischt wird unter einem Druck von 750 Pfund je Quadratzoll durch eine Stahlröhre von $^1/_{32}''$ Durchmesser geleitet u. dabei auf 390° erhitzt. Das Gasgemisch tritt in den Rk.-Raum von $^{13}/_{32}''$ Durchmesser u. $^{13}/_{32}''$ Länge ein. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 15,4 Kubikfuß je Stde. Die Rk.-Gase gelangen hierauf in eine Abführleitung von $^1/_{32}''$ Durchmesser. Sie enthalten *Methanol* u. *Aldehyde*. (**A. P. 1978621** vom 11/6. 1930, ausg. 30/10. 1934.) König.

Canadian Industries Ltd., Montreal, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Marshallton, Del., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen* aus Estern von Carbonsäuren mit mehr als einem C-Atom im Molekül, indem man die Ester mit *H* bei erhöhter Temp. (> 300°) u. unter 10 at übersteigenden Drucken in Ggw. eines hydrierend wirkenden Metalloxyds behandelt. — *Laurinsäureäthylester* leitet man mit überschüssigem H bei 300 bis 400° u. einem Druck von 3000 Pfund je Quadratzoll über einen Katalysator, bestehend aus den Chromiten der Metalle *Zn*, *Cu* u. *Cd*. Man erhält den *Laurinalkohol*. (**Can. P. 346154** vom 2/4. 1931, ausg. 20/11. 1934.) König.

Canadian Industries Ltd., Montreal, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen und Estern* durch Red. von Carbonsäuren mittels *H* bei Tempp. oberhalb 300° u. Drucken über 13,5 at in Ggw. eines hydrierend wirkenden Metalloxyds. Der *H* kann im Überschuß angewendet werden. Als Katalysatoren werden Mischungen der *Chromite* des *Zn*, *Cu* u. *Cd* verwendet. (**Can. P. 346155** vom 27/2. 1932, ausg. 20/11. 1934.) König.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **George Frederick Horsley**, England, *Herstellung von Äthylalkohol aus Äthylen und von Äthylen aus Äthylalkohol.* Die W.-Anlagerung an C_2H_4 oder die W.-Abspaltung vom C_2H_5OH erfolgt bei n. oder erhöhtem Druck u. bei Tempp. von 100—300° in Ggw. von Katalysatoren, bestehend aus Cadmiummetaphosphat, das mit kleinen Mengen der Metaphosphate des *Ba*, *Sr*, *Ti*, *Cr* oder *Te* aktiviert wird. (**E. P. 423877** vom 11/8. 1933, ausg. 7/3. 1935. Zus. zu **E. P. 369216**; **C. 1932. II. 216.** **F. P. 776380** vom 23/7. 1934, ausg. 24/1. 1935. E. Prior. 11/8. 1933.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung höhermolekularer aliphatischer Alkohole* durch Kondensation gesätt. oder ungesätt. niedrigmolekularer *Aldehyde* mittels organ. Verbb., die kondensierend wirkende Eigg. besitzen, wie *sek. Amine*, *Piperidin*, *Dekahydrochinolin*, *Piperazin*, *Morpholin*, *Pyrrole*, wie *Pyrrolin*,

Pyrrolidin, unter gleichzeitiger oder anschließender Hydrierung in Ggw. der Kondensationsmittel unter Verwendung von Katalysatoren. Die Kondensationsmittel können durch Oxyde oder Hydroxyde der Metalle der 2. u. 3. Gruppe des period. Systems aktiviert werden. Die Kondensation wird bei n. oder wenig erhöhten Tempp. (20 bis 80°), die Hydrierung bei 100—200° u. bei n. oder hohem Druck durchgeführt werden. Indifferente Lösungsmm. können verwendet werden. — *Crotonaldehyd* wird mit 12 Tln. $Ca(OH)_2$ u. 5 Tln. hydriertem β-Naphthochinolin kondensiert. Nach 6 Tagen hydriert man die Fl. bei 150° u. unter einem Druck von 200 at in Ggw. von metall. Co. Man erhält *Butyl-*, *Octylalkohol*, sowie höhere Mono- u. Polyalkohole. Die Kondensation u. Hydrierung des *Acetaldehyds* gibt *Äthylalkohol*, *Butylenglykol* u. höhere Alkohole. (**F. P. 776 517** vom 27/7. 1934, ausg. 28/1. 1935. D. Prior. 17/8. 1933.) KÖNIG.

Soc. Anon. Carbochimique, Brüssel, *Herstellung von Äthylenglykol. Dichloräthan* wird bei höherer Temp. u. unter Druck in Ggw. von NH_3 oder *Ammoniumsalzen* hydrolysiert u. das freiwerdende Chlor als NH_4Cl gebunden. Die Rk. wird in neutraler oder schwach alkal. Lsg. in Ggw. eines Alkali- oder Erdalkalisalzes u. eines NH_4-Salzes durchgeführt. Die Hydrolyse kann jedoch auch direkt in schwach saurer Lsg. (< 1-n.) mittels NH_3 oder NH_4-Salzes ausgeführt werden. (**E. P. 424159** vom 20/7. 1934, ausg. 14/3. 1935. F. Prior. 28/8. 1933. **F. P. 774 186** vom 28/8. 1933, ausg. 3/12. 1934.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Morris S. Kharasch**, Chicago, Ill., V. St. A., *Organoquecksilberverbindungen*. Organo-Pb- oder -Sn-Verbb. werden in organ. Lösungsmm. mit Hg-Salzen zu Organoquecksilberverbb. umgesetzt. Z. B. werden *Tetraäthylblei*, *Tetraphenylblei*, *Tetramethylblei*, *Triäthylblei*, *Tetraphenyl-* u. *Tetraäthylzinn* in A. oder Eg. mit $HgCl_2$ oder *Hg-Acetat* zu *Äthylmercurichlorid*, *Methylmercurichlorid*, *Phenylmercurichlorid*, F. 252°, u. *Äthylmercuriacetat* umgesetzt. Die Rk. findet bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. statt. (**A. P. 1 987 685** vom 30/11. 1929, ausg. 15/1. 1935.) EBEN.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung von festem, löslichem Formaldehyd*. Lsgg. des CH_2O (55—65% CH_2O, 10 bis 15% CH_4O u. 35—20% W.) werden einer Abkühlung derart unterworfen, daß die die Temp. 1—3° je Stde. abnimmt. Das feste Prod. wird von der Mutterlauge abgeschieden u. getrocknet. Vor dem Abkühlen kann man der CH_2O-Lsg. noch Elektrolyte, wie NH_3, zusetzen. (**E. P. 421 691** vom 23/11. 1933, ausg. 24/1. 1935. D. Prior. 29/11. 1932.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd aus C_2H_2*. Man leitet C_2H_2 oder dieses enthaltende Gase durch eine *Anhydrosäurelsg.* u. nach Abtrennen des dabei gebildeten CH_3CHO unterwirft man die Restgase einer katalyt. W.-Anlagerung. Ein Gasgemisch, bestehend aus 15% C_2H_2, 70% H, 14% CH_4 u. Homologe, 1% ungesätt. KW-stoffe leitet man bei 140° durch eine sauer reagierende Lsg., bestehend aus 13,6 kg $ZnCl_2$ u. 6,3 kg W., trennt den Acetaldehyd ab, sättigt den Rest, bestehend aus 5% C_2H_2, 78% H, 17% CH_4 u. Homologe bei 85° mit W.-Dampf u. leitet es über einen Katalysator, zusammengesetzt aus den *Oxyden* des *Al*, *W.* u. *Zn* im Verhältnis von 81 : 14 : 5 bei Tempp. von 100—400°. Das C_2H_2 wird restlos im $CH_3 \cdot CHO$ umgewandelt. (**F. P. 776 518** vom 27/7. 1934, ausg. 28/1. 1935. D. Prior. 7/9. 1933. **E. P. 425 069** vom 27/12. 1933, ausg. 4/4. 1935.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Samuel Lenher**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Glyoxal* (I) durch Oxydation von C_2H_2 in Ggw. von HNO_3-Dämpfen oder Stickoxyden (4—5%) bei Tempp. von 170° bis unterhalb des Explosionspunktes (250—300°) der Gasmischung, gegebenenfalls in Ggw. von W.-Dampf (4—5%). Die Rk. kann auch bei erhöhtem Druck ausgeführt werden. Man erhält I in monomerer, trimerer u. polymerer Form. Die beiden letzten Formen sind fest u. l. in W. u. A. Bei der Oxydation des C_2H_2 erhält man neben I noch CH_2O u. CH_2O_2. Aus I erhält man mittels *H Glykol*; mittels *HCN* über das *Glykoldicyanhydrin* die *Mesoweinsäure*; durch Oxydation mittels verd. HNO_3 *Glykolsäure*. Es dient ferner als Ausgangsstoff für die *Indigosynthese*. (**A. P. 1 988 455** vom 24/7. 1930, ausg. 22/1. 1935.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Alfred T. Larson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Synthese von Carbonsäuren*. Bei der bekannten Herst. von Carbonsäuren aus CO u. Alkoholen, z. B. von *Essigsäure* aus *Methanol* u. CO, oder Olefinen, z. B. von *Propionsäure* aus *Äthylen* u. CO, in Ggw. von W.-Dampf u. vorzugsweise sauren Katalysatoren wie HCl werden die Rk.-Komponenten möglichst weitgehend von O_2

befreit. Dies geschieht bei den Gasen durch Behandlung mit einer O_2-absorbierenden Fl., z. B. der sogenannten Fieser-Lsg. aus NaOH, anthrachinon-β-sulfonsaurem Na u. $Na_2S_2O_4 \cdot 2 H_2O$, u. bei den Fll. vor der Verdampfung durch Behandlung mit einem O_2-absorbierenden Gas. Auf diese Weise werden Korrosionen u. Polymerisationen verhindert u. die Wrkg.-Dauer der Katalysatoren verlängert. (**A. P. 1 994 955** vom 14/1. 1933, ausg. 19/3. 1935.) Donat.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **John C. Woodhouse**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung organischer Säuren.* Einwertige aliphat. *Alkohole*, entsprechende *Alkyläther* oder *-ester* werden, zweckmäßig bei 150—500° u. 25—900 at, in Ggw. von Katalysatoren, die gleichzeitig Absorbentien für Gase sind, wie die Oxyde von Si, Al, Mg, Ti, Zr u. W mit CO behandelt. (**Can. P. 340 399** vom 16/2. 1932, ausg. 27/3. 1934.) Donat.

Cleveland Cliffs Iron Co., Cleveland, O., übert. von: **Edgar T. Olson**, New York, N. Y., und **Arthur W. Goos**, Marquette, Mich., V. St. A., *Herstellung von Fettsäuren.* Höhere u. niedere Alkoholate wie *Na-Äthylat* oder *Na-Butylat* werden zur Bldg. von Salzen von Fettsäuren wie *Propion-* oder *Valeriansäure* mit CO bei hohen Drucken, z. B. 1000—2000 Pfund je Quadratzoll, u. niederen Tempp., z. B. bei 20—60°, in Ggw. einheitlicher oder gemischter aliphat. Äther wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Methyläthyl-, Isopropylbutyl- u. Äthylpropyläther, die durch inerte Lösungsmm. wie Octan, Heptan, Bzl., Toluol, Xylol oder ähnliche KW-stoffe verd. sein können, umgesetzt. Die Äther bleiben unverändert u. wirken lediglich als Katalysatoren. Aus den erhaltenen Salzen können die Säuren in Freiheit gesetzt werden. (**A. P. 1 994 433** vom 13/10. 1933, ausg. 12/3. 1935.) Donat.

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H. und **Emil Aeckerle**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung wasserfreier Citronensäure.* Wss. Lsgg. der Säure werden im Vakuum bis auf 48° Bé eingedampft, in ein Krystallisiergefäß einlaufen gelassen, mit einer Citronensäure-H_2SO_4-Lsg. vermischt, die auf 100 l mindestens 18 kg krystallisierter Citronensäure u. 25 l konz. H_2SO_4 enthält, u. bis zur Raumtemp. gerührt. Durch Zentrifugieren wird die Mutterlauge abgetrennt. (**E. P. 425 075** vom 1/5. 1934, ausg. 4/4. 1935.) Donat.

Holzhydrolyse A.-G., Heidelberg (Erfinder: **Hugo Koch**, Mannheim), *Gewinnung von reiner Xylose* aus aufgeschlossenen pentosanereichen Pflanzenstoffen, indem man wss. Lsgg. der hydrolysierten Pentosane mit hohem Gesamtzuckergeh. unter Rühren bei Tempp. von etwa 40° auskrystallisieren läßt, dad. gek., daß man von Rohlsgg. ausgeht, die durch Aufschließen von Laubholz gewonnen wurden, die etwa 65—75% Gesamtzucker enthalten, deren Geh. an Xylose etwa 90% des Gesamtzuckers ausmacht u. deren Säuregeh. entsprechend $p_H = 1—0,1$ eingestellt ist, worauf man durch einmalige Krystallisation u. Abtrennen der Mutterlauge reine Krystalle erhält. Ein Zuckergemisch, das weniger Xylose enthält, wird durch eine vorausgehende Teilkrystallisation bei gewöhnlicher Temp. so weit angereichert, daß der Anteil an Xylose auf etwa 90% des Gesamtzuckers ansteigt. (**D. R. P. 612 162** Kl. 12o vom 25/4. 1933, ausg. 18/4. 1935.) König.

N. V. Internationale Suiker en Alcohol Compagnie International Sugar and Alcohol Company „ISACO“, Haag, Holland, *Polymerisieren von Kohlehydraten* (Monosacchariden). Die Kohlehydrate werden mit wesentlich weniger als 0,1% freier Mineralsäure vermischt u. auf 120—180° (z. B. 140—170° einige Minuten u. eventl. anschließend noch auf 120—130° 3—6 Stdn. lang) so erhitzt, daß sie nicht zerfallen u. nachher nicht neutralisiert zu werden brauchen, u. zwar ohne Änderung des Druckes. Die Mineralsäure kann ein Gemisch von H_2SO_4 (oder HCl) u. P_2O_5 sein. Beispiel: 100 (Gewichtsteile) Glykosehydrate mit ca. 0,01—0,02 Mineralsäure erhitzt 50 (bzw. 10) Minuten lang auf 140—160° (bzw. 160—170°) oder zuerst 10 Minuten lang auf 160—170° u. dann 5 Stdn. lang auf 120—130°. Ferner: 100 Xylose mit ca. 0,01—0,02 Mineralsäure einige Minuten auf 120—140°. (**Jugoslaw. P. 11 434** vom 24/2. 1934, ausg. 1/4. 1935.) Fuhst.

Heinrich Gockel, Hohen Neuendorf b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Guanidinsalzen aus Rhodanammonium*, dad. gek., daß mit Hilfe von gasförmigem NH_3 verflüssigtes NH_4CNS unter Zusatz eines *Nitrats* oder *Carbonats* des *Pb*, *Zn* oder *Cu* in geschlossenem Gefäß auf eine unterhalb des F. des NH_4CNS liegende Temp. erhitzt wird. Diese Temp. liegt zweckmäßig bei ca. 120°. — Z. B. wird 1 Mol NH_4CNS im geschlossenen Gefäß durch Zuleiten von gasförmigem NH_3 verflüssigt, der Fl. ca. 1 Mol $Pb(NO_3)_2$ zugesetzt u. das Gemisch 5—6 Stdn. auf ca. 120° erhitzt. Die Reaktionsmasse

enthält dann *Guanidinnitrat* in fast theoret. Ausbeute. — *Guanidincarbonat*, analog aus NH_4CNS u. *Pb-Carbonat*. (**D. R. P. 611 945** Kl. 12o vom 11/3. 1933, ausg. 9/4. 1935.) Eben.

Trojan Powder Co., übert. von: **Joseph A. Wyler**, Allentown, Pa., V. St. A., *Reduktion von Nitroguanidin. Nitroguanidin* (I) wird mit *Zn-Staub* u. *Zn-Acetat* (II) in wss. Lsg. mit $CuSO_4$ als Katalysator in sehr guter Ausbeute zu *Aminoguanidin* (III) reduziert. Statt des II können auch Acetate des *Mg*, *Fe*, *Al* u. *Cr*, sowie NH_4-*Acetat* verwendet werden, statt $CuSO_4$ kann man auch $CuCl_2$, *Cu-Acetat* u. dgl. anwenden. — Z. B. wird ein Gemisch von 52 I, 160 Zn-Staub u. 500 W. unter Kühlung u. Rühren mit 72 II in 500 W. u. 1 $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ versetzt. Bei der Rk. wird die Temp. zwischen 40 u. 45° gehalten. Nach ca. 45 Min. wird filtriert u. das Acetat des III in 90%ig. Ausbeute erhalten. Aus diesem können dann nach bekannten Methoden andere Salze hergestellt werden. (**A. P. 1 990 511** vom 13/9. 1933, ausg. 12/2. 1935.) Eben.

Hermann Haakh und **Albert Smola**, Wien, *Herstellung von Oxyaldehyden aus den entsprechenden Trichlormethyloxyarylcarbinolen.* Die durch Kondensation von *Chloral* mit *Phenolen* oder deren Derivv. bei erhöhter Temp. in Ggw. alkal. reagierender Salze mit nichtflüchtigem Anion erhältlichen Trichlormethyloxyarylcarbinole, gegebenenfalls ohne vorhergehende Abscheidung derselben, werden der Verseifung u. Oxydation bei Anwendung oder bei Abwesenheit katalyt. Mengen an reduzierbaren Schwermetallsalzen unterworfen. Der Kondensation kann man auch die Halogensubstitutionsprodd. der Phenole unterwerfen. Die Verseifung u. Oxydation kann unter Druck ausgeführt werden. Bei der Verseifung der Trichlormethyloxyarylcarbinole entstehen *Oxyarylglykolsäuren*. Die Verseifung kann schließlich in Ggw. salzsäurebindender Stoffe durchgeführt werden. — Phenol u. Chloralhydrat werden mit wasserfreiem sekundärem Natriumphosphat 72 Stdn. bei 70—75° gerührt. Das Rk.-Gemisch wird in Bzl. aufgenommen, dann das Bzl. u. das nichtkondensierte Phenol abdest., das $1^2,1^2,1^2$-Trichlor-4,1^1-dioxyäthylbenzol (Trichlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol) mit h. W. verd. u. am Rückflußkühler verseift. Die *4-Oxyphenylglykolsäure* wird mit Ä. ausgezogen, F. 105—106°. Durch Oxydation erhält man daraus den *4-Oxybenzaldehyd*. — Aus *p-Kresol* u. Chloral erhält man über das *Trichlormethyl-(3-oxy-6-methylphenyl)-carbinol*, F. 147—148°, den *5-Oxy-2-methylbenzaldehyd*. — *Brenzcatechin* gibt über das *Trichlormethyl-(3,4-dioxyphenyl)-carbinol*, F. 129°, *Protocatechualdehyd*. — *o-Chlorphenol* gibt *Trichlormethyl-(3-chlor-4-oxyphenyl)-carbinol*, zähfl., hellgelbes Öl von angenehmem Heugeruch. Die Verseifung mit Na(OH) gibt *3-Chlor-4-oxybenzaldehyd*. *p-Chlorphenol* gibt *5-Chlor-2-oxybenzaldehyd*. (**Oe. P. 141 159** vom 29/7. 1933, ausg. 25/3. 1935.) König.

JE MAC A.-G., Genf, *Herstellung von Protocatechualdehyd-3-äthyläther. Brenzcatechinmonoäthyläther* (Guäthol) wird mit HCHO in Ggw. eines Salzes der m-Nitrobenzolsulfosäure u. eines Red.-Mittels (Al) in saurer Lsg. behandelt. Während der Red. werden Tempp. um etwa 0° gehalten. (**Schwz. P. 173 062** vom 13/9. 1933, ausg. 1/2. 1935. **F. P. 778 242** vom 11/9. 1934, ausg. 12/3. 1935. Schwz. Prior. 13/9. 1933.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. bzw. **General Aniline Works Inc.**, New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: **Friedrich Kuhrmann**, Dessau), *Herstellung von Perylen*, dad. gek., daß man *2,2'-Dinaphthyl* mit wasserfreiem $AlCl_3$ in An- oder Abwesenheit eines inerten Lösungsm. auf höhere Temp., zweckmäßig 130—160°, erhitzt. (**D. R. P. 608 135** Kl. 12o vom 9/6. 1932, ausg. 16/1. 1935. **A. P. 1 977 768** vom 22/9. 1933, ausg. 23/10. 1934. D. Prior. 8/6. 1932.) Kindermann.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Henry R. Lee**, South Milwaukee, und **Edwin C. Buxbaum**, Shorewood Village, Wis., *Herstellung von Purpurin*. Man erhitzt 16 (Teile) Monohydrat, 1,33 Borsäure u. 3,5 *Phthalsäureanhydrid* 1 Stde. auf 80° u. nach Zusatz von 1 *p-Chlorresorçin* 20—23 Stdn. auf 184—187°, setzt bei 100° 8 W. zu, filtriert bei 30°, wäscht mit 60%ig. H_2SO_4 u. dann mit W. Der so erhaltene *Borsäureester* wird durch Kochen mit W. in *Purpurin* (*1,2,4-Trioxyanthrachinon*) vom F. 256—257° übergeführt. (**A. P. 1 985 452** vom 25/1. 1933, ausg. 25/12. 1934.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Wulff**, Ludwigshafen, und **Max Treppenhauer**, Mannheim), *Herstellung von Chrysen*, dad. gek., daß man dampfförmiges *Inden* (I) bei Tempp. >500° über *Dehydrierungskatalysatoren* leitet. — Statt I kann man auch I-reiche Fraktionen des Steinkohlenteers oder die Dämpfe der Spaltung von Indenharzen verwenden. — Als Katalysatoren dienen

nicht reduzierbare Oxyde, Mo-Sulfid, Mg-Silicat, Al-Phosphat. Die Katalysatoren werden durch Vorbehandlung mit C-haltigen Gasen (Äthylen) mit *Glanzkohle* überzogen oder mit anderen Gasen vorbehandelt. — Polymerisation des I wird durch Ggw. von Stabilisatoren (Phenylendiamin, Phenole, Cu-Verbb.) vermindert. — Über MgO, das mit Äthylen bei 750° vorbehandelt ist, wird bei 690° I geleitet; durch Sublimation oder Krystallisation wird das Chrysen gewonnen. (**D. R. P. 596 191** Kl. 12o vom 14/10. 1932, ausg. 2/5. 1934. **F. P. 761 755** vom 9/10. 1933, ausg. 27/3. 1934. D. Prior. 13/10. 1932. **E. P. 409 837** vom 31/12. 1932, ausg. 31/5. 1934.) KINDERMANN.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. Porai-Koschitz, P. Schorygin, D. Gribojedow, W. Linde, A. Meoss und **N. Maljutin**, *Über das Färben von Kunstfasern.* Über die die Gleichmäßigkeit der Färbung beeinflussenden Eigg. des Zellstoffes, der Kunstfaser u. Farbstoffe u. die Färbeverff., sowie die Erzielung günstigster Bedingungen. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 3. 4—9.) H. SCHMIDT.

E. Duhem, *Färben von Celluloseacetatkunstseide.* Nach Besprechung der Eigg. der Acetatseiden ist das Färben mit direkten substantiven, mit bas. Farbstoffen unter Beizen mit den Acetanolen, u. mit sauren Farbstoffen, den Ionaminen u. Acetoninen, Alizarin-, Küpen- u. indigoiden sowie Acetochinonfarbstoffen behandelt. Weitere Angaben beziehen sich auf Mischgewebe mit Baumwolle. (Ind. textile **52**. 153—55. 204 bis 206. April 1935.) SÜVERN.

N. Maljutin, I. Kamyschew und **L. Meschalkina**, *Das Färben von Viscoseseide ohne Vortrocknung.* Vergleichende Unterss. über färber. Eigg. getrockneter u. feuchter Viscoseseide zeigen deren annähernd gleich gute Eignung. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 3. 12—18.) H. SCHMIDT.

F. Bock, *Zur Frage des ungleichmäßigen Färbens von Viscoseseide.* Über die Abhängigkeit der gleichmäßigen Färbung von den Herst.- u. Färbebedingungen. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 5. 16—19.) H. SCHMIDT.

A. E. Douglas, *Färben von Blauholzschwarz auf Wolle.* Das Beizen mit Cr, die Beurteilung des Farbstoffs, das einbadige Färben u. das Reinigen mit Walkerde ist behandelt. (Text. Colorist **57**. 244—46. April 1935.) SÜVERN.

—, *Schwefelschwarz auf Baumwollgewebe.* Allgemeine prakt. Ratschläge. (Z. ges. Textilind. **38**. 230. 24/4. 1935.) FRIEDEMANN.

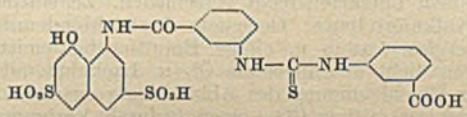
C. C. Downie, *Eine neue Verwendung für Kobalt.* Man benutzt neuerdings zum Beizen mit Al_2O_3 für die Alizarinfärberei Co-Anoden neben Pt-Kathoden. Das Co wird auf Ni aufgewalzt. (Rayon Melliand Text. Monthly **16**. 67. Jan. 1935.) SÜVERN.

Paul Ruggli und **Paul Jensen**, *Die chromatographische Adsorptionsanalyse in Anwendung auf wässerige Lösungen künstlicher organischer Farbstoffe.* 12. Mitt. *über Adsorption und Färbevorgänge.* (11. Mitt. vgl. C. **1934**. II. 3316.) Die Unters. zeigt, daß die chromatograph. Adsorptionsanalyse auf organ. Farbstoffe in wss. Lsg. zur Prüfung auf Einheitlichkeit u. zur Trennung von Gemischen anwendbar ist. Als Adsorbens diente mit kalkhaltigem W. vorbehandeltes Al-Oxyd. — Die Adsorbierbarkeit wächst bei Azofarbstoffen mit der Zahl der Azogruppen, bei Polymethinfarbstoffen mit der Zahl der Doppelbindungen; in derselben Richtung wirkt eine Vergrößerung des Moleküls bei Triphenylmethanfarbstoffen u. bei Fluoresceinfarbstoffen Einführung von Halogen, dessen Einfluß im Sinne erhöhter Adsorbierbarkeit mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Küpenfarbstoffe können in schwach alkal. Hydrosulfitküpe untersucht werden. — Die Adsorbierbarkeit durch das verwendete Al-Oxyd ging oft parallel mit der Substantivität gegenüber Baumwolle u. stand bei einzelnen Farbstoffen in umgekehrtem Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatine. (Helv. chim. Acta **18**. 624—43. 2/5. 1935. Basel, Univ.) MAURACH.

Heinz Hunsdiecker und **Egon Vogt**, Köln-Lindenthal, *Oberflächenaktive Textilbehandlungshilfsmittel.* Als *Netz-* u. *Waschmittel* können mit Vorteil *S-Alkyl-* u. *S-Arylisothioharnstoffe*, namentlich solche mit höhermolekularen Alkyl- oder Arylresten, bzw. ihre Salze oder Derivv. solcher Verbb. verwendet werden. Z. B. eignen sich als Textilbehandlungshilfsmittel *S-Dodecyl-, S-Tetradecyl-, S-Hexadecylisothioharnstoff hydrochlorid* oder andere Salze dieser S-Alkylisothioharnstoffe, ferner $[HN:C(NH_2)\cdot S(CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{12}H_{25})]HAc$, $[HN:C(NH_2)\cdot S(CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_{11}H_{23})]HAc$, $[HN:C(NH_2)\cdot S(CH_2\cdot COOC_{10}H_{21})]HAc$, $[HN:C(NH_2)\cdot S(C_6H_3NH_2\cdot NHCOC_6H_{11})]HAc$, worin Ac=

Säureanion. Letztere Verb. wird erhalten durch Erhitzen von *Thioharnstoff* mit *4-Hexahydrobenzoylamino-2-amino-1-brombenzol*, bis das Rk.-Prod. in W. l. ist. Entsprechend bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol Thioharnstoff u. 1 Mol Dodecylbromid auf 100 bis 120° *S-Dodecylisothioharnstoffhydrobromid*. Prodd. der erwähnten Art vermögen zum Teil einen beständigen Schaum zu bilden; sie sind in sauren Bädern anwendbar u. eignen sich als Zusatz zu *bas. Farbstoffe* enthaltenden Flotten, wobei sie ein gleichmäßiges Aufziehen dieser Farbstoffe auf die Faser bewirken, ohne die Farbstoffe auszuflocken. (**E. P. 425 188** vom 14/12. 1933, ausg. 4/4. 1935. D. Prior. 14/12. 1932.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Thioharnstoffe*. Säurechloride von Phenylsenfölcarbonsäuren, vor allem das *Phenylsenföl-m-* oder *-p-carbonsäurechlorid*, werden in wss., schwach saurer Lsg. mit aromat. Aminocarbon-, Aminosulfon- oder Aminosulfocarbonsäuren, z. B. *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure* (I), *m-Aminobenzoesäure, m-Sulfanilsäure, 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure, m-Aminotoluyl-m-aminobenzoyl-1-naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure, Sulfanilsäure* u. dgl. umgesetzt, wobei die Senfölgruppe intakt bleibt. Diese wird darauf in einer 2. Stufe mit NH_3 oder primären oder sekundären Aminen kondensiert, z. B. mit *m-Aminobenzoesäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure, 4-Nitranilin-3-sulfonsäure, 3-Aminobenzoyl-2-naphthylamin-5,7-disulfonsäure, Anilin* u. *Monomethylanilin*. Die so erhältlichen Thioharnstoffe dienen als Zwischenprodd. zur Herst. von *Farbstoffen*. — Z. B. werden zu einer essigsauren Lsg. von 319 I unter Rühren bei 20° 197 Phenylsenföl-m-carbonsäurechlorid zugesetzt. Beim Aufhören der Nitritrk. ist die Umsetzung beendet. Dann wird mit Na_2CO_3 schwach alkal. gemacht. In diese Lsg. werden 137 m-Aminobenzoesäure bei 20° eingerührt, worauf bis zur Beendigung der Rk. nachgerührt wird. Durch Aussalzen wird aus der Lsg. ein Prod. nebenstehender Formel bzw. in Form seines Na-Salzes erhalten. (**E. P. 420 981** vom 12/6. 1933, ausg. 10/1. 1935. D. Prior. 13/6. 1932.) Eben.



Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte und Küpenfarbstoffe*. Negativ substituierte Carbazolverbb., die an einem der beiden Benzolkerne andere Ringe mit mindestens einer CO-Gruppe tragen, kondensiert man mit verküpbaren N-haltigen Verbb., die am N mindestens ein ersetzbares H enthalten, oder man kondensiert N-haltige Carbazolverbb. der genannten Art, die ein vertretbares H am N enthalten, mit negativ substituierten verküpbaren Verbb., behandelt die erhaltenen Prodd. mit Kondensationsmitteln u. Halogenierungsmitteln. — *1,2-Phthaloyl-4-bromcarbazol* (I), *1-Aminoanthrachinon*, wasserfreies Na-Acetat, Cu-Acetat u. Naphthalin erhitzt man unter Rühren 15 Stdn. zum Sieden, kühlt, versetzt mit Chlorbenzol u. filtriert; nach dem Entfernen der anorgan. Verunreinigungen durch Behandeln verd. Mineralsäuren erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe sehr echt bordeaux färbt. Das in ähnlicher Weise aus I u. *1,4-Monobenzoyldiaminoanthrachinon* (II) erhältliche Prod., kleine Nadeln, löst man in H_2SO_4 100%ig, die ursprünglich olivgrüne Lsg. wird in kurzer Zeit braunoliv; die Farbe in W.-haltiger H_2SO_4 ist zuerst grasgrün, die in Braun übergeht. Dieses Kondensationsprod. verrührt man mit 98%ig. H_2SO_4, gießt in Eis u. W., das $NaNO_2$ enthält; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe kräftig rotbraun. Aus I u. *1,5-Monobenzoyldiaminoanthrachinon* (III) erhält man in ähnlicher Weise ein Prod., kleine braune Nadeln, das Baumwolle bordeauxrot färbt. Dieses Prod. behandelt man bei 40—50° mit H_2SO_4, bis die Farbe der Lsg. blaugrau geworden ist; man gießt in W. u. filtriert, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe braun. — *1,2-Phthaloyl-6-chlorcarbazol* (IV), *1,5-Diaminoanthrachinon*, wasserfreies Na-Acetat, Cu-Acetat, Cu-Pulver u. Nitrobenzol erhitzt man 10—20 Stdn. unter Rühren zum Sieden, filtriert k. u. wäscht mit verd. Säuren, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grau. *Bromphthaloylcarbazol* (V) (darstellbar durch Bromieren von *1,2-Phthaloylcarbazol* bei 150—160° in Ggw. von Jod in Nitrobenzol u. das etwa 4 Br enthält), II, Soda, Cu-Acetat u. Naphthalin erhitzt man 18 Stdn. zum Sieden, verd. mit Chlorbenzol u. filtriert w., der Farbstoff, kleine graugrüne Nadeln, färbt Baumwolle aus der Küpe grünlichgrau. — Bromiertes IV (darstellbar durch Bromieren von IV bei 150—160° in Ggw. von Jod in Nitrobenzol u. das etwa 3 Br enthält), II, Soda, Cu-Acetat u. Naphthalin erhitzt man 18 Stdn. zum Sieden, verd. mit Chlorbenzol, u. filtriert w.; der Farbstoff, feine

grüne Nadeln, färbt Baumwolle aus der Küpe grünlich grau. V gibt beim Erhitzen mit *Aminobenzanthron*, Soda, Cu-Acetat u. Naphthalin einen Farbstoff, der Baumwolle grau färbt. Durch Erhitzen von V mit *4-Amino-2,1-anthrachinonacridon*, Soda, Cu-Acetat u. Naphthalin erhält man einen Baumwolle grün färbenden Farbstoff. Aus V u. III erhält man in ähnlicher Weise einen Farbstoff, kleine grüne Nadeln, der Baumwolle grau färbt; durch Behandeln mit H_2SO_4 erhält man hieraus einen Baumwolle schwärzlich braun färbenden Farbstoff. Das in ähnlicher Weise aus V u. 1,4-Diaminoanthrachinon erhaltene Prod. trägt man bei etwa 100° in eine Mischung von Pyridin u. $AlCl_3$ u. erwärmt 1 Stde. auf 150°, man trägt die M. in eine w. alkal. Hydrosulfitlsg., filtriert u. leitet Luft ein; der Farbstoff färbt Baumwolle grau. (**F. P. 775 401** vom 6/7. 1934, ausg. 28/12. 1934. Schwz. Prior. 21/7. 1933. **Schwz. P. 171 369** vom 21/7. 1933, ausg. 1/11. 1934.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Indigoider Farbstoff.* Man kondensiert *7-Brom-4,6-dimethyl-3-oxythionaphthen* mit einem reaktionsfähigen α-Deriv. des *5,7-Dibromisatins.* Der Farbstoff färbt Wolle, Seide u. Baumwolle violett, die Färbungen auf Baumwolle sind sehr beuchecht. (**E. P. 422 690** vom 18/7. 1934, ausg. 14/2. 1935.) FRANZ.

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

W. Ludwig, *Über die Alkalität der verschiedenen Putzarten und ihren Einfluß auf die Anstrichstoffe.* Die Stärke der Alkalität u. die Dauer bis zum Eintritt der Neutralität (Abbindungsvorgang) ist bei den einzelnen Putzarten recht verschieden. Zementputz bindet bedeutend langsamer ab als Kalkmörtelputz. Geeignete Anstrichbindemittel für Frischputz sind Weißkalk, Wasserglas, Casein u. einige Emulsionsbindemittel. Hingegen sind verseifbare u. die Poren dicht abschließende Öl- u. Lackbindemittel auf feuchtem Putz nicht haltbar. Zur Beschleunigung des Abbindungsvorganges des Ätzkalkes dienen künstliche Carbonisierung mittels CO_2, erzeugt durch Verbrennen von Koks, sowie chem. Neutralisationsmittel ($ZnSO_4$-Lsg., Silicofluoride oder Fluate) u. physikal. Isoliermittel (Holzöl-Harzkompositionen, Schellacklsgg.). Als alkalibeständige Farben werden u. a. Chromoxyd- u. Chromoxydhydratgrün, Neapelgelb, bas. Bleichromat, Eisenoxyde, Titandioxyd, Lithopone u. Ultramarine genannt. (Farben-Ztg. **40.** 347—48. 6/4. 1935.) SCHEIFELE.

Hans Wolff, *Über die Beziehungen zwischen Ölbedarf und Teilchengröße und Teilchenform.* I. II. Die EINSTEINsche Viscositätsgleichung $\eta/\eta_0 - 1 = a \cdot p$ wird in Vergleich gesetzt zu der Viscositätsformel des Vf. $T\,V - T\,V_0 = k \cdot p^n$. Die Größe $A = -(\log k + n)$ läßt einen Rückschluß auf die Größenordnung der Pigmentteilchen zu durch die empir. Beziehung $4^{1+A} = d_1$ (d_1 = Teilchendurchmesser.) Danach können aus den Viscositätskonstanten von Leinöl u. Leinölfirnisfarben vielfach Schlüsse auf Teilchengröße bzw. Teilchenform gezogen werden. (Farben-Ztg. **40.** 375—77. 405—06. 20/4. 1935.) SCHEIFELE.

Gerhard Zeidler, *Möglichkeiten der Leinölersparnis, insbesondere bei Grundanstrichen.* I. II. Aufzeigen verschiedener Möglichkeiten der Leinölersparnis durch Verwendung ölfreier Grundierung bei Innenanstrichen u. kurzfristigen Außenanstrichen, durch Veränderung der Korngröße u. Kornstruktur von Pigmenten zwecks Verringerung des Ölbedarfs, durch Zusatz von Verschnittmitteln (Schwerspat), durch Verlängerung der Haltbarkeit vermittels Dunkeltönen von Ölfarben, durch Zusätze von Standöl, Chlorkautschuk, präpariertem Tran zu Leinöl, durch Verwendung von präpariertem Leinöl mit etwa doppelter Viscosität gegenüber Leinöl u. höherem Pigmentbedarf u. ferner durch Anwendung von Ölfarben mit einem Ölgeh., der sich aus dem krit. Ölgeh. ableiten läßt. (Farben-Ztg. **40.** 429—30. 452—53. 4/5. 1935.) SCHEIFELE.

K. Adloff, *Fragen der Anstrichtechnik; über den Anstrich von Rohren.* Im Erdboden verlegte Rohre sind besonders dem Angriff durch vagabundierende Ströme ausgesetzt, die von elektr. Gleichstrombahnen, defekten Kabeln u. galvan. Potentialen des Erdbodens herrühren. Rohre mit Bitumenanstrichen wurden auf Stromdurchlässigkeit geprüft. Dabei ergab sich, daß alle geprüften Überzüge eine gewisse Stromdurchlässigkeit zeigen. Die Kurven für die Stromdurchlässigkeit folgen einem logarithm. Gesetz u. ermöglichen die Vorherbest. des Korrosionszustandes des Rohres in Abhängigkeit von der Zeit. (Farben-Ztg. **40.** 349. 6/4. 1935.) SCHEIFELE.

A. Foulon, *Rostschutzfarben.* Eigg. des „Glasurols" (Glasurit-Werke, Hamburg), eines Bindemittels für Rostschutz u. andere Farben, sein gutes Verh. beruht auf einer

neuartigen Präparation des chines. Holzöles. (Maschinenschaden **12**. 62—63. 1935.) FRANKE.

W. F. Loates, *Celluloselacke.* Harzzusätze zu Nitrocelluloselacken erhöhen den Geh. an filmbildenden Bestandteilen ohne stärkere Veränderung der Viscosität u. verbessern den Glanz u. die Haftfähigkeit. Weichmachungsmittel erhöhen die Elastizität. Beim Auftrocknen der Lacke muß in der Verdunstungsgeschwindigkeit der benutzten Lösungs- u. Verdünnungsmittel ein gewisses Gleichgewicht bestehen, um Ausfällungen u. Filmtrübungen zu vermeiden. Neuere Weichmachungsmittel sind Tributylphosphat, Butyloleat u. Diamylphthalat. (Oil Colour Trades J. **87**. 1223—24. 26/4. 1935.) SCHEIF.

Anton Lübke, *Selbstversorgung Deutschlands mit dem Rohstoff Harz.* Entw. der Harzgewinnung in Deutschland. Die im Kriege entwickelten Harzgewinnungsverff. werden jetzt wieder in verbesserter Form ausgeübt. Dabei beschränkt man sich nicht nur auf die Harzung lebender Bäume, sondern man extrahiert auch das Kiefernstockholz nach einem neuen Raffinationsverf. (Farbe u. Lack **1935**. 172—74. 10/4.) SCHEIF.

L. Martens, *Die Farbenendkontrolle in der Buntfarbenfabrikation.* Die Endkontrolle von Buntfarben erstreckt sich auf die Prüfung von Lichtechtheit, Farbton, Farbstärke, Deck- bzw. Lasurfähigkeit, Feinheit u. spezif. Gewicht bzw. Schüttgewicht. Dieser Unters. schließt sich eine Eignungsprüfung für die wichtigsten Anstrichtechniken an. (Farbe u. Lack **1935**. 194. 209—10. 30/4.) SCHEIFELE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Drexler** und **Hans Wolf**, Ludwigshafen), *Verbesserung von trocknenden Ölen*, dad. gek., daß man diesen Ölen durch Oxydation von hochmolekularen, festen oder fl. Paraffinkohlenwasserstoffen, wie Paraffin oder Mittelöl, hergestellte Prodd. in roher oder gereinigter oder verseifter Form, oder aus dem Oxydationsgemisch abgetrennte Anteile, gegebenenfalls zusammen mit Verdünnungs- oder Lösungsmm. zusetzt. Beispiel: Verwitterter Sandstein wird mit einer Mischung von 10 (Teilen) Leinöl u. 1 halbfl. Alkoholgemisch, erhalten durch Oxydation von Paraffin, wiederholt angestrichen. (**D. R. P. 610 600** Kl. 22 h vom 15/10. 1930, ausg. 13/3. 1935.) BRAUNS.

Horace H. Hopkins, Springfield, Pa., V. St. A., *Überzugsmasse*, bestehend aus einer Lsg. von Alkyd- bzw. Phenolharzen in einem Petroleum-KW-stoff vom Kp. 60 bis 260° u. Anilinpunkt von —5 bis 50°. (**Can. P. 343 889** vom 14/7. 1933, ausg. 14/8. 1934.) BRAUNS.

Raybestos-Manhattan Inc., übert. von: **Izador J. Nowak**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Überzugsmasse für Faserstoffe*, hergestellt durch Erhitzen eines Kondensationsprod. aus Kresol u. HCHO (mit einem N-Geh. von 3—5%) mit chines. Holzöl. Beispiel: Gleiche Teile von Kresol u. 40%ig. HCHO werden mit $^1/_3$ NH_3-W. (26° Bé) gemischt. Das Rk.-Prod. wird entwässert u. mit $^2/_3$ chines. Holzöl auf 82—105° erhitzt. (**A. P. 1 952 725** vom 16/9. 1931, ausg. 27/3. 1934.) BRAUNS.

Oswald R. Schulz, übert. von: **Ralph H. Mc Kee**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellen von Druckformen durch Abformen von Kolloidreliefs.* Als Abformmasse wird ein Gemisch eines niedrigviscosen (z. B. $^1/_2$-Sek.-)Celluloseesters u. eines hochviscosen (z. B. 40-Sek.-)Celluloseesters des gleichen Säureradikals in niedrigsd. organ. Lösungsm. unter Zusatz einer geringen Menge eines Weichhaltungsmittels gel. (**Can. P. 342 382** vom 25/8. 1932, ausg. 19/6. 1934. A. Prior. 27/8. 1931.) KITTLER.

Josef von Divéky, Zürich, Schweiz, *Erzeugung von Bild- und Schriftzeichen auf polierten Metallflächen*, insbesondere Al-Flächen. Die Fläche wird mit Aceton gereinigt, dann wird eine Schablone aufgelegt u. die freibleibenden Stellen werden mit einer Mischung aus Wachs, Lack u. Terpentin bestrichen sowie mit Farbstoff versehen. Nach Entfernen der Schablone werden auch die noch nicht behandelten Stellen mit dem erwähnten Auftrag aus Wachs, Lack u. Terpentin versehen. (**Schwz. P. 171 105** vom 1/11. 1933, ausg. 1/11. 1934.) BRAUNS.

George Pundsack, übert. von: **R. Lynas** und **D. T. Dunlop**, Windsor, Ontario, Canada, *Bedrucken von Celluloid.* Der Druckfarbe u. dem nachträglich aufgebrachten Überzugslack wird ein Celluloidlösungsm. zugesetzt. (**Can. P. 343 266** vom 28/3. 1934, ausg. 17/7. 1934.) KITTLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Walter Nebel**, Parlin, N. J., V. St. A., *Schleiflack* insbesondere für Holzgrundierungen, enthaltend 10 Teile Nitrocellulose u. ein Kunstharz, bestehend zu 20—65% aus Estern mehrwertiger Alkohole mit mehrbas. Säuren, zu 5—40% aus Estern mehrwertiger Alkohole mit Fettsäuren u. zu 10—60% aus Harzsäureestern, sowie 0,2—2,5 Teilen Zu-

bzw. Ca-Stearat u. 5—10 Teile Harz. (**A. P. 1 973 649** vom 23/3. 1930, ausg. 11/9. 1934.) BRAUNS.

Chadeloid Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Karel Toll**, Passaic, N. J., V. St. A., *Herstellung von Runzeleffekten.* Holzöl wird in getrennten Anteilen auf verschiedene Tempp. u. verschieden lange erhitzt. Die einzelnen Anteile werden dann gemischt, auf eine Unterlage (Gewebe) gebracht u. $^1/_2$ Stde. auf 43° erwärmt, wobei sich große Runzeln bilden, die endgültige Trocknung erfolgt bei 93°. Derselbe Holzöllack gibt bei 20 Min. dauerndem Erhitzen auf 82° nach dem Aufbringen nur kleine Runzelmuster. (**A. P. 1 991 527** vom 17/11. 1931, ausg. 19/2. 1935.) BRAUNS.

Chadeloid Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Karel Toll**, Passaic, N. J., V. St. A., *Runzellack* für Runzeleffekte gemäß A. P. 1 991 527 (vorst. Ref.) bestehend aus einer Mischung von Holzölanteilen, die getrennt für sich bei verschiedenen zwischen 222 u. 333° liegenden Tempp. verschieden lange polymerisiert wurden. (**A. P. 1 991 528** vom 17/11. 1931, ausg. 19/2. 1935.) BRAUNS.

Willi Meißner, Berlin-Neukölln, *Auffrischung rissig gewordener Lackierungen*, dad. gek., daß auf die schadhaft gewordenen Filmschichten, ohne sie von ihrer Unterlage zu entfernen, eine neue Phthalglyceridkondensationsprodd. (I) enthaltende Anstrichschicht aufgebracht wird. — Beispiel für eine Füllschicht: 250 (Teile) Schiefermehl, 120 Bolus, 10 Eisenoxyd u. 35 I. — I besteht aus 10 Phthalsäure, 19 Glycerin, 50 Leinölfettsäure, 12 Leinöl, 117 Xylol, 35 Schwerbenzin u. 24 Solventnaphtha. (**D. R. P. 611 778** Kl. 75c vom 8/12. 1932, ausg. 3/4. 1935.) BRAUNS.

Henry Dreyfus, London, *Weichmachungsmittel* für Lacke, Filme, Fäden, Bänder, bestehend aus alkyliertem Cyclotetramethylendioxyd. **Can. P. 345 269** vom 17/10. 1932, ausg. 16/10. 1934.) BRAUNS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Del., übert. von: **Anthony M. Muckenfuss** und **Virgil L. Hansley**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Weichmachungsmittel* für plast. Massen, Filme, Lacke u. dgl. aus Cellulosederivv., bestehend aus den Mono- oder Diestern polycycl. KW-stoffe, insbesondere des Fluorens, Indens, Anthracens u. Naphthalins. In Betracht kommen vorzugsweise: *Inden-3-carboxylsäureäthylester* (Kp. 200°), *Fluoren-9-carbonsäure-2-butoxyäthylester* (Kp. 295—300°; erhältlich aus dem Na-Salz der Säure u. Äthylenglykolmonobutyläther in Ggw. von HCl) bzw. *-2-phenylmethoxyäthylester* u. die Ester der homologen Alkohole. (**A. P. 1 975 697** vom 19/3. 1932, ausg. 2/10. 1934.) SALZMANN.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Joseph N. Borglin**, Marshallton, Del., V. St. A., *Reinigen von Harzen* mit Resorcin u. SO_2. Beispiel: 500 (Teile) einer Lsg. von Fichtenharz in Gasolin (14% Harz enthaltend) wird mit 13 Resorcin 4 Stdn. auf 110° erhitzt, während langsamer SO_2-Strom durch die Lsg. geführt wird. Anschließend wird auf 20° gekühlt u. die Harzlsg. vom Resorcin abdekantiert. Letztere wird dann mit W. gewaschen u. das Gasolin abdestilliert. (**A. P. 1 990 367** vom 8/10. 1932, ausg. 5/2. 1935.) BRAUNS.

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Lösungsmittelgemisch für Harze*, bestehend aus Bzn. u. KW-stoffen mit OH oder CO-Gruppen. Beispiel: *Dammarharz* löst sich klar in 95% Bzn. u. 5% Diacetonalkohol bzw. in 90% Bzn. u. 10% A. (**F. P. 771 863** vom 14/4. 1934, ausg. 18/10. 1934. D. Prior. 18/5. 1933.) BRAUNS

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Kenvil, und **Edwin R. Littmann**, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Anlagerung von α-Terpinen an Maleinsäureanhydrid.* Bei Kondensation von Maleinsäureanhydrid, z. B. 224 g, mit α-Terpinen, vorzugsweise im Überschuß, z. B. 480 g, wird bei 4—5-std. Erhitzen auf 150—200° ein Weichharz in ca. 80%ig. Ausbeute erhalten, das in der Wärme plast. ist. (**A. P. 1 993 025** vom 18/11. 1930, ausg. 5/3. 1935.) EBEN.

Hercules Powder Co., übert. von: **Edwin R. Littmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte. Maleinsäureanhydrid-Terpinenanlagerungsprodd.* (I), wie sie z. B. nach dem Verf. des A. P. 1993025 (vgl. vorst. Ref.) erhalten werden, werden mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Methyl-*, *Äthyl-*, *Butyl-*, *Amyl-*, *Benzyl-* u. *Fenchylalkohol* sowie *Glykol*, *Glycerin*, *Pentaerythrit* u. ihre ätherartigen Substitutionsprodd., gegebenenfalls in Ggw. von Veresterungskatalysatoren, zu hellen Harzen kondensiert, die als Zusätze zu *Nitrocelluloselacken* dienen. — Z. B. werden 234 I mit 296 Butylalkohol durch 7-std. Erhitzen auf 117° oder 300 I mit 100 Glycerin durch 8—10-std. Erhitzen auf 190—200° kondensiert, wobei das letztere Rk.-Prod. durch weiteres Erhitzen in den unl. u. unschmelzbaren Zustand übergeführt

werden kann. Es kann daher auch zur Herst. von *Formkörpern* dienen. (**A. P. 1 993 026** vom 23/5. 1933, ausg. 5/3. 1934. D. Prior. 3/5. 1932.) EBEN.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Maleinsäureanhydrid, Terpinen und Alkoholen.* Eine aus α-Terpinen u. *Maleinsäureanhydrid* unter Erwärmen hergestellte Additionsverb. wird mit mehrwertigen Alkoholen oder deren mindestens 2 OH-Gruppen enthaltenden Äthern oder Halogenderivv. zu Prodd. umgesetzt, in denen nur eine OH-Gruppe mit dem Terpinen-Maleinsäureanhydrid (I) reagiert hat. Gegebenenfalls erfolgt eine Veresterung der noch freien OH-Gruppen durch Fettsäuren trocknender Öle oder Kolophonium. Bei der Rk. können saure u. bas. Veresterungskatalysatoren verwendet werden, z. B. H_2SO_4, HCl-Gas, Zn oder Sn, p-Toluolsulfonsäure, CaO u. ZnO. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken, Überzügen* u. *Emaillierungen, Anstrichfarben, Filmen* u. *Formkörpern.* — Z. B. werden 270 I mit 80 *Glykol* unter Rühren 8 Stdn. auf 205—215° erhitzt oder 300 I werden mit 100 *Glycerin* (II) unter Rühren 8—10 Stdn. bei 190—200° kondensiert. Oder es werden 330 *Kolophonium* in 234 I gel. u. 115 II hinzugefügt. Das Gemisch wird dann allmählich auf 270° erhitzt u. bei dieser Temp. ca. 7 Stdn. gehalten. Oder es werden 234 I mit 283 *Leinölfettsäuregemisch* bis zur homogenen Mischung der Komponenten erhitzt. Zu dieser werden dann 92 II zugesetzt, worauf dann ca. 6 Stdn. auf 220° erhitzt wird. Dann wird die Temp. noch 2 Stdn. auf 250° gesteigert. Bei dem Erhitzen wird zweckmäßig CO_2 oder N_2 durch das Rk.-Gefäß geleitet. (**A. P. 1 993 027** vom 24/7. 1934, ausg. 5/3. 1935. D. Prior. 21/4. 1932.) EBEN.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Terpinen und Maleinsäureanhydrid und mehrwertigen Alkoholen.* Aus *Maleinsäureanhydrid* u. *Terpinen* unter Erhitzen hergestellte Kondensationsprodd. (I) werden mit *Glycerin* (II) oder *Glykolen* u. deren noch OH-Gruppen enthaltenden Derivv., z. B. *Glycerylmonoäthyläther,* in der Hitze kondensiert. Gegebenenfalls können saure Harze, z. B. *Kolophonium* oder *Kopale,* Öle, z. B. *Leinöl, Ricinusöl* u. dgl., höhermolekulare Fettsäuren, z. B. *Stearin-* u. *Ölsäure,* oder 2-bas. Säuren, z. B. *Bernsteinsäure, Maleinsäure* u. *Weinsäure,* mitkondensiert werden. Die Prodd. dienen als Ersatz für Gummen u. Harze in *Lacken* u. *Überzügen.* — Z. B. werden 115 I, 75 Kolophonium u. 46 II ca. 7 Stdn. auf 210° erhitzt, worauf die Temp. 3 Stdn. auf 250° erhöht wird. (**A. P. 1 993 028** vom 14/3. 1932, ausg. 5/3. 1935.) EBEN.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Maleinsäureanhydrid und α-Terpinen enthaltende Kondensationsprodukte.* Aus 165 *Abietinsäure,* 98 *Maleinsäureanhydrid* u. 85 *α-Terpinen* wird zuerst durch 3-std. Erhitzen auf 200° ein saures Harz hergestellt, das durch Abdest. unveränderten Ausgangsmaterials im Vakuum gereinigt wird. Dieses Harz wird dann mit *Alkoholen* oder mit Gemischen aus *mehrbas. Säuren* u. *mehrwertigen Alkoholen* oder mit *Gemischen* aus Fettsäuren u. mehrwertigen Alkoholen weiterkondensiert. Die Prodd. finden in *Nitrocelluloselacken* Verwendung. — Z. B. werden 200 des sauren Harzes (I) mit 400 *Methylalkohol* in Ggw. von 50 H_2SO_4 als Katalysator durch 50-std. Erhitzen unter Rückfluß oder 100 I mit 58 *Glycerin* (II) durch 6-std. Erhitzen auf 230—240° kondensiert. Oder es werden 160 I mit 142 *Stearinsäure* u. 128 II 8 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Oder 116 I werden mit 60 *Bernsteinsäure,* 47 II u. 31 *Glykol* 6 Stdn. bei 210° kondensiert. Letzteres Prod. kann durch Erhitzen auf 150—175° unl. u. unschmelzbar gemacht werden. Oder es werden 320 I mit 283 *Leinölfettsäuregemisch* u. 128 II unter Rühren 8 Stdn. auf 220 bis 225° erhitzt. Durch Erhitzen mit *trocknenden Ölen* u. Hinzufügen von *Trockenstoffen* werden aus solchen Harzen, die in Lacklösungsmm. l. sind, *Lacke* u. *Überzüge* erhalten, die gegen Wettereinflüsse u. ultraviolettes Licht beständig sind. (**A. PP. 1 993 029** vom 22/4. 1933 u. **1 993 030** vom 2/9. 1933, beide ausg. 5/3. 1935.) EBEN.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Maleinsäureanhydrid und Terpenen mit Alkoholen.* Terpen-KW-stoffe, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten, z. B. α- u. *β-Pinen, Dipenten, d-* u. *l-Limonen* u. *Terpinolen* (II) werden im Überschuß mit *Maleinsäureanhydrid* (I) oder Maleinsäure durch bis zu 5-std. Erhitzen auf 150—200° zu sauren, lichtgelben Weichharzen kondensiert, die von ihren flüchtigen Anteilen durch Vakuumdest. befreit werden. Diese Rk.-Prodd. werden dann bei höheren Tempp. mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder den noch OH-Gruppen enthaltenden Halogenderivv. oder Äthern der letzteren, gegebenenfalls in Ggw. von Veresterungskatalysatoren, z. B. H_2SO_4, p-Toluolsulfonsäure u. a., kondensiert. Gegebenenfalls werden nach erfolgter Rk. die

nichtpolymerisierten Ester von den polymerisierten Anteilen durch Vakuumdest. getrennt. Die Prodd. dienen als *Weichmachungsmittel* für *Nitrocelluloselacke.* — Z. B. werden 234 des Rk.-Prod. aus II u. I mit 368 A. in Ggw. von 50 H_2SO_4 48 Stdn. unter Rückfluß auf ca. 100° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird durch Dest. bei 15 mm Hg u. Tempp. von 195—210° oder durch Durchleiten von Luft oder inerten Gasen bei 150° von flüchtigen Anteilen befreit. Analoge Prodd. entstehen mit *Butylalkohol* bei 117°. Mit *Glykol* bedarf die Rk. eines 8-std. Erhitzens auf 205—215°, u. mit *Glycerin* eines 8—10-std. Erhitzens auf 190—200°. Oder es werden 23 des Rk.-Prod. aus α-Pinen u. I mit 13 *Glykolmonoäthyläther* 20 Stdn. auf ca. 200° erhitzt. (**A. PP. 1 993 031** vom 4/8. 1933, u. **1 993 032** vom 29/8. 1933, beide ausg. 5/3. 1935.) Eben.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest G. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte.* Saure Harze, die durch Anlagerung von *Maleinsäureanhydrid* an keine konjugierten Doppelbindungen enthaltende Terpen-KW-stoffe, wie *Terpinolen, α- u. β-Pinen, Dipenten, d- u. l-Limonen* unter Erhitzen hergestellt werden, werden in Gemeinschaft mit *Fettsäuren, Harzsäuren, 2-bas. aliphat. Säuren* oder *fetten Ölen* mit *mehrwertigen Alkoholen,* gegebenenfalls unter Zusatz *einwertiger Alkohole,* zu Neutralharzen kondensiert. Geeignete Fettsäuren sind *Stearinsäure, Ölsäure* u. dgl., geeignete Harzsäuren sind *Kolophonium* (I) u. *Kopale,* geeignete Öle sind z. B. *Leinöl, Holzöl* u. *Ricinusöl,* geeignete 2-bas. Säuren sind z. B. *Bernsteinsäure, Weinsäure* u. *Adipinsäure* u. geeignete mehrwertige Alkohole sind z. B. *Glykole, Glycerin* (II) u. die monosubstituierten Derivv. des letzteren. Die Kondensationstempp. richten sich nach der Natur der Zusatzstoffe u. schwanken zwischen 180 u. 270°. Die Harze sind durch Erhitzen härtbar u. dienen zur Herst. von *Lacken* u. *Überzügen.* — Z. B. werden 115 Terpinolen-Maleinsäureanhydrid, 75 I u. 46 II 7 Stdn. auf 210° erhitzt, worauf noch eine 3-std. Nachkondensation erfolgt. Es entsteht ein hellfarbiges, klares Harz. (**A. P. 1 993 033** vom 23/8. 1933, ausg. 5/3. 1935.) Eben.

Hercules Powder Co., übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wilmington, Del., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Maleinsäureanhydrid und Pinen.* α- oder *β-Pinen* wird mit *Maleinsäureanhydrid* (I) in der Hitze kondensiert. Statt des Pinens kann auch ein Pinen enthaltendes KW-stoffgemisch u. statt des Maleinsäureanhydrids auch *Malein-* oder *Fumarsäure* verwendet werden. Zweckmäßig wird das Pinen in einem Überschuß von 110—300% angewandt. Es entsteht hierbei ein saures Harz, das mit Alkoholen verestert werden kann. Die Kondensation kann auch in Ggw. von *Abietinsäure,* bzw. *Kolophonium,* bzw. deren Estern vorgenommen werden. Auch diese Prodd. sind mit Alkoholen veresterbar. Sie können zur Absättigung noch vorhandener Doppelbindungen katalyt. hydriert werden. Statt des Gemisches aus Pinen u. Kolophonium kann auch das *Fichtenharz* verwendet werden. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken* u. *Überzügen,* sowie von *Formkörpern* aller Art. — Z. B. werden 60 α-*Pinen* (II) mit 20 I u. 0,2 *p-Toluolsulfonsäure* als Katalysator unter Rückfluß 8 Stdn. auf 160—170° erhitzt, wobei die Dauer der Rk. durch Anwendung von Druck verkürzt werden kann. Oder es werden 100 II, 165 Abietinsäure u. 98 I 3 Stdn. auf ca. 200° erhitzt. Oder die Kondensation findet durch Erhitzen von bis zu 8 Stdn. auf 150—250° zwischen 102 Fichtenharz u. 45 I statt. 102 des letzteren Prod. können dann mit 58 *Glycerin* durch 6-std. Erhitzen auf 210° weiterkondensiert werden. Von unverändertem Ausgangsstoff werden die Harze durch Erhitzen unter vermindertem Druck befreit. Sie sind mit Nitrocellulose u. mit trocknenden oder halbtrocknenden Ölen mischbar. (**A. PP. 1 993 034** vom 6/9. 1933, u. **1 993 036** vom 11/9. 1933, beide ausg. 5/3. 1935.) Eben.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Edwin R. Littmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Anlagerung von Pinen an Maleinsäureanhydrid.* Ein saures, zur Herst. von *Überzügen, plast. Massen* u. dgl. geeignetes Harz gewinnt man, wenn man 41 α- oder *β-Pinen* mit 41 *Maleinsäureanhydrid* (I) 3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Oder man trägt das I in kleinen Gaben allmählich in das sd. α-Pinen ein. Dann wird unverändertes Ausgangsmaterial durch Dest. im Vakuum oder vermittels W.-Dampf entfernt. Gegebenenfalls kann das Rk.-Prod. noch in einen flüchtigen, bei 148—150° bei 2 mm Hg überdestillierenden u. in einen nichtflüchtigen Anteil zerlegt werden. Das Anlagerungsprod. kann auch durch Kondensation mit *Alkoholen,* gegebenenfalls in Ggw. von fetten Ölen, Fettsäuren, Harzen u. dgl. veredelt werden. (**A. P. 1 993 035** vom 26/8. 1933, ausg. 5/3. 1935.) Eben.

Hercules Powder Co., übert. von: **Edwin R. Littmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Anlagerungsprodukt aus Cineol und Maleinsäureanhydrid. Cineol* (I), z. B.

30,8, wird mit 20 *Maleinsäureanhydrid* (II) in Ggw. eines Lösungsm., das mit W. azeotrope Gemische liefert, z. B. 10 *Xylol* u. von 0,5 $ZnCl_2$ als Katalysator 20 Minuten auf ca. 140° erhitzt, wobei das Rk.-W. durch den Rückflußkühler verdampft. Darauf werden flüchtige Bestandteile durch W.-Dampfdest. abgetrieben. Das Prod. wird dann über $CaCl_2$ oder Na_2SO_4 getrocknet. Es stellt dann eine nur wenig gefärbte, wachsähnliche M., Kp. 133° bei 1 mm Hg, dar. Man kann auch ein Gemisch von 77,5 I, 38 II, 10 $ZnCl_2$ u. 200 *Toluol* unter dauerndem Abdest. des W. u. Zurückleiten des abdestillierten Toluols in das Rk.-Gefäß bei 130° kondensieren, worauf wie oben aufgearbeitet wird. Das Rk.-Prod. liefert durch Kondensation mit einwertigen *Alkoholen* als Lösungsmm. geeignete Ester u. mit *mehrwertigen Alkoholen* zur Herst. von *Schutzüberzügen* geeignete Harze. (**A. P. 1 993 037** vom 10/11. 1932, ausg. 5/3. 1935.) EBEN.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Curt Saurer, *Verwendung von Gummi im Maschinen- und Autobau.* Vorteile des Gummis vor allem zum Zwecke der Schalldämpfung u. der Stoßverringerung. (Rubber Age [New York] **36**. 285—88. März 1935.) H. MÜLLER.

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Chester E. Linscott**, Saugus, Mass., V. St. A., *Kautschukgegenstand.* Man schlägt Kautschuk aus wss. Dispersionen auf einem Träger nieder, dessen Oberfläche aus Kautschukmischung besteht, die zum Vermeiden des Anhaftens halogeniert ist, verfestigt den Nd. u. entfernt den Gegenstand von seiner Form. (**A. P. 1 994 317** vom 15/7. 1933, ausg. 12/3. 1935.) SCHLITT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung elastischer Filme, Fäden oder Bänder aus Polyvinylverbindungen wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylsäureestern,* Mischpolymerisate aus Styrol u. Acrylsäureestern, Vinylestern u. -äthern, Vinylchlorid u. -acetat, Mischungen aus Polyvinylverbb. miteinander, mit *Kautschuk,* Weichmachern oder anderen Stoffen, aus Kondensationsprodd. von Polyvinylalkoholen u. Aldehyden. Man reckt diese Substanzen bei erhöhter Temp. (z. B. 90—130° bei Polystyrol) u. läßt sie in gerecktem Zustande abkühlen. Filme werden sowohl in der Richtung, in der sie gespritzt werden, gereckt als auch senkrecht dazu. Die Massen müssen klar bleiben, andernfalls wurde zu stark gereckt. Geringe Mengen flüchtiger Lösungsmm. oder Quellmittel, die sich während des Reckens verflüchtigen, können zugesetzt, die Polyvinylverbb. z. B. zwischen h. Walzen durchgeführt u. danach gereckt werden. Das Recken kann auch z. B. in W. vorgenommen werden. Schläuche aus Polystyrol können z. B. aufgeblasen u. nach dem Abkühlen aufgeschnitten werden. Erhitzt man die gereckten Massen von neuem, so schrumpfen sie etwas. (**E. P. 419 826** vom 18/5. 1933, ausg. 20/12. 1934.) PANKOW.

A. Balekdjian & Co., Brüssel, *Verfahren zur Verhinderung des Reißens und Platzens von Luftreifen* für Kraftwagen, dad. gek., daß in den Schlauch eine Mischung von 300 (Gewichtsteilen) W., 350 Alabaster (bzw. Marmorpulver, Gips, gemahlenem Bimsstein, Kaolin, SiO_2 oder Ziegel), 50 Korkmehl (bzw. Holzmehl, gemahlene Fischschuppen u. dgl.), 30 Gummi arabicum, 75 NaCl (bzw. Na_2SO_4, Na_3PO_4, $CaCl_2$ oder $BaCl_2$), 1 Kalk u. gegebenenfalls eines Anilinfarbstoffs eingefüllt wird. (**It. P. 267 381** vom 25/2. 1928. Belg. Prior. 13/9. 1927.) SALZMANN.

Thomas Arnold und **Stanley Arnold**, Bradford, England, *Kautschukmischung für Bauzwecke,* bestehend aus einem Gemisch aus Kautschuk u. unfühlbar feinen Pulvern, welche durch ein 70-Maschensieb hindurchgehen. Als pulverförmige Zuschlagstoffe werden verwendet: Hochofen- oder andere Eisen- oder Stahlschlacken, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feinverteilten Stoffen, wie Silicat- oder Aluminatzemente, Sand, Kohle, Granit o. dgl. (**E. P. 422 047** vom 23/6. 1933 u. 12/2. 1934, ausg. 31/1. 1935.) HOFFMANN.

Vedag, Vereinigte Dachpappen-Fabriken A.-G., Deutschland, *Fußbodenbelag,* gemäß F. P. 757 627; C. **1934**. II. 855 dad. gek., daß derselbe aus einer Mischung aus zerkleinerten Kautschukabfällen mit einem Geh. an Faserstoffen u. Kautschukmilch ohne eine Gewebeunterlage hergestellt ist. (**F. P. 44 505** vom 17/2. 1934, ausg. 19/2. 1935. D. Prior. vom 21/2. u. 15/12. 1933. **Zus. zu F. P. 757 627; C. 1934. II. 855.**) SEIZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Belagstoffe für Autobedachungen.* Eine Gewebebahn wird zunächst auf der einen Seite mit 2 über-

einanderliegenden Anstrichen folgender Zus. auf einer Appreturmaschine bestrichen: 100 (Teile) einer Mischung aus 20 Latexkrepe, 3 Ruß, 3 Faktis, 8 Mineralrubber, 55 weißes Pigment, 10 Bleiglätte u. 1 S werden in 1000 Gasolin gel. Auf diese Kautschukanstriche wird ein Schellackanstrich aufgebracht. Auf die entgegengesetzte Seite der Gewebebahn wird zunächst eine dicke Kautschukschicht folgender Zus.: 80 (Teile) Kautschuk, 5 Bleiglätte, 0,8 S, 13 Mineralrubber, 8,5 Ruß u. 23,1 weißes Pigment durch Kalandern aufgebracht. Nach dem Bemustern der Oberfläche dieser Kautschukschicht trägt man einen Öllack u. nach dem Trocknen desselben einen Asphaltlack folgender Zus.: 25 (Teile) Petroleumasphalt, 5 Holzöl u. 70 Gasolin auf u. vulkanisiert den so hergestellten Belagstoff bei geeigneten Tempp. (E. P. **423 519** vom 4/8. 1933, ausg. 28/2. 1935. A. Prior. 6/8. 1932.) SEIZ.

XV. Gärungsindustrie.

Virgilio Bolcato, *Pufferwirkung auf die Aktivität eines Aspergillus. Puffergehalt, p_H und titrierbare Säure des Mediums.* (Vgl. hierzu C. **1935**. I. 1629.) (Ind. saccarif. ital. **28**. 12—14. Jan. 1935.) GRIMME.

Al. Stádník, *Was ist r H?* Begriffserklärung u. Literaturzusammenstellung über das Oxydations-Red.-Potential. (Böhm. Bierbrauer **62**. 123—26. 20/3. 1935.) SCHINDL.

Michel Flanzy, *Über die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Methylalkohols in natürlichen Flüssigkeiten und Mitteln.* Die Oxydationsmethoden sind nur für den Nachweis geeignet; es gelang Vf. nicht, eine höhere Ausbeute oder auch nur Konstanz derselben zu erreichen. Verss. zur Trennung von A. ohne Oxydation durch andere Derivv. (Oxalat, Salicylat, Halogenderivv., Amine) waren ebenfalls ohne Erfolg. (Ann. Falsificat. Fraudes **28**. 146—58. März 1935. Narbonne, Station Régionale de Recherches Viticoles et Oenologiques.) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Gesamtsäure des Weines.* Die Säure wird in 1 ccm Wein in besonderer Vorr. mit 0,02-n. $Ba(OH)_2$ gegen Methylrot in Abwesenheit von CO_2 titriert. Über Einzelheiten vgl. Original. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 303—05. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Die Mikrobestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Grundlage des näher beschriebenen Verf. ist Entziehung der Säuren aus 5 ccm Wein durch Dampfdest. im App. von PARNAS-WAGNER. Die Säuren werden dann in Abwesenheit von CO_2 mit 0,01-n. $Ba(OH)_2$ gegen Methylrot titriert u. in einem Anteil ermittelte SO_2 abgezogen. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 306—14. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Milchsäure in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Milchsäure wird aus 1 ccm Wein als Ba-Lactat, l. in A. von 80°, abgetrennt, das Salz zu $BaCO_3$ geglüht u. dann mit 0,02-n. H_2SO_4 gegen Methylrot titriert. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 315—20. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Colorimetrische Mikrobestimmung der Äpfelsäure in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus 5 ccm Wein wird die Äpfelsäure als Ba-Salz, unl. in A. von 70°, abgeschieden. Die freie Säure wird dann colorimetr. mit dem Reagens von PINERUA (β-Naphthol in H_2SO_4) behandelt. Nach Verdünnen mit W. erhält man eine sehr beständige orange Färbung mit grüner Fluorescenz, proportional zur vorhandenen Äpfelsäure. Die Messung erfolgt im Colorimeter von AUTHENRIED. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 321—23. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Colorimetrische Mikrobestimmung der gesamten Weinsäure in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. beruht auf Fällung der Weinsäure aus 2 ccm Wein als Weinstein u. colorimetr. Best. nach UNDERHILL (vgl. C. **1932**. I. 2733). (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 326—29. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Eine neue colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Nitriten.* (Vgl. vorst. Ref.) In ein 20-ccm-Meßkölbchen gibt man die gel. Substanz mit 5—50 mg N_2O_3 (für photoelektr. Prüfung im Colorimeter von LANGE bis herab zu 0,1 mg). Dann fügt man 5 ccm 5%ig. Salipyrinlsg. (Salipyrin in gesätt. Na-Acetatlsg. gel., später mit wenig Eg. versetzt), 5 ccm Eg. hinzu, füllt zur Marke auf u. colorimetriert nach 15—20 Min. im DUBOSCQ-Colorimeter. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 330—332. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Eine colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Kaliums in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei dem neuen Verf. mit Fehler unter 1% werden 25 ccm

Wein unter Zusatz von 1 ccm 10%ig. H_2SO_4 verascht, das K als Kobaltnitrit gefällt, mit Al-Sulfat gewaschen, mit Na_3PO_4 behandelt u. die NO_2-Gruppe mit Salipyrin colorimetr. bestimmt. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 333—38. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Die Bestimmung des Kaliums in den naturreinen Weinen Rumäniens.* (Vgl. vorst. Ref.) In 57 Weinen der Ernten 1889—1932 wurden 0,390 bis 0,947 g K/Liter ermittelt. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 339—42. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Colorimetrische Mikrobestimmung des Bitartrats in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. beruht auf Ausfällung des K-Bitartrats im A.-Ä.-Milieu u. colorimetr. Best. der Weinsäure. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 343—44. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Eine neue Mikromethode zur colorimetrischen Bestimmung des Glycerins in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) Das nach dem Kalkverf. aus 1 ccm Wein abgeschiedene Glycerin wird mit gesätt. Bromwasser oxydiert u. colorimetr. mit Brenzcatechinlsg. bestimmt. Man erhält eine violette, sehr beständige, der Glycerinmenge proportionale Färbung. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 346—51. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Die Mikrobestimmung des Calciums im Wein und sein Gehalt in den naturreinen Weinen Rumäniens.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Ca wird nach beschriebener Technik aus 4 ccm Wein als Oxalat ausgefällt, abgeschleudert, gewaschen, in n. H_2SO_4 gel. u. mit 0,01-n. $KMnO_4$ titriert. 64 rumän. Weine der Jahrgänge 1889—1932 enthielten 0,037—0,175 g Ca/Liter. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 352—55. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Gh. Ghimicescu, *Der Einfluß des Glases, aus dem der Apparat hergestellt ist, auf die Bestimmung kleiner Mengen Borsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Ergebnisse mit Kali-, Pyrex- u. Jenaer Glas, sowie mit verschiedenen Weinen in einer Tabelle, vgl. Original. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 356—60. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GD.

C. Şumuleanu und **Gh. Ghimicescu**, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung der Borsäure in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) 50 ccm Wein werden mit NaOH neutralisiert, verdampft u. verascht. Aus der Asche wird mit $H_2SO_4 + CH_3OH$ der Methylester im besonderen App. dest. u. in Abwesenheit von CO_2 mit 0,01-n. $Ba(OH)_2$ titriert. Fehler nicht über $\pm 1,0\%$. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 361—68. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

C. Şumuleanu und **Gh. Ghimicescu**, *Bestimmung der im natürlichen Zustand in einigen Weinen Rumäniens enthaltenen Borsäure unter Verwendung der eigenen Methode.* (Vgl. vorst. Ref.) In allen Weinen neuer u. alter, mehr als 27 Jahre in Flaschen verschlossen gelagerter Jahrgänge wurden Borsäuregehh. zwischen 17—94 mg/Liter gefunden. Über Einzelheiten vgl. Original (Tabelle). (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 369—76. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

C. Şumuleanu und **Gh. Ghimicescu**, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure des Weines in Anwendung auf alle Weine.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Prinzip der im einzelnen beschriebenen Methode besteht in einer Dest. in einem besonderen App. im H_2-Strom, Auffangung der SO_2 aus 5 ccm Wein in KOH-Lsg., das Bldg. von Sulfitaldehyd verhindert. Man gießt dann in eine 0,02-n. Jodlsg. u. titriert den Jodüberschuß mit 0,01-n. Thiosulfatlsg. zurück. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 377—83. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

C. Şumuleanu und **Gh. Ghimicescu**, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung der freien schwefligen Säure in Wein, anwendbar auf alle Weine.* (Vgl. vorst. Ref.) Man dest. genau wie bei der Best. der gesamten SO_2, fängt aber das Destillat in 0,02-n. Jodlsg. in KJ auf, die nur die freie SO_2 oxydiert, nicht die als Sulfitaldehyd vorliegende. Der Jodüberschuß wird dann wieder mit 0,01-n. Thiosulfat zurücktitriert. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 384—89. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GD.

C. Şumuleanu und **Gh. Ghimicescu**, *Mikrobestimmung der Asche und der Alkalität der Asche in Wein.* (Vgl. vorst. Ref.) 10 ccm Wein werden nach näherer Angabe unter wiederholter Auslaugung mit W. im Pt-Tiegel verascht. Die Asche wird in 2—3 ccm W. aufgenommen, mit 10 ccm 0,02-n. H_2SO_4 unter wiederholtem Nachspülen in das Titriergefäß gebracht u. nun unter Abhaltung von CO_2 mit 0,02-n. $Ba(OH)_2$ gegen Methylrot titriert. Über Einzelheiten u. Berechnung des Ergebnisses vgl. Original. (Ann. sci. Univ. Jassy **21**. 390—92. Jassy, Lab. de Chimie Médicale. [Orig.: franz.]) GROSZFELD.

Henry Dreyfus, London, *Gewinnung der flüchtigen Stoffe aus gärenden Maischen.* In gärende Cellulosezuckermaischen, die in geschlossenen Gefäßen vergoren werden, wird nach Beginn der A.-Bldg. bei 25° n-Hexan eingeleitet. Dieses gibt mit den entweichenden A.-Dämpfen ein azeotrop. Gemisch, aus dem der A. leicht kontinuierlich gewonnen werden kann. (**E. P. 424 134** vom 15/8. 1933, ausg. 14/3. 1935.) Schindl.

Henry Dreyfus, London, *Alkoholgewinnung aus gärenden Maischen.* Cellulose-verzuckerungsprodd. werden in geschlossenen Gefäßen vergoren, wobei eine Schicht Isoamylalkohol (I) über die Maische gebreitet wird. Nach Beginn der A.-Bldg. wird weiter I am Boden des Gefäßes eingeleitet u. von der oberen Schicht ständig mit A. angereichert abgezogen. Aus diesem Gemisch beider Alkohole kann der A. mittels Dest. leicht gewonnen werden. Der Isoamylalkohol gelangt erneut in das Gärgefäß zurück. (Vgl. E. P. 424134; vorst. Ref.) (**E. P. 424 135** vom 15/8. 1933, ausg. 14/3. 1935.) Schindler.

James F. Loughlin, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Gärtechnische Gewinnung von Butylalkohol und Aceton* mit Hilfe des näher beschriebenen u. auf Kartoffeln gezüchteten *Clostridium saccharobutylacetonicum*, dessen günstigstes p_H zwischen 4 u. 5 liegt. Beim Ansetzen der Melassemaische ist Drucksterilisation nicht erforderlich, es genügt 30—60 Min. Kochen. Als Gärbeschleuniger kommen außer NH_4-Salzen noch akt. Kohle, Sägemehl, Stroh, Stärke, Cellulose, Rübenpülpe usw. in Betracht. Die Vergärung erfolgt bei 35—37° u. liefert 65—85% Butylalkohol, 15—35% Aceton ohne A.-Bldg. (**A. P. 1 992 921** vom 6/8. 1931, ausg. 26/2. 1935.) Schindler.

U. S. Industrial Alcohol Co., New York City, übert. von: **James Morgan Sherman**, Ithaca, N. Y., und **Norris Mc Lloyd Erb**, Riviera Beach, Pasadena, Md., V. St. A., *Gärtechnische Gewinnung von Butyl- und Isopropylalkohol.* Melasse wird zunächst mit Säuren invertiert, sterilisiert u. nach dem Abkühlen mit sterilem W. verd. Nach Zusatz von Alkalien zur Neutralisation u. stickstoffhaltigen Nährstoffen wird die Maische mit *Clostridium viscifaciens* vergoren. (**Can. P. 346 043** vom 6/9. 1933, ausg. 13/11. 1934.) Schindler.

Iowa State College of Agricultural and Mechanical Arts, Ames, Jo., übert. von: **Chester Hamlin Werkman, Clarence Howard Rayburn** und **Ralph Malcolm Hixon**, Ames, Jo., V. St. A., *Propionsäure auf gärungstechnischem Wege.* Die Vergärung von Glucose- u. Xylosesirup mit Propionsäurebakterien erfolgt in geschlossenen Gefäßen derart, daß die Gärfl. über $CaCO_3$, Sand u. Steinen, auf denen die Bakterien wachsen, fließt u. nach dem Durchlauf u. gegebenenfalls nach nochmaligem Überleiten filtriert u. abgezogen wird. Vorr. (**A. P. 1 991 993** vom 10/10. 1930, ausg. 19/2. 1935.) Schindler.

J. A. Topf & Söhne, Erfurt, *Gleichzeitiges Weichen und Ankeimen von Malzgetreide*, dad. gek., daß dem Weichgut durch ununterbrochene gleichzeitige Zuleitung von W. u. Luft außer der erforderlichen Weichwassermenge auch ununterbrochen eine erhöhte Sauerstoffmenge zugeführt wird. Hierdurch spitzt das Korn bereits nach 36 Stdn. u. die gesamte Mälzungszeit einschließlich Weichzeit wird auf 8—9 Tage herabgesetzt. (**D. R. P. 612 193** Kl. 6a vom 25/7. 1929, ausg. 15/4. 1935.) Schind.

United States Process Corp., Chicago, übert. von: **Herman Heuser**, Evantion, Ill., V. St. A., *Herstellung nicht trübenden Bieres.* Auf n. Wege hergestellte gehopfte Würze wird mit Hefe bei niederen Tempp. vergoren. Nach Verbringen des Jungbieres auf das Lagerfaß wird die Bottichhefe mit h. W. auf etwa 97° gebracht u. abgetötet, wozu 10—20 Min. genügen. Hierdurch tritt die Antiprotease aus den Zellen in das W., Lipase u. Diastase werden zerstört. Diese Fl. wird nun h. oder k. in das Bier gefüllt. Nach der Klärung wird das Bier gegebenenfalls carbonisiert, dann filtriert u. abgefüllt. Es tritt Stabilisierung der Eiweißkörper ein. (**A. P. 1 995 275** vom 5/12. 1932, ausg. 19/3. 1935.) Schindler.

Karl M. Herstein, Chemistry and technology of wines and liquors. New York: Van Nostrand 1935. (300 S.) 8°. 5.50.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Aldo Fabbri, *Über die Gegenwart von weichen Körnern in Hartweizen (Damiano-Chiesa) und die Zusammenhänge mit der Düngung.* Die Vorverss. ergaben, daß durch eine systemat. Düngung nicht nur die Ernte erhöht wird, sondern daß auch die qualitätsbestimmenden Eigg. des geernteten Weizens weitgehend beeinflußt werden durch

Erhöhung des Geh. an N, Kleber u. der Backfähigkeit. Glasige Körner erhalten durch erhöhten Protein- u. Klebergeh. eine Verbesserung der Backfähigkeit des ermahlenen Mehles. (Ann. R. Staz. sperim. Agraria. Modena [N. S.] **3**. 457—67. 1932/34.) GRI.

Aldo Fabbri, *Einfluß der Phosphat-, Stickstoff- und Phosphatstickstoffdüngung in verschiedenen vegetativen Entwicklungsstadien des Getreides auf die Mahlfähigkeit des Kornes und die Brotbereitung aus dem Mehle.* Die N-Düngung bewirkt eine höhere Mehlausbeute u. Verringerung des Kleieanteiles, die P_2O_5-Düngung wirkt N-erhöhend, N + P_2O_5-Düngung hat beide vorgenannten Wrkgg. Hierbei scheint ein feststehendes Verhältnis von N : P_2O_5 zu bestehen. (Ann. R. Staz. sperim. Agraria. Modena [N. S.] **3**. 469—90. 1932/34.) GRIMME.

Aldo Fabbri, *Vergleichende Stickstoffdüngungsversuche bei Getreide in großer Kultur in Beziehung zu den agronomisch-physiologisch-technischen Eigenschaften der Produktion.* Die Verss. zeigten, daß bei Getreide keine Gewaltdüngungen mit N nötig sind zur Erzielung hoher Ernten bester Qualität, sondern daß das gesamte Bodenkapital geregelt sein muß u. daß der Boden in guter Verfassung sein muß. Hierzu kommt eine passende Fruchtfolge. (Ann. R. Staz. sperim. Agraria. Modena [N. S.] **3**. 491—550. 1932/34.) GRI.

Aldo Fabbri, *Vergleichende Mahlversuche zwischen frühen und späten Getreidesorten, kultiviert in verschiedenen Lagen.* Vergleichende Verss. mit den verschiedensten neuen Weizensorten. Resultate im Original in zahlreichen Tabellen. (Ann. R. Staz. sperim. Agraria Modena [N. S.] **3**. 551—63. 1932/34.) GRIMME.

Friedrich Zacher, *Holzschädlinge in Mühlen.* (Mühle **72**. 339—341. 15/3. 1935.) HAEVECKER.

Fritz Arzbächer, *Wissenswertes über das Färben, Kupfern und Bleichen bei Gemüse- und Obstkonserven.* (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. **22**. 280—82. 18/4. 1935.) GD.

H. D. Poore, *Die Herstellung von Apfelsäften, Konzentraten und Sirupen.* Verschiedene Methoden zur Haltbarmachung von Apfelsaft (Gefrieren, Pasteurisieren, Entkeimungsfilter, CO_2-Einw.) wurden an 10 Apfelsorten erprobt. Zur Klärung erwies sich die Pektinolbehandlung trotz Bldg. eines nicht einwandfreien Sediments in einigen Fällen nach Lagerungsperioden von mehr als 6 Monaten als am befriedigendsten. Die geklärten Säfte mit nur wenig Pektingeh. wurden im Vakuum auf 72° Brix oder höher ohne Gelbldg. eingedampft, wobei zur Herst. von CO_2-Getränken die flüchtigen Aromastoffe des Saftes wieder zugefügt wurden. Apfelsirupe wurden ebenso aus pektinolbehandeltem Delicious-Apfelsaft nach Neutralisierung eines Teiles der Säure mit $CaCO_3$ oder NaOH oder KOH hergestellt, u. besaßen bei hohem Geh. an Trockenmasse ausgezeichneten Geschmack u. Haltbarkeit. Ein milderer Geschmack wird durch Verschneiden mit Zuckersirup erzielt. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. **14**. 170—73. 201—03. März 1935. Los Angeles, California, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

F. Heim de Balsac, *Neuere Forschungsergebnisse im Zusammenhange mit der Biochemie des Kakaos, ihre Bedeutung für seine Produktion.* An Vitaminen enthält Kakao antixerophthalm. Vitamin u. das Wachstumsvitamin A, ferner Sterine, für die Vf. die Bezeichnung *Theobromosterine* vorschlägt. Im besonderen das B-Sterin verhält sich wie der Grundstoff des antirachit. Vitamins D u. auch spektrograph. wie Ergosterin. Bei Kakaobohnen verschiedener Herkunft lag der Steringeh. zwischen 0,19—0,35%. — Nach Stoffwechselverss. am Hund (10 kg) über Einfluß sehr großer Gaben Kakao (50 g täglich = $^1/_6$ der Ration) bestanden nach 4 Monaten völliges Gleichgewicht, Gewichtskonstanz u. keinerlei Stoffwechselstörung. Ähnlich günstige Ergebnisse beim Affen. — Die Fermentierung der Kakaobohnen läßt sich nach PERROT u. GORIS am Gewinnungsort durch A.-Dampf im Autoklaven unterbrechen (*Stabilisierung des Kakaos*), nach Verschickung im Verbrauchslande durch kakaofremde Enzyme (Malz) weiterführen. Besprechung der Vorteile dieses Verf. bei der Erzielung eines hochwertigen u. gleichmäßigen Prod. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **19**. 862—71.) GD.

F. Ssafronow, *Die chemische Zusammensetzung der Tabakabfälle.* Folgende Vergleichszahlen wurden ermittelt (1. Zahl = Geh. im Rohtabak [%], 2. Zahl = Geh. im Abfall): W. 30,8, 34,0; Rohcellulose 14,97, 14,10; Cellulose ohne Mineralstoffe 7,9, 8,26; Nicotin (Gesamtalkaloide) 4,3, 1,2; Gesamt-N 4,3, 3,7; Eiweißstoffe 20,07, 14,47; Harze, in Ä. l. 0,91, 0,54; in PAe. 2,49, 1,61; in A. l. 1,18, 0,97; Paraffine 0,24, Spuren; Rohasche 26,7, 29,6; äth. Öl 0,084, 0,051; Gerbstoffe 3,1, 3,76; gesamte organ. Säuren (als Äpfelsäure) 9,8, 11,07; NH_3 0,9, 1,1; in W. l. Kohlenhydrate 1,83, 1,35; davon Invertzucker 0,62, 0,23; Dextrine 3,89, 2,27. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] **1934**. Nr. 5. 23—24. Analyt. Abt. d. NIChPhI.) DEGNER.

Alexander Janke, *Das Hühnerei, seine Zersetzung und Haltbarmachung.* Darst. im Zusammenhange. (Wien. milchwirtschaftl. Ber. **2.** 38—68. Sep.) Groszfeld.

A. C. Fay, W. J. Caulfield und **W. H. Riddell**, *Die keimtötende Wirkung von Lauge und Chlorlösungen zur Sterilisierung von Melkmaschinen und Rahmzentrifugen.* Röhren u. Mundstücke der Melkmaschine lassen sich wirksam mit 0,01%ig. Chlorlsgg. oder 0,3%ig. Lauge unter Anwendung der Spülgestellmethode (solution rack method) sterilisieren. Bei Anwendung der Eintauchmethode sind Chlorlsgg. weniger befriedigend als Lauge. Als desinfizierende Spülfl. für Separatoren erwiesen sich Chlorlsgg. als wirksamer als Lauge, wobei sie 0,02% wirksames Cl enthalten sollen. Laugelsgg. von 1,00, 0,75 u. 0,50% zeigten nur wenig Unterschied in der bakteriolog. Wrkg. Da 0,5%ig. Lauge zur Korrosion der Separatorenscheiben neigt, ist sie nicht zur Sterilisierung von Rahmseparatoren zu empfehlen. (J. Dairy Sci. **18.** 239—45. April 1935. Manhattan, Kansas, Agricult. Experiment Station.) Groszfeld.

Constantino Gorini, *Acidoproteolyten bei der gasigen Fermentation der Milch.* (Vgl. C. **1933.** I. 522.) Unter gasiger Fermentation versteht Vf. die Entw. von Gas in der Milch bei Zusammenwrkg. verschiedener Keime, welche für sich keine Gasentwickler sind. Festgestellt wurden in der Milchflora 2 Saccharolyten u. 1 Proteolyt. Näheres im Original. (Act. P. Acad. Sc. Nov. Lync. **87.** 146—50. Rom. Sep.) Grimme.

—, *Das tierische Casein.* (Vgl. C. **1935.** I. 2909.) Es werden Methoden angegeben zur Prüfung des Caseins auf Farbe, Geruch, Feinheit, Reinheit, ferner chem. Best.-Methoden von W., Aschegeh., Eiweißgeh. (durch N-Best.), Säuregeh., Fettgeh., Unl., Eisen- u. Milchsäuregeh., ferner Hitzewrkg. u. Geschmack. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **38.** 68—70. 15/2. 1935.) Bach.

Edgar Martin, *Eine Untersuchung über Verwendung von Reisnebenprodukten zur Schweinefütterung und ihre Wirkung auf die Schweinefleischqualität.* Reispoliermehl (polish) u. Reiskleie neigen dazu, bei Ferkeln Durchfall zu erregen, einige Sorten dieser Futtermittel mehr als andere, Ursache wahrscheinlich der große Fettgeh. u. mehr noch der Zustand des Fettes. Wegen des Fett- u. Wassergeh. werden Reiskleie u. Reispoliermehl beim Lagern ranzig, müssen also baldmöglichst verfüttert oder durch Trocknung haltbar gemacht werden. Der Rohfasergeh. der Reiskleie schwankt stark u. ist mit die Ursache schlechter Fütterungsergebnisse. Man füttert zur Vermeidung von weichem Speck Reiskleie u. Reispoliermehl vorteilhaft nur bis zum Beginn der Fettmast, dann in den letzten 8 Wochen als Härtungsfutter Brauerreis u. Mais unter Zusatz von Tiermehl u. Mineralstoffen. (Agric. Exp. Stat. Fayetteville, Arkansas. Bull. **303.** 33 Seiten. 1934.) Groszfeld.

Robert M. Smith, *Reisnebenprodukte im Geflügelfutter für Eierproduktion und Aufzucht.* Nach Verss. wurde mit Reiskleie u. Reispoliermehl bei Ergänzung durch tier. Protein u. Lebertran n. Wachstum erzielt. Für die Eierproduktion bildeten genannte Reisabfälle guten Ersatz für Mais, Weizen u. Hafer, wenn mit Gelbmais u. Grünfutter u. Lebertran ergänzt wurde. Die Fruchtbarkeit der Eier wurde nicht beeinflußt. (Agric. Exp. Stat. Fayetteville, Arkansas. Bull. **304.** 17 Seiten. 1934.) Gd.

* **J. S. Carver, E. I. Robertson, D. Brazie, R. H. Johnson** und **J. L. St. John**, *Der Vitamin-D-Bedarf von Junghühnern.* Wachstum: Eingesperrte wachsende Küken von 1—16 Wochen ohne Sonnenlicht bedürfen als Minimum nahezu 17 Internationale (U. S. P.) Einheiten Vitamin D als Lebertran auf 100 g Futter für genügende Calcifizierung u. Wachstum, von 16—24 Wochen 8 Einheiten. Bei Küken von 6 bis 24 Wochen enthält Sonnenlicht (Mai—September) genügend Ultraviolettlicht, um die Calcifizierung zu bewirken. Bei genügend Vitamin D als Lebertran im Futter wirkte Sonnenschein-Vitamin D weder beschleunigend noch verzögernd auf das Wachstum. Die Verkalkung der Tibien war im Alter von 16 Wochen prakt. vollendet. Die Verkrümmung des Sternums von Küken ohne Vitamin war in 24 Alterswochen ausgeprägter als in 8 oder 16. Ungenügende Vitaminmengen erhöhten die Anzahl u. Heftigkeit dieser Verkrümmungen. — Eierproduktion: Legende Junghühner vermochten Vitamin D während der Wachstumsperiode zu speichern, bis zu 3 Monaten nach der Eierproduktion war es noch nicht erschöpft. Mangel an genügenden Mengen Vitamin D verzögerte stark die Eierproduktion u. verminderte das mittlere Eigewicht. Zur Erzielung genügender Eierproduktion von eingesperrten Hennen ohne Sonne sind 67 Einheiten Vitamin D als Lebertran auf 100 g Futter nötig. Die gleiche Menge um genügende Eiqualität (Eidichte, Geh. der Schale an W. u. Asche) zu sichern. Dasselbe wurde wieder mit Sonnenlicht allein erreicht. Bei ungenügender Vitamin-D-Versorgung waren geringere Eiproduktion u. kleinere Eigröße von mangel-

hafter Schalenqualität begleitet. — Schlüpffähigkeit: Bruthennen, eingesperrt ohne Sonne, benötigten 135 Vitamineinheiten auf 100 g Futter zur Erzielung genügender Schlüpffähigkeit. Bei Zugang zu Sonnenschein waren für 10. Dez. bis 4. März noch 34 Einheiten auf 100 g Futter zuzuführen, für den übrigen Teil des Jahres genügte Sonnenlicht allein. (Agric. Exp. Stat. Pullman, Washington. Bull. **299**. 33 Seiten. 1934.) GROSZFELD.

—, *Aschegehaltsbestimmung.* Polemik über den Wert der Aschenauslaugung mit W. zur Verbesserung der Genauigkeit der Resultate. (Mühle **72**. 310—11. 8/3. 1935.) HAEVECKER.

—, *Aschegehaltsbestimmung.* Die Methode von MOHS gibt genügend genaue Aschewerte zur Kontrolle des Ausmahlungsgrades eines Mehles. Die Auslaugemethode ist für Mehl eine überflüssige Komplizierung. (Mühle **72**. 341—42. 15/3. 1935.) HAEVECKER.

G. H. Cutler und **G. A. Brinson**, *Die Körnung von Weizenvollschrot und eine Methode, diese zahlenmäßig auszudrücken.* Da Gärfähigkeit u. Kleberqualität weitgehend von der Körnung des Mahlgutes abhängig sind, bestimmt Vf. die Körnung durch Berechnung der Teilchengröße aus der Siebanalyse. (Cereal Chem. **12**. 120—29. März 1935.) HAEVECKER.

V. Mainsbrecq, *Die Constante moléculaire simplifiée und die Milch aus der Umgegend von Brüssel.* (Ann. Falsificat. Fraudes **28**. 167—72. März 1935. — C. **1934**. I. 3409.) GROSZFELD.

Vivario und **Stainier**, *Die Constante moléculaire simplifiée der belgischen Milch.* (Ann. Falsificat. Fraudes **28**. 172—78. März 1935. — C. **1934**. II. 3064.) GROSZFELD.

Foster Wheeler Ltd., London, *Konservieren von flüssigen und halbflüssigen Nahrungsmitteln*, z. B. Tomatensaft, durch gleichzeitige Kühlung u. Entfernung der Luft. Das Konservierungsgut wird in eine Kammer gesprüht, auf die ein hohes Vakuum einwirkt, so daß ein kleiner Teil verdampft, wobei die Verdampfungswärme dem verbleibenden Teil entnommen wird, der auf diese Weise gekühlt wird. Der dampfförmig abziehende Teil wird in einem zweiten Vorgang durch ein strömendes Kühlmittel verdichtet, die nicht kondensierten Dämpfe u. die Luft werden dabei mittels einer Dampfstrahlpumpe entfernt. (**E. P. 425 055** vom 7/9. 1933. ausg. 4/4. 1935.) VIELW.

Mead Johnson & Co., übert. von: **Lambert D. Johnson**, **Nathan F. True** und **Harry H. Engel**, Evansville, Ind., V. St. A., *Getreidenahrungsmittel.* Getreide wird in W. unter solchen Bedingungen gekocht, daß bei weitgehender Dextrinisierung prakt. keine n. Stärkekörner mehr vorhanden sind. Anschließend wird das Prod. unter Trocknen in die Form dünner *Flocken* gebracht. Das Erzeugnis, von äußerst poröser Beschaffenheit, nimmt lebhaft ohne Klumpenbldg. W. auf u. stellt so ein gebrauchsfertiges, sofort genießbares Nahrungsmittel dar. (**Can. P. 346 700** vom 25/5. 1933, ausg. 11/12. 1934.) VIELWERTH.

P. Duff & Sons, Inc., übert. von: **John D. Duff**, Pittsburgh, und **Louis E. Dietrich**, Crafton, Pennsylvanien, V. St. A., *Backfertige Mehlmischung für Pfefferkuchen.* Hierzu vgl. A. PP. 1 931 892; C. **1934**. I. 630 u. 1 959 466; C. **1934**. II. 1863.— *Sirup* (43%), *Fett* (4,8%), *Zucker* u. *Salz* werden unter Erwärmen zu einer homogenen Emulsion verarbeitet; das erforderliche *Mehl* wird darunter geknetet u. die M. bei 71—77° u. unter Vakuum (70—75 mm) getrocknet u. gepulvert. Zuletzt wird noch *Backpulver* u. *Gewürz*, wie Ingwer u. Zimt, sowie *Eipulver* der Mischung einverleibt. Auch kann bereits der Sirup-Fettemulsion Frischei beigemischt werden. Man kann ferner die Emulsion in der Kälte bereiten, schließlich auch so verfahren, daß man zunächst nur 40—75%, zweckmäßig die Hälfte des insgesamt erforderlichen Mehles verarbeitet u. den Rest zuletzt untermischt. Durch Zugabe der erforderlichen Teigfl. entsteht aus dem Prod. ein backfertiger Teig. (**Can. P. P. 345 185, 345 186, 345 187, 345 188** u. **345 189** vom 13/7. 1933, ausg. 9/10. 1934.) VIELWERTH.

E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., V. St. A., *Herstellung von Kuchen und ähnlichem Gebäck.* Als Treibmittel verwendet man an Stelle von Backpulver H_2O_2 in wss. Lsg., das dem Teig während oder nach seiner Herst. zugesetzt wird. Durch Zugabe säurebindender Stoffe, wie *Borax, Natriumphosphat, -carbonat* oder *-bicarbonat*, wird dafür Sorge getragen, daß der p_H-Wert des Teiges nach der Hinzufügung von H_2O_2 7 überschreitet. Vorteilhaft ist ein Teig-p_H von etwa 8. Die so erstellten Gebäcke besitzen den Vorzug, frei von „Backpulvergeschmack" zu sein. (**F. P. 778 210** vom 8/9. 1934, ausg. 12/3. 1935. A. Prior. 9/9. 1933.) VIELWERTH.

Royal Baking Powder Co., übert. von: **William E. Stokes**, New York, *Backpulver.* Es besteht aus einem Carbonat u. einem nicht hygroskop. Anhydrid, das aus einer organ. Säure, die außer in den Carboxylgruppen keinen Sauerstoff enthält, durch Erhitzen gewonnen ist u. im k. Teig nicht l. ist. Genannt ist *Bernsteinsäureanhydrid*, das beim Erwärmen des Teiges sich löst u. in die Säure übergeht, die ihrerseits aus dem Carbonat CO_2 frei macht, in Mischung mit Na-Bicarbonat u. Füllmitteln. (**Can. P. 345 401** vom 26/8. 1932, ausg. 16/10. 1934, A. Prior. 31/8. 1931.) Vielwerth.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, übert. von: **Gordon Manley Cole** und **Howard W. Hall**, Corona, Calif., V. St. A., *Verwertung von gewerblichen Abfällen.* Pektinhaltige, breiige, bis über 95% W. enthaltende, unfiltrierbare u. schwer trocknende Abfälle der Apfel-, Zuckerrüben-, insbesondere der Citronen- bzw. Citrusfruchtartenverarbeitung werden in gelierte, abpreßbare, bzw. filtrierbare oder abschleuderbare, leicht trocknende, nach dem Entwässern, z. B. durch Schleudern nur noch bis zu 75% W. enthaltende, als *Dünger* oder *Futtermittel* unmittelbar oder nach dem Trocknen verwertbare Form übergeführt, indem man sie mit Pektase u. gegebenenfalls mit alkal. Stoffen wie $Ca(OH)_2$ behandelt u. vor der Weiterverarbeitung längere Zeit, z. B. 1 Stde., bei 50—55° stehen läßt. Zur Einführung der Pektase dient vorteilhaft Leguminosenpflanzen-, wie Klee-, insbesondere Alfalfamehl (2—4% des Abfallgewichts), das trocken oder in Form einer zuvor längere Zeit bei 40° gehaltenen Aufschlämmung angewendet wird. Man verd. hierbei zweckmäßig die Abfälle mit W. oder verwendet als Verdünnungs- bzw. Aufschlämmungsmittel für das Pektasematerial den beim Abpressen des Endprod. anfallenden Ablauf. Zur Herst. von Dünger können die Abfälle völlig mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert oder unter Weglassung der Pektase überalkalisiert werden. Zwecks Herst. eines gutriechenden Futtermittels sollen die Abfälle, insbesondere die der Citrusfrüchte, dagegen noch 0,3% freie Citronensäure enthalten. Die Abläufe sind dünnflüssig u. können im Gegensatz zu dem Ausgangsprod. in Tropfkörpern oder anderweitig der biolog. Reinigung unterworfen werden. Aus öfter im Kreislauf benutzten, insbesondere bei der Verarbeitung von Citrusfruchtabfällen anfallenden Abläufen kann vorher durch Aufkochen Ca-Citrat ausgefällt u. gewonnen werden. (**A. P. 1 991 242** vom 15/8. 1930, ausg. 12/2. 1935.) Maas.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Geruchs- und Geschmacksverbesserung enzymhaltiger Schimmelpilzpräparate*, dad. gek., daß man die zweckmäßig feingemahlenen Schimmelpilzpräparate mit genügenden Mengen, z. B. 0,5—2% akt. Kohle, vermischt. Anwendbar bei *Penicillium-*, *Aspergillus-* u. *Mucor*arten, deren Enzympräparate in der Nahrungsmittelindustrie u. zum Klären von *Fruchtsäften* u. dgl. benutzt werden. (**Oe. P. 140 564** vom 7/10. 1933, ausg. 11/2. 1935. D. Prior. 21/10. 1932.) Schindler.

Siegfried Michael, Freiburg im Breisgau, *Kochsalzersatzmittel*, bestehend aus Salzen von aliphat. Oxysäuren mit NH_3 oder Oxyaminen. Beispiel: 225 g Calciumgluconat u. 250 g W.-freies Calciumcitrat werden mit 284 g Ammoniumoxalat zur Rk. gebracht. Das Filtrat wird von dem gebildeten Calciumoxalat getrennt u. die Mischung der Salze wird mit A. u. wenig NH_3 gefällt. Brauchbar sind auch: *apfelsaures Diäthanolamin* oder ein Gemisch aus gluconsaurem NH_3 u. Lactose. (**E. P. 421 554** vom 22/6. 1933, ausg. 24/1. 1935.) Nitze.

Arthur Alphonse Merrheim genannt **Mono**, Frankreich, *Veredeln von Kaffee.* Man behandelt die rohen Kaffeebohnen in einem evakuierten Autoklav, der in ein auf ca. 90° erhitztes Ölbad gestellt ist, mit W.-Dampf u. achtet darauf, daß die Temp. 130° nicht übersteigt, damit die *Vitamine* geschont werden. (**F. P. 775 882** vom 3/10. 1933, ausg. 11/1. 1935.) Bieberstein.

Produits Silgelac, Frankreich, *Entcoffeinieren von Kaffeeaufgüssen.* Man verwendet als Entcoffeinierungsmittel Silicagel. Entweder vermischt man den gemahlenen Röstkaffee mit dem Silicagel u. gießt dann das h. W. dazu oder man filtriert den Aufguß durch eine Silicagelschicht. Das Verf. läßt sich auch auf Tee anwenden. Das Silicagel wird nach Gebrauch durch Behandeln mit sd. W. wieder verwendbar gemacht. (**F. P. 775 227** vom 19/9. 1933, ausg. 21/12. 1934.) Bieberstein.

Theodor Carl Wilhelm Grethe, Hamburg, *Herstellung von coffeinfreiem Tee.* Man feuchtet die Teeblätter mit W. an, extrahiert sie bei Zimmertemp. oder etwas erhöhter Temp. mit CH_2Cl_2 ca. $2^1/_2$—3 Stdn., befreit sie von dem Lösungsm. u. behandelt sie mit Dampf, bis sie eine Temp. von ca. 55° besitzen. Alsdann läßt man Luft von Zimmertemp. ca. 5—10 Min. einwirken, worauf man bei unter 65° im Vakuum

trocknet. (Aust. P. 15 536/1933 vom 12/12. 1933, ausg. 17/1. 1935. Zus. zu Aust. P. 7667/32; C. 1933. I. 1537.) BIEBERSTEIN.

Otto Frederick Hunziker, Condensed milk and milk powder; prepared for factory, school and laboratory. 5 th ed. rev. and enl. La Grange Ill.: Author 1935. (696 S.) 8°. 6.50.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

R. Strauß, *Über die Veredelung der technischen Fette und Öle. Entschleimung, Entsäuerung, Desodorisierung, Entschwefelung, Polymerisierung.* Die zur Entfernung mechan. u. chem. Verunreinigungen von Ölen u. Fetten verwendeten Verff., wie Filtrieren, Entschleimen, Raffination mit H_2SO_4, Entsäuerung durch Lösungsmm., Verseifen, Veresterung u. Dest., Desodorisierung, Entschwefelung u. Polymerisierung werden beschrieben. (Chemiker-Ztg. **59**. 373—75. 8/5. 1935. Berlin.) NEU.

W. Normann, *Fortschritte auf dem Gebiete der Fetthärtung.* Vf. berichtet über den Fortschritt der Fetthärtung unter Berücksichtigung der Vorbehandlung der Öle, Härtung, Katalysatorherst., des Katalysatorgeruches gehärteter Fette u. über die Herst. von H_2. Ferner werden die Bldg. der Isoölsäure u. die Selektivität der Härtung besprochen. (Chemiker-Ztg. **59**. 253—56. 27/3. 1935. Chemnitz.) NEU.

Ch. Lutenberg und **S. Ivanow**, *Über das Stechapfelsamenöl.* Die knappen Literaturangaben über das Öl des Stechapfels (Datura Stramonium) werden durch Unterss. der Vff. erweitert. Es wurde der Ölgeh. (I) russ. Stechapfelsamen bei verschiedenen Reifestadien durch Extraktion mit PÄ. bestimmt. Der I beträgt im ersten Reifestadium (II) 10—15% u. ist im zweiten am größten (28,7%), um bei weiterem Reifen abzunehmen (22,4%). Die Kennzahlen betragen für II: n_D^{40} = 1,4675; SZ.: 20,42; VZ.: 227,6; EZ.: 207,2; JZ. (HÜBL-WALLES): 131,1; Rhodanzahl: 78,6; Glyceride der Öl-: 30,3%, der Linol-: 60,6% u. der gesätt. Säuren: 9,1%; bei weiterem Reifen: n_D^{40} = 1,4671—1,4680; SZ.: 1,67—3,43; VZ.: 183,1—189,3; EZ.: 181,4—185,9; JZ. (HÜBL-WALLES): 124,5—135; Rhodanzahl: 77,5—79,6; Glyceride der Öl-: 35,4 bis 36,6%, der Linol-: 54,2—55,5% u. der gesätt. Säuren: 7,9—10,2%. Reife Samen zeigen: n_D^{40}: = 1,4672; SZ.: 1,50; VZ.: 183,7; EZ.: 182,2; JZ. (HÜBL-WALLES): 126,3; Rhodanzahl: 76,5; Glyceride der Öl-: 31,0%, der Linol-: 57,5% u. der gesätt. Säuren: 11,5%. Die Best. des Unverseifbaren bei Samen mittlerer Reife (III) ergab 1,27—1,53%, bei voller Reife (IV) 2,06%; gesätt. Fettsäuren nach BERTRAM bei III: 11,1—11,7%; F. 56°; SZ.: 219,5—224,7; mittleres Mol.-Gew. 250,3—255,6; gesätt. Fettsäuren nach BERTRAM bei IV: 12,7% ; F.: 56,3°; SZ.: 197,9; mittleres Mol.-Gew.: 283,5. Die freien Fettsäuren aus dem Öl bei IV ergeben: JZ.: 129,5; Rhodanzahl: 79,6; Ölsäure 33,0%, Linolsäure 55,1%, gesätt. Säuren 11,9%. Die nach TWITCHELL isolierten festen Fettsäuren aus reifen Samen zeigen: SZ.: 224,8; mittleres Mol.-Gew.: 249,6; die fl.: JZ.: 140,8; Rhodanzahl: 88,9; die festen Fettsäuren nach BERTRAM: SZ.: 197,9; mittleres Mol.-Gew.: 283,5. Die fl. Säuren wurden nach SAYTZEFF-HAZURA oxydiert, F. der Dioxystearinsäure: 131°; SZ.: 172,7; Mol.-Gew.: 324,8. Die in Ä. unl. oxydierten Säuren, erhalten durch Auslaugen mit 30%ig. A., zeigen: SZ.: 155,9; Mol.-Gew. 355,9; erhalten mit sd. W.: SZ.: 154,3; Mol.-Gew. 363,8. Diese weisen auf Vork. von Linolsäure hin. Linolen- u. Isolinolensäure wurden nicht gefunden. Die weitere Unters. der fl. Fettsäuren ergab Öl- u. Linolsäure. Stechapfelsamenöl trocknet nach Erhitzen auf 250° (1 Stde.) in 4—5 Tagen u. zeichnet sich durch Polymerisationsfähigkeit aus. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **32**. 141—46. April 1935. Moskau.) NEU.

A. Ipatow, *Untersuchung von Baumwollsaatmehl.* Das entölte Baumwollsamenmehl enthielt 7,17% H_2O, 9,17% Asche, 1,64% Cellulose, 5,76% Pentosane, 2,32% Zucker vor u. 2,15% Zucker nach Inversion, 11,14% Gesamt-N, 11,14% Eiweiß-N, 16,29% N-freie Extraktstoffe, p_H = 6,97. Die Eiweißkörper bestehen aus Albumin, Globulin u. Glutenin. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje-Djelo] **10**. Nr. 9/10. 43—44. 1934. Moskau.) SCHÖNFELD.

Sidney Musher, *Cerealien und Samen zur Verhinderung der Ranzigkeit von Schweineschmalz.* Nach den A. PP. 1816338 (vgl. C. **1931**. II. 2083) u. 1841842 (vgl. C. **1932**. I. 1843) zeigen zerkleinerte Ölsamen, wie Sesam-, Erdnußsamen, Sojabohnen auch Cerealien, wie Maiskeime, Hafermehl, weniger Weizenmehl deutliche antioxydative Wrkg. auf Schweineschmalz, dessen Ranzigwerden sie auf eine mehrfache Dauer hinaus-

schieben (Feststellung der Zeit bis zum ranzigen Geruch u. bis zur Peroxydzahl 20 beim Durchleiten von Luft). Nach Verss. mit völlig extrahiertem Sojamehl beruht die Wrkg. nicht etwa auf dem Lecitingeh. Wegen seiner weißen Farbe u. Geruchlosigkeit wird dort, wo Wasserabsorption keine Rolle spielt, besonders Zusatz von Hafermehl zur Frischerhaltung von Schweineschmalz empfohlen. (Food Ind. **7**. 167—68. April 1935. New York, Musher Foundation, Inc.) GROSZFELD.

Martin R. Freney, *Studien über Schafwolle.* II. *Schnellmethode zur Trennung von Cholesterin und „Isocholesterin" aus Wollfett.* (I. vgl. C. **1935**. I. 978.) Mittels der Methode von TSWETT wurde versucht, die Sterine des Wollfetts zu trennen unter Anwendung von Al_2O_3 als Adsorbens. Die Methode eignete sich für die Trennung von Cholesterin u. Isocholesterin, nicht aber für die Trennung von Lano- u. Agnosterin. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans 289—290. 7/9. 1934. London, Univ. Coll.) SCHÖNFELD.

—, *Erfahrungen und Erkenntnisse aus der Betriebstätigkeit über das Sauerblasen der Grundseifen im Trocknungsprozeß.* Die Ursachen des Sauerblasens von Grund- u. Rasierseifen liegen im Trocknungsprozeß. Durch Zusatz von 0,2% $Na_2S_2O_3$ zu den n. getrockneten Grundseifen u. erneute Trocknung zur Herst. von mahlfähigem Seifenpulver blieb die Seife geruchsrein. Derselbe Zusatz bei Kalirasierseifen ergab ebenfalls ein einwandfreies Prod. Auch Wasserglas als Zusatz in Kernseifen u. Seifenflocken eignet sich zur Stabilisierung. (Seifensieder-Ztg. **62**. 341—42. 24/4. 1935.) NEU.

W. Warlamow und **N. Dawydowa**, *Trennung des Unverseifbaren aus Seifenlösungen synthetischer Fettsäuren.* Aus den 40%ig. Seifenlsgg., hergestellt aus oxydiertem Vaselinöl, ließ sich das Unverseifbare durch Extraktion mit Lg. oberhalb 80° herauslösen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino shirowoje Djelo] **10**. Nr. 9/10. 17. 1934. Leningrad.) SCHÖNFELD.

C. Stiepel, *Technische Möglichkeiten der Herstellung von Leimfetten.* Bei einem Mangel an Leimfetten zur Seifenherst. lassen sich im Verh. mit diesen gleichartige Fette herstellen, wenn Fette u. Öle mit ungesätt. Fettsäuren erst sulfoniert u. dann desulfoniert werden. An Stelle der Doppelbindung treten dann Hydroxylgruppen. Dabei steigt der Titer der Fettsäuren u. die JZ. fällt. Auch der unangenehme Geruch, z. B. von Tranen, verschwindet bei einer mindestens 30%ig. Sulfonierung. Die erhaltenen Fette u. Öle ergeben Seifen, die denen aus Ricinusöl ähnlich sind u. können dieses u. Leimfette ersetzen. Sie erleichtern den Zusatz größerer Wasserglasmengen zu Kernseifen u. erhöhen die Grenzlaugenkonz. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **32**. 157—59. April 1935.) NEU.

Welwart, *Apparat zur Bestimmung der unverseifbaren Anteile in Fetten, Ölen, Wachsen und Fettstoffkompositionen aller Art.* Beschreibung eines App. zur Best. des Unverseifbaren in Fetten, Ölen, Wachsen u. Fettstoffzuss., der die kontinuierliche Extraktion des Unverseifbaren ermöglicht. (Seifensieder-Ztg. **62**. 342—43. 24/4. 1935. Wien.) NEU.

Hubert Lux, *Zahlenmäßige Feststellung der Ölaufnahmefähigkeit von Wachsen.* Die Verwendung gleicher Mengen desselben Lösungsm. bei Wachsen als Pastengrundlage ergibt hinsichtlich der Härte u. des Aussehens unterschiedliche Prodd. Man sieht daher Ölbindevermögen u. -aufnahmefähigkeit (I) als Maßstab zur Beurteilung der Qualität der Wachse an. Vf. berichtet über Unterss. zur zahlenmäßigen Feststellung der I von Paraffinmischungen, Einfluß des E. auf die I u. Überhöhungen bzw. Erniedrigungen der I, deren Werte in 3 Diagrammen wiedergegeben werden. Ferner wird die I von einzelnen Wachsen graph. dargestellt. Die Werte der I beziehen sich auf Terpentin. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **32**. 153—57. April 1935.) NEU.

Flavio Avezzano, **Piero Morteo** und **Gian Leonardo Birago**, Turin, *Reinigen von Ölen und Fetten.* Das im Vakuumkessel unter Rühren mit NaOH neutralisierte Öl wird mit 0,5—1% eines die Trocknung erleichternden Stoffes, insbesondere den Chloriden des Na, Ca oder Ba versetzt u. bei einem Vakuum von 60 mm Hg auf 50—90° erwärmt. Von dem hierbei erhaltenen Gemisch läßt sich die Seife leicht abfiltrieren. (It. P. **268 733** vom 26/10. 1929.) SALZMANN.

Sigval Schmidt-Nielsen, Trondheim, Norwegen (Erfinder: **Sigval Schmidt-Nielsen** und **Arne Flood**), *Veredeln von Ölen maritimen Ursprungs, wie Walöl, Heringsöl, Lebertran o. dgl.* Die Öle werden ohne Luftzutritt auf über 200°, vorzugsweise auf etwa 250°, erhitzt. Die Erhitzung erstreckt sich auf eine Zeit von über 24 Stdn. bis zu mehreren Tagen. Die Jodzahl soll hierbei wesentlich herabgesetzt werden. Die Er-

hitzung kann stufenweise erfolgen. (**N. P. 54 966** vom 20/6. 1933, ausg. 11/3. 1935.) DREWS.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Margarine.* Hydriertes Baumwollsamenöl oder Oleostearin wird geschmolzen u. mit Alkali teilweise verseift, dann gekühlt u. mit W. verrührt. Darauf neutralisiert man die M. mit HCl, verd. sie mit weiteren Mengen W. u. vermischt sie schließlich mit der plast. Margarineemulsion. (**A. P. 1 985 496** vom 8/1. 1934, ausg. 25/12. 1934.) BIEBERSTEIN.

Harburger Oelwerke Brinckman & Mergell (Erfinder: **Frans Bloemen**), Harburg-Wilhelmsburg, *Herstellung von Margarine*, dad. gek., daß eine Milch verwendet wird, der unmittelbar vor oder während der Säuerung A. oder A.-abspaltende Stoffe zugesetzt werden. Brauchbar sind z. B. *A.*, *Brenztrauben-* oder *Milchsäureäthylester.* (**D. R. P. 612 207** Kl. 53h vom 3/3. 1932, ausg. 15/4. 1935.) BIEBERST.

Akt.-Ges. für medizinische Produkte, Berlin, *Verbesserung des der Margarine in feuchtem Zustande zuzusetzenden Sojaschlammes*, dad. gek., daß der feuchte Schlamm unter Vermeidung eines wesentlichen W.-Verlustes der Einw. von w. Luft unter Bewegung ausgesetzt wird. Zweckmäßig werden dem Rohstoff geringe Mengen von A. zugefügt u. während des Durchleitens von Luft Bedingungen eingehalten, unter denen der zugesetzte A. entweicht, das W. aber zurückgehalten wird. (**D. R. P. 612 000** Kl. 53h vom 7/11. 1930, ausg. 11/4. 1935.) BIEBERSTEIN.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Zerlegen von Wachsen, Fettsäuren, höheren Alkoholen, Fetten und Fettsäureestern in gesätt.* u. *ungesätt.* bzw. mehr oder weniger gesätt. *Bestandteile*, indem man diese Prodd. in innige Berührung mit einem Lösungsm. oder Lösungsm.-Gemisch bringt u. eine Temp. einstellt, bei der die gesätt. Bestandteile unl. oder swl. sind, während die ungesätt. oder ungesättigteren Bestandteile ll. sind, worauf man die in fester Phase vorliegenden gesätt. Bestandteile von der Lsg. abtrennt. Man kann die Prodd. auch bei höheren Tempp. in dem Lösungsm. l. u. dann durch Abkühlen in gesätt. u. ungesätt. Bestandteile trennen. Die festen Bestandteile können dem gleichen Verf. ein oder mehrere Male unterworfen werden. Als Lösungsm. finden Verwendung: Stoffe, die in der Erdölindustrie zur Zerlegung von Erdölfraktionen in H-reiche (paraffin.) u. H-arme (aromat. u. ungesätt.) Bestandteile verwendet werden, wie *fl.* SO_2, *Phenol, Nitrobenzol, β,β'-Dichloräthyläther, Furfurol, Aceton*, ferner KW-stoffe der Methanreihe, *Bzn., Toluol* u. höhere Homologe, *hydroaromat., chlorierte KW-stoffe, Äther, Ketone, Alkohole, Ester, chlorierte Ketone,* CS_2 u. dgl. oder Mischungen dieser Stoffe. Die zu zerlegenden Stoffe werden bei Tempp. von 25—50° gel. u. die Lsgg. auf —15 bis +15° abgekühlt. (**F. P. 775 700** vom 10/7. 1934, ausg. 7/1. 1935. D. Priorr. 12/7. 1933 u. 14/6. 1934.) KÖNIG.

Alfons Hellström, Kotka, Finnland, *Überführen von Tallseife oder von anderen klebenden Stoffen in Strang- oder Stückform.* Die Seife wird, gegebenenfalls mit Zusätzen, geknetet u. mittels einer Schnecke durch einen gekühlten Kanal gedrückt. Die Kühlung erstreckt sich nicht über die ganze Länge des Kanals; vielmehr ist der letzte, am Austrittsende gelegene Teil desselben luftgekühlt u. mündet in ein dampfbeheiztes Ansatzstück. — Hierzu vgl. N. P. 52 815; C. **1934**. I. 1259. (**Finn. P. 16 219** vom 28/10. 1933, ausg. 25/2. 1935.) DREWS.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Herstellung höhermolekularer tertiärer Alkohole.* In der Natur vorkommende Ester hochmolekularer Fettsäuren, wie *Fette, Öle* oder *Wachse* werden mit aliphat. oder araliphat. Grignardverbb. behandelt. Die Ausgangsstoffe werden vor der Rk. vorteilhaft gereinigt u. getrocknet. Die Rk. kann in äth. oder indifferenter Lsg. durchgeführt werden. Die tertiären Alkohole oder deren Mischungen finden in der *Seifen-, pharmazeut.* u. *kosmet. Industrie* Verwendung. *Palmöl*, mit Äthylmagnesiumbromid in äth. Lsg. behandelt, gibt eine Mischung der tertiären Alkohole, die bei Tempp. von 162—212° u. bei 15—3 mm Druck sd. (**F. P. 776 319** vom 10/4. 1934, ausg. 23/1. 1935. D. Priorr. 18/5. u. 21/8. 1933. **E. PP. 422 804** vom 13/9. 1933, ausg. 14/2. 1935. **423 880** [Zus.-Pat.] vom 13/9. 1933, ausg. 7/3. 1935.) KÖNIG.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Herstellung eines Gemisches höherer Äther.* Ein Gemisch höherer primärer Alkylhalogenide, das dem durch Red. natürlich vorkommender Fette u. Öle erhältlichen Alkoholgemisch entspricht, wird mit α-Mononatriumglycerin umgesetzt. Die Rk. kann unter erhöhtem Druck u. in Ggw. von Beschleunigern (metall. Cu, J u. dgl.) durchgeführt werden. Die Äther eignen sich als *Weichmachungsmittel*, als *Stabilisatoren* für Seifenschaum, als *Seifenersatzmittel* u. dgl. (**Schwz. P. 173 063** vom 29/1. 1934, ausg. 1/2. 1935. D. Prior. 28/3. 1933.) KÖNIG.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Herstellung von sodahaltigem Seifenpulver*, dad. gek., daß man feste Seife mit einer zur Bindung des vorhandenen W. genügenden Menge calcinierter Soda, gegebenenfalls unter Zufügung anderer alkal. reagierender Salze, wie z. B. Borax, auf einer Walzenmaschine ohne Wärmezufuhr bis zum Vorliegen eines homogenen, trockenen Pulvers knetet. — 673 kg gehobelte Kernseife mit 67% Fettsäuregeh. werden im Knetwerk mit 204 kg calcinierter Soda, 82,5 kg Wasserglas (38 Be) u. 53,5 kg W. vermischt u. auf einer 4-Walzenpiliermaschine einmal piliert u. sodann gemahlen. (**Schwz. P. 170098** vom 7/8. 1933, ausg. 1/9. 1934. D. Prior. 10/10. 1932.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines pulverförmigen, freies Natriumhydroxyd enthaltenden Natriummetasilicats.* SiO_2, z. B. Quarzsand, wird mit einer etwas größeren, als der Bldg. des Metasilicats entsprechenden Menge handelsüblicher Natronlauge (D. 1,5—1,53 oder darunter) unter ständiger Bewegung bei n. Druck auf ca. 220—230° erhitzt, wobei die vorübergehend in teigartigem Zustand befindliche M. zu Pulver zerfällt. Die Umsetzung kann in einem innenbeheizten Drehofen vorgenommen werden, wobei die Erhitzung auf ca. 250—300° getrieben wird. Das Endprod. kann als Reinigungsmittel Verwendung finden. (**Dän. P. 50 046** vom 20/12. 1932, ausg. 25/3. 1935. D. Prior. 20/1. 1932.) DREWS.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

A. J. Hall, *Seltene Erdmetalle in der Behandlung von Textilien.* Verbesserte *Zinnerschwerung der Naturseide* durch Zusatz von *Carbonaten des Thoriums, Lanthans* u. *Didyms* zur $SnCl_4$-Lsg. gemäß der A. PP. 1 896 381 u. 1 896 858 von F. W. WEBER (C. **1933**. I. 3519). *Erschwerung von Viscoseseide* durch $SnCl_4$ u. *Zirkoncarbonat* nach A. P. 1 896 105 (C. **1933**. II. 475). Herst. matter Kunstseide durch Zusatz von *Titandioxyd* (TiO_2) zur Spinnlsg. Zur Mattierung von Viscose haben sich *Wolframsalze* bewährt, entweder als *Na-Wolframat* in Verb. mit $BaCl_2$ gemäß E. P. 415 822 (C. **1934**. II. 4523) oder beim *Druck mit Küpenfarben* (METZL, C. **1934**. II. 4039). *Färbungen bas. Farbstoffe,* die viel echter sind als die auf *Tannin-Brechweinstein* oder *Katanol* erzielt man mit *komplexen Salzen der Phosphor-Molybdän-* oder *Phosphor-Wolframsäure,* besser noch mit *P-Mo-W-Säuren.* Gegen Pilze u. Schimmel hat sich *Thalliumcarbonat* als sehr wirksam erwiesen. (Chem. Age **32**. 327—28. 13/4. 1935.) FRIEDE.

A. N. Ssolowjew, *Der Schlichtegehalt des Garnes und sein Einfluß auf die Erniedrigung der Garnnummer unter Berücksichtigung der Ausdehnung auf der Schlichtemaschine.* Über das Entschlichten von Stärkeschlichten, sowie die Berechnung des Schlichtegeh. des Garnes u. dessen Verhältnisses zur Garnnummererniedrigung nach dem Schlichten. (Wiederaufbau Textilind. [russ: Sa Rekonstrukziju textilnoi Promyschlennosti] **13**. Nr. 7. 30—35. 1934.) H. SCHMIDT.

W. Wilkinson, *Lastexgarn und Lactronfäden.* Aufbau, Eigg., Verarbeitung u. Verwendung von „*Lastex*", umsponnenen Kautschukgarnen u. „*Lactron*", unumsponnenen Kautschukfäden. (Text. Recorder **52**. Nr. 625. 32—34. 15/4. 1935.) FRIEDEMANN.

G. A. Korsheniowski, *Verwertung der Abfälle der Baumwollreinigung.* Aus den Abfällen ist durch 7-std. Behandeln mit 5 ccm/g 5%ig. NaOH-Lsg. bei 5 at ein gut verwendbares Fasergut gewinnbar. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] **12**. Nr. 2/3. 42—44. 1933.) H. SCHMIDT.

W. I. Prochorow und **A. A. Schuschkin**, *Nessel als ergänzender Textilrohstoff* (Übersicht der Arbeiten in S. S. S. R. und im Auslande.) (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] **4**. Nr. 3. 28—36. 1934.) H. SCHMIDT.

O. Itina und **L. Sujewa**, *Die Bedeutung des Säuerns beim Flachsbleichen.* Über die Veränderung der Cellulose- u. Fasereigg. beim ein- u. mehrstufigen Reinigungsverff. unter ein- u. mehrmaligem Absäuern mit verd. H_2SO_4 bzw. HCl. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] **4**. Nr. 5. 52—56. Sept./Okt. 1934.) HANNS SCHMIDT.

O. E. Itina, *Die Zerstörung der Cellulose des Flachses durch Alkalien beim Bäuchen.* Über die zahlenmäßige Erhöhung des Sauerstoffgeh., die Erniedrigung des Gewichtes u. der Festigkeit der Fasern beim 2—8-std. Kochen mit W., Soda- u. NaOH-Lsgg. verschiedener Konz. bei 100°. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] **4**. Nr. 3. 52—61. 1934.) HANNS SCHMIDT.

J. H. Skinkle und **R. C. Morrison**, *Die Schmierfähigkeit von Ölen auf Wolle.* Vff. haben den Reibungskoeff. zwischen Wollfaser u. Glas bei Ölung mit *Olivenöl* einerseits, einem *Mineralöl* von etwa gleicher Viscosität andererseits bestimmt. Es wurden dabei Ölkonzz. von 0,1—12,5% angewandt. Vff. fanden, daß über 3% beide Öle gleichwertig sind, daß aber unter 3% Mineralöl eine höhere Schmierfähigkeit besitzt. Konzz. über 3—4% sind prakt. unnötig, da bei rund 3½% bereits genügende Ölung erreicht ist. (Text. Manufacturer **61**. 139. 135. April 1935.) FRIEDEMANN.

A. H. Kennedy, *Die Vorteile des Anstrichs in Papierfabriken.* Wert sachgemäßen Anstrichs für die Erhaltung von Gebäuden u. Apparaturen, sowie für die günstige Licht- u. Wärmereflexion. (Paper Ind. **17**. 30—33. April 1935.) FRIEDEMANN.

S. W. Utschastkina, *Die japanische häusliche Papiergewinnung.* Über die zur Gewinnung der Cellulose u. des Papierleimes dienenden Pflanzen, sowie die Herst. u. Eigg. verschiedener Papierarten. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 3. 88—119.) H. SCHMIDT.

L. A. Kantor und **M. P. Resch**, *Ölflachshalbmasse in der Zusammensetzung von Feinlumpenpapier.* Die nach besonderen Verff. gemahlene Papiermasse kann neben einer M. aus Leinen- u. 0—25% Baumwollumpen bis zu 50 bzw. 60% der durch 6-std. Kochen bei 5—6 at mit 1,8—2 l/kg Sulfatlauge 14,5° Bé erhaltenen Ölflachshalbmasse mit 34—50% Bastfasern enthalten. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 4. 169—91.) H. SCHMIDT.

I. Kulew und **N. Timeschewa**, *Schema der Verarbeitung verholzter Abfälle der Flachs- und Hanfindustrie und von Fertigwaren auf hochwertige Lumpenhalbmasse.* Vorl. Mitt. Bis auf 7% Verholzung auf mechan. Wege vorgereinigte Abfälle werden bei 2—3 at 3 Stdn. mit 4—4,3 l/kg einer 7—7,75 g/l Na_2CO_3-Lsg. oder 6 Stdn. in 4,2 l/kg Fl. mit 0,7 g/l NaOH + 24 g/l CaO, geteerte Abfälle 1- oder 2-malig je 10 Stdn. bei 5 at mit 20% CaO + 3 bzw. 5% NaOH u. Abfälle mit unter 5% Bastfasern 9 bis 10 Stdn. bei 3 at mit 15% CaO vom Fasergewicht gekocht u. durch Bleichen ein Weißgeh. bis zu 90% erreicht. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 4. 33—86.) HANNS SCHMIDT.

A. M. Rubekina-Goer, *Cellulosegewinnung aus Stroh bei Temperaturen bis 100°.* Durch zahlreiche Verss. werden die günstigsten Bedingungen zum 1- oder 2-stufigen Strohaufschluß mit NaOH + Na_2S-Lsgg. ohne Überdruck zur Papiercelluloseherst. ermittelt. Beispiel: 3-std. Kochen bei 100° in 8,5 : 1 Flotten mit 12,5% NaOH + 7,5% Na_2S vom Strohgewicht. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 3. 139—61.) H. SCHMIDT.

A. P. Petrow, *Stufenverfahren zur Gewinnung von Strohzellstoff.* Über die günstigen Bedingungen zum Strohaufschluß durch 1—6-std. Vorbehandeln nach dem Sulfatverf. u. 1—2-std. Kochen bei 6 at nach dem Sulfitverf. Die Vorteile dieses Verf. gegenüber den üblichen 1-stufigen Verff. werden erörtert. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1934**. Nr. 1. 111—47.) H. SCHMIDT.

F. I. Kortschemkin und **E. D. Nikiforowa**, *Die Fibergewinnung aus Holzzellstoffpapier.* Aus 50—100% gebleichten Zellstoff enthaltenden Papieren lassen sich dünne Fiberblätter gewinnen, deren Eigg. denen aus reinen Lumpenpapieren ähnlich sind. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 3. 134 bis 139.) H. SCHMIDT.

P. Sotow, *Kochen der Tannen- und Fichtenholzabfälle nach dem Sulfatverfahren bei hoher Temperatur.* Die Abfälle werden 5 Min. (Ankochen 45 Min.) bei 183° u. 10 at mit 17% NaOH + 7% Na_2S + 3% Na_2CO_3 vom Holzgewicht gekocht; Ausbeute an Kraftzellstoff 48%. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 4. 124—41.) H. SCHMIDT.

John Palmén, *Studien betreffend die färbenden Substanzen im Sulfatzellstoff.* Inhaltsgleich mit der C. **1935**. I. 332 referierten Arbeit von HOLZER. (Suomen Paperi- ja Puutavaralehti **1935**. 312—18. April. [Orig.: schwed.]) E. MAYER.

S. A. Fotijew, *Der Chemismus der Sulfitkocherei.* Übersicht über die neueren

Theorien. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] **13**. Nr. 6. 14—20. 1934.) H. SCHMIDT.

S. A. Fotijew, *Theorie und Praxis der SO_2-Absorption im Mitscherlichturm.* Über die bekannten zahlenmäßigen Beziehungen zwischen SO_2-Absorption, Temp., CaO-Geh., Reinheitsgrad des CaO u. W. (Mater.-zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti, Materialy Instituta] **1933**. Nr. 4. 19—33.) H. SCHMIDT.

Al. Krüger, *Über Zellstoffbleichung.* Vf. gibt einen Bericht über die von M. MARTINOW im russ. Central-Papier-Institut durchgeführten Verss. über Ein- u. Zweistufenbleiche mit Chlorkalk unter verschiedenen Bedingungen. Tabellen u. Diagramme veranschaulichen die Eigg. der erhaltenen gebleichten Zellstoffe, welche die Vorteile der Zweistufenbleichung erkennen lassen. (Suomen Paperi-ja Puutavaralehti **1935**. 383—90. 15/4.) E. MAYER.

Franz Hütter, *Langsames oder beschleunigtes Kochen des Zellstoffs für die Viscoseseideherstellung.* Durch 11-std. Kochen mit 5,5% Gesamt-SO_2 u. 1% CaO enthaltender Säure erhält man einen gut verwertbaren Zellstoff. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] **13**. Nr. 9. 18—24. 1934.) H. SCHMIDT.

O. P. Golowa, *Über die Anwendung neuer Rohstoffarten zur Viscoseherstellung.* (Experimenteller Teil unter Mitwirkung von **N. W. Glasowa**.) Die durch 4—7-std. Kochen der von Linters befreiten Baumwollsamenschalen mit 3—6%ig. NaOH-Lsg. bei 130—150° u. 2-stufiges Bleichen gewonnenen 2—4 mm langen Delintfasern werden auf übliche Weise auf Viscose u. der Kupferseide ähnliche Seide verarbeitet. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 6. 10—19.) H. SCHMIDT.

—, *Die Benzylcellulose.* Eigg. u. neuere Herst.-Verff. (G. Chimici **29**. 3—6. 1935.) R. K. MÜLLER.

D. Krüger, *Fortschritte in der Chemie der Kunstseide (der Jahre 1930—1933).* Literaturzusammenstellung. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 3. 43—51.) H. SCHMIDT.

Freitag, *Neue Wege zur Synthese von Naturprodukten. Kann Seide synthetisch hergestellt werden?* Die Vorschläge, aus Gelatine, Chitin, Casein u. Horn seideähnliche Fäden herzustellen, sind besprochen. (Rayon Melliand Text. Monthly **16**. 56—57. Jan. 1935.) SÜVERN.

S. L. Sack und **S. L. Dietsch**, *Verkürzte Nachbehandlung der Seide auf Spulen.* Die angewandten Verff. u. App. werden eingehend beschrieben. (Kunstfaser [russ.: Isskusstwennoje Wolokno] **1934**. Nr. 6. 20—27.) H. SCHMIDT.

Francis Hugh Flight, Chorley, Lancaster, England, *Ausrüsten von Baumwolltextilgut.* Das Gut wird im gebleichten oder ungebleichten Zustande mit einer Na_2SO_4-Lsg. imprägniert u. nach dem Trocknen auf einer Paddingmaschine durch eine *Lsg. von Cellulose in Kupferoxydammoniakfl.* geführt, worauf ein Fällbad aus verd. HCl oder H_2SO_4 zur Einw. gebracht u. gewaschen wird. Die so appretierte Ware kann weiterhin gefärbt u. einer Schrumpfbehandlung unterworfen werden. Das Gut erhält gemäß dem Verf. eine beständige Steifappretur bzw. leinenartigen Griff u. entsprechendes Aussehen. (**E. P. 420 592** vom 21/6. 1934, ausg. 3/1. 1935.) R. HERBST.

Studiengesellschaft für Faserveredelung m. b. H., Deutschland, *Wasserabstoßende Wolle.* Das gereinigte Fasergut wird einer zusätzlichen Behandlung mit *Seifenlaugen*, vorzugsweise von einer Konz. von 1—4 g Seife pro Liter, bei einer Temp. von mindestens 25° u. während einer Dauer vorzugsweise zwischen 5 u. 20 Minuten zweckmäßigerweise unter Zusatz von Soda unterworfen u. danach mit vorzugsweise k. W. gespült. Zur Verstärkung des Effektes können die Behandlung mit Seifenwasser u. das Spülen mehrfach wiederholt werden. Die nach diesem Verf. dem Wollgut erteilten wasserabstoßenden Eigg. sind gegenüber den üblichen Wollreinigungen prakt. beständig, werden aber durch Säuren aufgehoben. Ferner zeichnet sich das Verf. dadurch aus, daß es die Qualität der Wollfaser nicht beeinträchtigt. Z. B. wird sauer gefärbtes Kammgarn unmittelbar nach dem Färben gegebenenfalls unter Mitverwendung alkal. reagierender Stoffe neutral gespült. Alsdann wird das Gut 20 Minuten lang in der 20-fachen Gewichtsmenge einer Lsg. von 3 g *Kaliseifen*schnitzel u. 0,03 g Soda im Liter bei 25—30° umgezogen, schließlich gut mit W. gespült u. getrocknet. Die Ware ist hochgradig wasserabstoßend. Die neue Veredelungsweise kann erst nach der letzten sauren Behandlung, also nach dem Färben, Carbonisieren, Bleichen bzw.

Walken, zur Anwendung gebracht werden. (**F. P. 777 714** vom 21/8. 1934, ausg. 27/2. 1935. D. Prior. 4/12. 1933.) R. HERBST.

Otto Reiners, Cottbus, *Imprägnieren von Pelzfellen gegen Motten und ähnliche Schädlinge*, dad. gek., daß die Imprägniermittel dem Bestreichwasser zugefügt u. auf diese Weise beim Bestreichvorgang während des Zurichtereiverf. in das Fell hineingebracht werden. — Die Felle werden in üblicher Weise unter Verwendung einer Lsg. von 0,05—1% Nicotin in W. bestrichen u. ziehen gelassen. Das Bestreichen wird so lange wiederholt, bis die Haut völlig durchdrungen ist. (**D. R. P. 612 172** Kl. 28a vom 28/12. 1930, ausg. 15/4. 1935.) SEIZ.

A. Lehander, Skagersvik, und **A. M. Z. Johanson**, Töreboda, Schweden, *Defibrieren von Holzspänen, Sägewerksabfall o. dgl.* Das Ausgangsmaterial passiert zuerst Backenquetschen u. wird darauf der Einw. von W.-Dampf, dessen Druck 19 at nicht übersteigen soll, ausgesetzt, wobei in Ggw. von Alkali gearbeitet wird, so daß die im Rohmaterial vorhandenen oder beim Dämpfen entstehenden Säuren neutralisiert werden. Hierauf passiert das Material unmittelbar glatte oder geriffelte Walzen oder wird in anderer Weise zerdrückt. Anschließend folgt Behandlung in einem Krempelwerk, wobei lange, wollartige, etwas braun gefärbte Fasern erhalten werden. Diese eignen sich vorzüglich zur Herst. von wärmeisolierenden Platten. — Die Walzen können gegebenenfalls erwärmt werden. (**Schwed. P. 82 750** vom 25/11. 1932, ausg. 26/2. 1935.) DREWS.

Giulio Fasoli, Italien, *Herstellung von Kunstholz* aus Holzabfällen u. Viscose, dad. gek., daß 50 g mit 75 g W. verd. aus Baumwolle hergestellter Viscose mit 36 g Sägespänen u. 14 g Gips verknetet unter geringem Druck verpreßt u. 24 Stdn. bei 25° aufbewahrt werden. Alsdann setzt man die M. erneut einem Druck von 30 at aus u. überläßt sie 48 Stdn. bei 20° sich selbst. (**F. P. 771 359** vom 7/4. 1934, ausg. 6/10. 1934. It. Prior. 8/4. 1933.) SALZMANN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Arnold M. Collins** und **Louis L. Larson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Verwendung von Polychlor-2-butadien-1,3 zum Imprägnieren oder Überziehen*, insbesondere poröser Stoffe, wie Papier, Gewebe, Holz, Ziegel, Zement usw. in Form von Lsgg., wss. Emulsionen des Polymerisats oder seiner Lsg. oder als Paste. Man kann das Papier imprägnieren oder überziehen u. transparentes Papier herstellen, doubliertes Gewebe, Fäden überziehen oder imprägnieren, z. B. Baumwollgewebe mit W. benetzen, auf Glas legen, mit einer wss. Emulsion des Polymerisats sättigen u. trocknen. Die imprägnierte Ware kann von neuem mit dem Polymerisat überzogen u. schließlich auch ein Überzug, z. B. aus Schellack aufgebracht werden. Zn-Staub, ZnO, Zn-Laurat, -butyrat, Cu-, Pb-, Fe-Salze haben eine vulkanisierende Wrkg. auf das Polymerisat u. können zu diesem Zweck zugesetzt werden. Phenyl-β-naphthylamin, Anilin, Diphenylamin, Benzidin, Hydrochinon, Pyrogallol wirken als Antioxydationsmittel, ZnO, MgO, Zn-Laurat, Na-Oleat, Ca-Stearat als Säurebinder. Ruß, Baryt, Ton, Mineral Rubber, Cellulosenitrat, Alkydharze u. a. Kunstharze, Holzmehl, Titanox, Schellack, Paraffin, Na-Silicat können mitverarbeitet werden. Die Polymerisate können auch als Überzüge für *Kautschuk* u. Leder oder Kunstleder dienen. Sie werden dann zweckmäßig nach dem Aufbringen u. Vulkanisieren bromiert. Statt des Polychlor-2-butadien-1,3 kann man auch das *Polybrom-2-butadien-1,3* verwenden. (**A. P. 1967863** vom 2/11. 1931, ausg. 24/7. 1934.) PANKOW.

Jakob Bruderer, St. Gallen, Schweiz, *Erzeugung von erhabenen Bemusterungen auf cellulosehaltigen Produkten*, wie Papier, Pappe, Holzfurnier usw. durch Behandlung mit an sich bekannten, auf Cellulose quellend wirkenden Stoffen, dad. gek., daß man entsprechend der gewünschten Verzierung ein gemischtes Quellmittel für Cellulose mit einem Netzmittel u. einem Bindemittel, die beide vom Quellmittel nicht verändert werden, vorzugsweise Alkohol u. Casein, auf die Fläche aufbringt, sei es durch Aufspritzen in fl. Form oder durch Aufspachteln oder Aufdrucken als verdickte Paste. — Beispiel für ein Quellmittel für dicke Papierbahnen: 300 (Teile) NaOH 45—50° Bé, 100 HCH_2OH u. 50 Casein. (**D. R. P. 611 912** Kl. 75d vom 23/9. 1933, ausg. 10/4. 1935.) BRAUNS.

Aktiebolaget Industrimetoder, Stockholm, Schweden (Erfinder: **G. Haglund**), *Sulfitzellstoff.* Das zellstoffhaltige Rohmaterial wird zuerst einer Vorkochung mit einer Lsg. von Alkalisulfiten, die keine oder nur eine geringe Menge von freier SO_2 enthalten, unterworfen u. danach mit einer Lsg. fertig gekocht, die neben Ca-Bisulfit die zum völligen Aufschluß des Rohmaterials erforderliche Menge freier SO_2 enthält. — Die

Vorkochung kann mit einer Lsg. von Alkalimonosulfit oder mit einem Gemisch von Alkalimono- u. -bisulfiten erfolgen. — Hierzu vgl. A. P. 1 922 160; C. **1934**. I. 155. (**Schwed. P. 82 751** vom 7/3. 1933, ausg. 26/2. 1935.) DREWS.

Zagrebačka dionička tvornica papira und **Laci Freund**, Agram, *Herstellung von Polycellulose.* In einem mit Holz gefüllten Kessel läßt man auf das Holz SO_2-Gase, die einem Kocher für Sulfitcellulose entnommen werden u. eine Konz. von 3% u. eine Temp. von ca. 120° besitzen, unter n. Druck von 3—4 at 2—3 Stdn. lang einwirken. Sodann verdrängt man diese Gase, soweit sie nicht von dem Holz absorbiert wurden, indem man Sulfitcelluloseablauge in den Kessel einläßt u. diese 3 (—4) Stdn. unter einem Druck von 5 (—6) at u. einer Temp. von 135 (—140)° auf das Holz einwirken läßt, worauf man sie wieder abläßt u. das Holz mit w. W. unter einem Druck von ca. 2 at auswäscht. Das Holz erhält dadurch eine weiße Farbe. (**Jugoslaw. P. 11 445** vom 2/4. 1934, ausg. 1/4. 1935.) FUHST.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Carl J. Malm** und **Webster E. Fisher**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Trennung von einfachen Celluloseestern von -mischestern.* 4,5 kg photograph. Filmabfälle, bestehend aus Celluloseacetat u. Celluloseacetatpropionat mit einem Propionylgeh. von 14% werden mit 22 kg einer Mischung von 80% *Äthylenchlorid* u. 20% *Propylenchlorid* versetzt. Nach einiger Zeit wird die Celluloseacetatpropionatlsg. dekantiert u. erneut zu Filmen vergossen oder der Ester in PAe. oder h. W. ausgefällt. (**A. P. 1 966 302** vom 29/9. 1933, ausg. 10/7. 1934.) SALZMANN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Virgil B. Sease**, Parlin, N. J., V. St. A., *Herstellung von niedrigviscoser Acetylcellulose.* 100 (Teile) mit Essigsäureanhydrid u. CH_3COOH vorbehandelte u. auf 500° abgepreßte Cellulose wird 4 Stdn. bei 30° mit einem üblichen Veresterungsgemisch behandelt u. die Rohlsg. alsdann mit einer Mischung von 30 W., 200 Eg. u. 10 H_2SO_4 (96%ig) versetzt; hierbei steigt die Temp. auf 65° u. wird 2¼ Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Ausfällen in W. erhält man ein Prod., dessen Viscosität in Form einer 10%ig. Acetonlsg. von 18° 19 C. P. beträgt; als Verwendungszweck kommen künstliche Gebilde aller Art mit den gebräuchlichen Zusätzen in Betracht. (**A. P. 1 961 251** vom 21/8. 1928, ausg. 5/6. 1934.) SALZMANN.

Barzano & Zanardo, Mailand, *Herstellung von konzentrierten Celluloselösungen* in verd. Kupferoxydammoniak, W., NH_4OH, ammoniakal. Lsgg. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$. 1 kg Cellulose wird ½ Stde. in eine Lsg. von 3,75 kg $CuSO_4$ in 75 l 25%ig. NH_4OH u. 25 l 12%ig. NaOH getaucht, bis sie 0,2—0,26 kg Cu aufgenommen hat. Die Fasern werden durch Abpressen von Fl. befreit u. lassen sich dann leicht in 5—10%ig. NH_4OH oder 0,6%ig. Cu-Oxydammoniaklsg. zu Spinnzwecken lösen. (**It. P. 274 787** vom 3/12. 1928. D. Prior. 3/12. 1927.) SALZMANN.

Pacific Lumber Co., Scotia, Cal., übert. von: **Waldemar O. Mitscherling**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Reinigen von Viscose.* Man läßt ein amphoteres Metall, z. B. Al, $Zn(OH)_2$ oder Na_3AlO_3, auf die alkal. Spinnlsg. einwirken u. erhält eine gelatinöse, die Verunreinigungen einschließende Ausfällung. Zweckmäßig nimmt man diese Behandlung in einer mit Al oder Zn ausgekleideten Zentrifuge vor. (**A. P. 1 968 157** vom 13/8. 1927, ausg. 31/7. 1934.) SALZMANN.

Jacques Delpech, Frankreich, *Herstellung von Kunstseide* aus Nitrocellulose gel. in Methanol, gek. durch die Anwendung eines Fällbades, das außer wss. Methanol 1—10% (berechnet auf die Nitrocelluloselsg.) eines hygroskop. Stoffes, z. B. *Glycerin*, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ oder NH_4NO_3, enthält. Dest. man den Alkohol von der auf Spulen oder in Kuchenform gesponnenen Seide ab, so erhält man nach einer Reife in Ggw. von Luft bei gewöhnlicher Temp. u. Feuchtigkeit eine Seide mit einem die Unentflammbarkeit gewährleistenden W.-Geh. (**F. P. 737 955** vom 26/9. 1931, ausg. 19/12. 1932.) SALZM.

Giuseppe Salimei, Italien, *Herstellung von gekräuselten, wollartigen Kunstfasern*, dad. gek., daß die Spinnlsg. mittels einzelner Kolbenpumpen stoßweise bzw. mit Unterbrechungen aus den Düsen gefördert wird. Nach der Nachbehandlung erhält man kurzstaplige, volle oder hohle Fasern mit einem Titer von 1—10 den. (**F. P. 753 290** vom 31/3. 1933, ausg. 12/10. 1933. It. Prior. 1/4. 1932.) SALZMANN.

Hanson & Orth, New York, N. Y. (**Charles D. Orth sr.**, **Charles D. Orth jr.** und **Michael J. Smith**), übert. von: **Edward Chauncey Worden**, Millburn Township, N. J., V. St. A., *Herstellung von Filmen, Schichten u. dgl.* aus Manilahanfcellulose. Die Cellulose wird in üblicher Weise in *Viscose* übergeführt, die nach der Formgebung mittels Säure-Salzbädern ausgefällt, gewaschen, entschwefelt u. mit Glykol nachbehandelt wird.

Die Gebilde zeichnen sich durch erhöhte Festigkeit, Dehnung u. Geschmeidigkeit aus. (**A. P. 1 966 474** vom 2/8. 1930, ausg. 17/7. 1934.) SALZMANN.

Du Pont Cellophane Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Jacques Edwin Brandenberger**, Neuilly-sur-Seine, und **Charles Victor Emmanuel Duplessis**, Courbevoie, Frankreich, *Herstellung von Filmen aus regenerierter Cellulose* von weniger als 0,02 mm Dicke. Ungereifte Alkalicellulose wird in eine Viscoselsg. mit einem Cellulosegeh. von 4% übergeführt. Letztere besitzt eine Viscosität von 15—35 Sek., gemessen nach der Kugelfallmethode, entsprechend einer n. hergestellten Viscose mit 7—8% Cellulose. (**A. P. 1 983 531** vom 25/4. 1932, ausg. 11/12. 1934.) SALZMANN.

Celluloid Corp., übert. von: **Amerigo F. Caprio**, Newark, N. J., V. St. A., *Verkleben von Cellulosederivatfolien* für *Verpackungszwecke*. Als Quell- bzw. Lösungs- u. Weichmachungsmittel benutzt man Gemische des *Monomethyläthers des Äthylenglykols* mit *Diäthylphthalat* oder Trikresylphosphat bzw. Triacetin, Diacetonalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Diäthylenglykol, Cyclohexanol u. Cyclohexanon u. dessen Alkylierungsprodd. gegebenenfalls mit kleinen Mengen Nitrocellulose. (**A. P. 1 981 141** vom 29/1. 1931, ausg. 20/11. 1934.) SALZMANN.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., V. St. A., *Verpackungsmaterial*, bestehend aus Cellulosederivatfolien mit einem Überzug aus Nitrocellulose. Die Folienecken werden durch Hitze u. Druck beim Einpacken verklebt. (**Can. P. 337 415** vom 8/10. 1931, ausg. 28/11. 1933.) BRAUNS.

[russ.] **Nikolai Arkadjewitsch Nassekin, E. Fridburg** und **P. Belenkowa**, Mikroskopische und physikalisch-mechanische Untersuchungen von Fasermaterialien. Moskau-Leningrad: Gislegprom 1934. (308 S.) Rbl. 5.90.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

M. Aubert, P. Clerget und **R. Duchêne**, *Untersuchungen über die Verbrennung von Gasölen und Schwerölen.* In einer Druckverbrennungskammer wurde der Verbrennungsverlauf von Gas- u. Schwerölen photograph. verfolgt. Klopfen der Öle zeigt sich durch eine hin- u. herlaufende Flamme mit etwa 1000 m/Sek. gegenüber einer n. Verbrennungsgeschwindigkeit von einigen Metern/Sek. an. In diesen Fällen leuchtet die Flamme nur etwa 0,002 Sek. gegenüber 0,004 Sek. normalerweise. Durch vermehrte Brennstoffzufuhr, besonders durch Anwendung von 2 Einspritzdüsen ließ sich das Klopfen zurückdrängen. Ebenfalls ließ es sich durch Zusatz von Alkohole u. Aldehyden, vornehmlich Benzaldehyd zum Verschwinden bringen. (Chim. et Ind. **33.** 811—16. April 1935.) J. SCHMIDT.

V. Charrin, *Über bituminöse Schiefer in Frankreich.* Die im Grubenbau gewonnenen Schiefer von Vaguas enthalten neben 13—14% W., 40—50% flüchtige Anteile. Der S-Geh. beträgt durchschnittlich etwa 5%. Eine Verkokung in halbtechn. Anlage lieferte aus 100 kg bituminösem Schiefer 67 kg Halbkoks, 3 cbm Gas u. 15 kg rohes Schieferöl. (Matières grasses-Pétrole Dérivés **26.** 10056—57. 10084—86. 1934.) K. O. MÜLLER.

J. Barlot, *Über die Bildung von Schwefelverbindungen bei der Destillation von bituminösen Gesteinen.* Inhaltlich ident. mit der in C. **1934.** II. 1551 referierten Arbeit. (Matières grasses-Pétrole Dérivés **26.** 10297—99. 15/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

A. Puksow, *Die thermische Zersetzung von Kukkersit.* (Vgl. C. **1935.** I. 3620.) Unters. des Übergangs der Kerogene in Pyrobitumen beim trockenen Erhitzen von Schiefern. Am günstigsten ist 2-std. Erhitzen auf 390°, wodurch 85% des Kerogens in einen asphaltähnlichen Zustand übergehen. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] **4.** Nr. 3. 31—35. 1934.) SCHÖNFELD.

M. Pier, *Die Hydrierung bituminöser Kohle.* Inhaltlich ident. mit der C. **1935.** I. 2924 referierten Arbeit. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **11.** 139—48. April 1935.) K. O. MÜLLER.

R. Fussteig, *Betrachtungen über die Gewinnung flüssiger Motortreibstoffe mittels Hydrierung.* Allgemeine Betrachtungen über die H_2-Anlagerung an Wassergas u. Kohle. Schemat. Darst. der Kohlehydrierung. Gegenüberstellung der Theorie der Hydrierung u. Spaltung. Die spaltende Hydrierung von Ölen wird an Hand einer schemat. Zeichnung erläutert. (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **43.** 266—71. 298—302. Nov. 1934.) K. O. MÜLLER.

Wilhelm Georg Simon, *Über sedimentpetrographische Untersuchungen tertiärer Ablagerungen des Nordseebeckens und ihre allgemeine Bedeutung für die Erdölgeologie.* Geolog. Betrachtungen. (Oel Kohle Erdoel Teer **11**. 217—22. 1/4. 1935.) K. O. MÜLLER.

—, *Ein neuer Rohöltyp.* In den Ölfeldern zwischen Texas u. Mexiko wird ein Rohöl gewonnen, das keine Leicht- u. Schwerbenzinfraktion enthält. Neben 9,3% eines spezif. zu leichten Heizöles enthält es 53,4% einer tiefstockenden Gasölfraktion. Der Rückstand von 36,3% stellt eine Schmierölfraktion von grüner Farbe u. sehr niedrigem Viscositätsindex dar. Das Rohöl enthält nur etwa 1% S u. ist prakt. asphalt- u. paraffinfrei, so daß bei der Raffination mit selektiven Lösungsmm. ein hochwertiges Schmieröl von pennsylvan. oder Midcontinenteigg. erhalten wird. Das Rohöl besteht fast ausschließlich aus Aromaten, so daß das Öl zur Herst. wertvoller aromat. Verbb. geeignet erscheint. Es gleicht den in Ost-Indien erbohrten Rohölen. Beim Spalten bis auf Koks oder auf geringen Prozentsatz fl. Spaltrückstände werden neben 75—80% klopffestem Bzn. 10—15% Gas u. 10% Koks oder schwere Heizöle erhalten. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 6. 75. März 1935.) K. O. MÜLLER.

Wallace A. Sawdon, *Überwachung der kolloidalen Eigenschaften von Bohrschlämmen.* Kolloidale Bohrschlämme oder Bohrschlämme mit hohem Geh. an kolloidalen Stoffen überziehen die Bohrlöcherwände mit einem dünnen, nicht abspringenden Überzug u. dichten auch gleichzeitig ab. Die laboratoriumsmäßige Unters. wird an Hand von dazu notwendigen Apparaturen beschrieben u. Bewertungen von Bohrschlämmen werden angegeben. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 5. 50—56. Febr. 1935.) K. O. MÜ.

S. R. Funsten und **H. L. King jr.**, *Technische Überwachung der Filtration durch ein Filterbett.* Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, die Bleicherde, die im Raffinationsverf. verwendet wird, zu überwachen hinsichtlich der Trocknung (W.-Austreiben) u. Regeneration (Ausbrennen). Analysenverff. zur Bewertung von Bleicherde sind angegeben. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**. 108—10. März 1935.) K. O. MÜ.

Ogden Fritz Simons und **E. W. Thiele**, *Molekulargewicht von Spaltdestillaten.* Beschreibung der Apparatur u. Arbeitsweise (kryoskop. Methode) zur laufenden Best. des Mol.-Gewichts von in fl. oder Dampfphase erhaltenen Spaltbenzinen. Als Lösungsmittel wurden Bzl., Cyclohexan u. Nitrobenzol verwendet. Die übrigen chem. u. physikal. Konstanten der Spaltbenzine werden mit den gefundenen Mol.-Gewichten in Beziehung gesetzt, ohne daß dabei eine besondere Gesetzmäßigkeit festgestellt wird (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 11—14. 15/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

Carl W. Berger, *Fortschritte in der chemischen Raffinationstechnik.* Vf. befaßt sich eingehend mit dem Problem der großtechn. Entfernung von H_2S aus Destillat- u. Spaltbenzinen, sowie aus Natur- u. Raffinationsgasen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**. 111—13. März 1935.) K. O. MÜLLER.

Walter Miller, *Fortschrittsbericht über die Raffinationstechnik von Erdölen im Jahre 1934.* Die Bestrebungen, durch Kombinationsverff. in einem Arbeitsgang zu hochwertigen Endprodd. zu kommen, haben ihren Fortgang genommen. Größere Durchsätze u. bessere Raffinationswrkgg. wurden durch weitere Ausdehnung der Verff. mit selektiven Lösungsmm. erzielt. Die Entw. der Motore hinsichtlich Stärke, Geschwindigkeit u. Lagerdrucke, stellt größere Anforderungen an die Beschaffenheit des Schmieröls. Es gehen die Bestrebungen dahin, ein niedriger viscoses Öl als Motorenschmieröl zu verwenden, Vorurteile können in dieser Hinsicht als überwunden betrachtet werden. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**. 90—91. März 1935.) K. O. MÜLLER.

F. J. de Villiers, *Alkohol als Motortreibstoff.* Fahrverss. auf Prüfstand u. Straße lassen Vf. zu den Schlußfolgerungen kommen, daß Alkohole sauber verbrennende Treibstoffe darstellen, die keine Rußabscheidung geben. Durch die Alkohole tritt keine Motorkorrosion, noch eine Anfressung verzinnter Leitungen auf. Die vom Vf. untersuchten Gemische zeigten einen höheren therm. Wirkungsgrad, größere Kraftausbeute, gestatteten größere Vorzündung u. geben dabei einen ruhigeren Lauf der Maschine. Selbst bei feuchter Witterung war die Gefahr der Schichtentrennung durch Aufnahme von W. nur sehr gering. Zweiergemische können in allen handelsüblichen Motoren, ohne jegliche Änderung des Motors gefahren werden. (J. South-Afric. chem. Inst. **17**. 24—35. 1934.) K. O. MÜLLER.

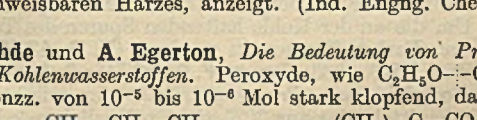
Yûzaburô Nagai und **Naojirô Isii**, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit von Äthylalkohol enthaltenden Motortreibstoffen.* III. *Gesamt- und Teildampfdruck von Gemischen aus Äthylalkohol und Cyclohexan.* (II. vgl. C. **1935**. I. 3743.) Tabellar. u. kurven-

mäßige Aufführung der Vers.-Messungen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**. 23—25. Jan. 1935. [Orig.: engl.]) K. O. MÜLLER.

Yûzaburô Nagai und **Naojirô Isii**, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit von Äthylalkohol enthaltenden Motortreibstoffen. IV. Berechnung der Starttemperatur von Motoren bei Verwendung von Gemischen aus Äthylalkohol und Cyclohexan.* (III. vgl. vorst. Ref.) Verss. haben ergeben, daß die niedrigste Starttemp. bei einem Gemisch liegt, das 0,7 Mol Cyclohexan enthält. Der Start wird aber durch A.-Zusatz nicht in dem Maße erleichtert, als es der Dampfdruck des A. hätte erwarten lassen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**. 26—27. Jan. 1935. [Orig.: engl.]) K. O. MÜLLER.

C. G. Dryer, **J. C. Morrell**, **Gustav Egloff** und **C. D. Lowry jr.**, *Mittel zur Verhinderung der Harzbildung in Spaltbenzinen. III. Lagerungsbeständigkeit, bezogen auf die Induktionsperiode und das kritische Oxydationspotential.* (II. vgl. C. **1934**. II. 881.) Der Unters. lagen zugrunde 1. ein pennsylvan. unbehandeltes Bzn., 2. ein pennsylvan. Dampfphasenspaltbenzin, das mit Bleicherde behandelt worden ist, 3. ein Midcontinent unbehandeltes Bzn., 4. ein Midcontinent Spaltbenzin, das mit 1,4 kg 93%ig. H_2SO_4 gewaschen war u. 5. ein aromatisiertes unbehandeltes Texasspaltbenzin. In braunen Gasflaschen wurden diese Treibstoffe während 15 Monaten gelagert, u. zwar ohne Zusatz eines die Harzbldg. verhindernden Mittels, sowie unter Zusatz von Brenzcatechin (0,005—0,0009), sowie von Hartholzdestillaten (0,025—0,0047). In Zeitabständen von je 2 Monaten wurden Proben gezogen u. diese hinsichtlich Induktionsperiode, sowie Harzbldg. in mg/100 ccm in der Kupferschale u. nach der Luftblasemethode untersucht. Weiterhin wurde die Farbe gemessen u. die Octanzahl u. Peroxydzahl bestimmt (tabellar. Zusammenstellung im Original). Aus den Unterss. ist zu ersehen, daß Spaltbenzine bei der Lagerung sich zuerst sehr wenig ändern, nur wenig Harz bilden u. eine sehr geringe Peroxydkonz. aufweisen. Nach einer gewissen Zeit hingegen steigt die Peroxyd- u. Harzbldg. plötzlich stark an, diese Erscheinung ist begleitet von einem starken Anstieg der Harzbldg. in der Kupferschale, einem Farbumschlag u. Absinken der Octanzahl. Die Bldg. von 10 mg Harz bei der Luftblasenmethode zeigt im allgemeinen an, daß der Zeitabschnitt der geringen Alterung bei der Lagerung fast vorüber ist, 15 mg Harz zeigen den Beginn einer schnell einsetzenden Alterung an. Die Lagerfähigkeit von Motortreibstoffen verschiedenen Ursprungs, wie sie durch die Zeit gemessen wird, die nötig ist, um 10 mg Harz nach der Luftblasemethode zu bilden, kann nicht durch die anfängliche Induktionsperiode vorausgesagt werden. Werden aber Vergleiche mit eingelagerten Treibstoffen des gleichen Ursprungs (ohne oder mit Zusatz von die Harzbldg. verhindernden Mitteln) unternommen, so kann die Induktionsperiode mit der Lagerdauer in Beziehung gesetzt werden. Mit Ausnahme eines untersuchten Treibstoffes entspricht eine gegebene Induktionsperiode ungefähr derselben Lagerungsdauer. Die Steigerung der Induktionsperiode, hervorgerufen durch ein die Harzbldg. verhinderndes Mittel, sagt mehr aus hinsichtlich der Lagerbeständigkeit, als es die gesamte Induktionsperiode eines nicht versetzten Treibstoffes vermag. Bei allen Unterss. zeigte es sich, daß Treibstoffe, bei denen die ursprüngliche Induktionsperiode durch Verwendung eines die Harzbldg. verhindernden Mittels, um 150—200 Minuten gesteigert war, daß diese Treibstoffe länger als 1 Jahr bei der Lagerung beständig waren. Induktionsperioden von 300 Minuten bei vielen Treibstoffen sichern eine Lagerbeständigkeit von über 1 Jahre, während das unbehandelte Midcontinent-Spaltbenzin durch Zusatz von die Harzbldg. verhindernden Mitteln auf eine Induktionsperiode von 400 Minuten gebracht werden mußte, um 1 Jahr lagerfähig zu bleiben, ohne dabei 10 mg Harz nach der Luftblasemethode zu bilden. Es besteht eine Beziehung zwischen dem krit. Oxydationspotential eines die Harzbldg. verhindernden Mittels u. dessen Fähigkeit, die Alterung zu verhindern. Vff. stehen auf dem Standpunkt, daß bisher allein die Induktionsperiode über die Lagerbeständigkeit von Treibstoffen etwas aussagt, während das Ansteigen des Kupferschalentests u. die Peroxydzahl am Anfang der Lagerzeit nur die bevorstehende Zerstörung, besonders hinsichtlich der Bldg. des im Luftblaseverf. nachweisbaren Harzes, anzeigt. (Ind. Engng. Chem. **27**. 15—20. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

A. R. Ubbelohde und **A. Egerton**, *Die Bedeutung von Proklopfmitteln bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Peroxyde, wie $C_2H_5O{-}{-}OC_2H_5$; $C_2H_5O{-}{-}OH$ wirken noch in Konzz. von 10^{-5} bis 10^{-6} Mol stark klopfend, da sie in Radikale zer-



fallen, während andere Peroxyde, wie I oder II, die nicht in Radikale zerfallen, keine ausgesprochene Klopfneigung zeigen. Ähnlich liegen die Klopfeigg. von verschiedenen N-Verbb.; Äthylnitrit zerfällt folgendermaßen: C_2H_5O-|-NO. (Nature, London **135**. 67. 12/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

Ernst W. Steinitz, *Die Bedeutung der Zähigkeit von Schmiermitteln und die Bedeutung der Zähigkeits-Temperaturkurve.* Allgemeine Betrachtungen. (Metallbörse **25**. 417—18. 3/4. 1935.) K. O. MÜLLER.

V. Williams, *Die mechanische Beständigkeit von Schmierfetten auf Ca- und Na-Seifengrundlage.* Die Prüfung wurde derart ausgeführt, daß auf einem 20-Maschendrahtnetz, das auf einem Becherglas angebracht ist, 10 g des zu untersuchenden Schmierfettes eingewogen werden. Das Becherglas wird dann 2 Stdn. in einem mit Hilfe von W. auf 82° gehaltenen Wärmeschrank erwärmt. Die Menge abtropfendes Öl wird dann gewogen. Schmierfette, die freies Alkali enthalten, trennen sich am leichtesten, während die Anwesenheit von freiem Fett, das als Lösungsvermittler zwischen Seife u. Mineralöl wirkt, keine Trennung hervorruft. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **11**. 116—17. März 1935.) K. O. MÜLLER.

William F. Parish und **Leon Cammen**, *Schmierung und Schlammbildung in Verbrennungskraftmaschinen.* Vff. vertreten die Ansicht, daß die Ölverschlechterung im Motor u. damit die schlechtere Schmierung besonders auf den Asphalt u. Schmutz, die sich in den mikroskop. kleinen Vertiefungen der Metalloberflächen absetzen, zurückzuführen ist. Das Öl wird aus den kleinen Vertiefungen u. Spalten verdrängt, der Schmierfilm wird dadurch immer dünner u. stärkere Reibungsverluste treten auf. Nach Auswaschen mit Waschöl oder CCl_4 tritt eine Alterung des eingefüllten Neuöls weniger schnell auf, als wenn bei Ölwechsel keine gründliche Reinigung vorgenommen wird, da das Neuöl dann Asphalt u. Schlamm aus den Poren löst, die ihrerseits die vorzeitige Alterung des Öles katalyt. beschleunigen. (Oil Gas J. **33**. Nr. 47. 39. 11/4. 1935.) K. O. MÜLLER.

R. T. Howes und **C. N. Whitaker**, *Asphaltherstellung nach dem Gard Aldridgeverfahren.* Im Gegensatz zu den Asphaltherstellungsverff., bei denen durch den h. asphaltbas. Rückstand Luft geblasen wird, wird bei dem Gard Aldridgeverf. das zu oxydierende Material mit einer bestimmten Menge Luft in dem beheizten Kessel umgepumpt. Dadurch ist wesentlich weniger O_2 nötig u. die Rk.-Tempp. lassen sich besser regeln. Die Oxydationszeit ist ebenfalls geringer u. die erhaltenen Endprodd. hinsichtlich der Beschaffenheit besser. An Hand von Abbildungen u. Diagrammen wird die Arbeitsweise des Verf. beschrieben. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**. 102 bis 104. März 1935.) K. O. MÜLLER.

Chas. J. Holland, *Herstellung, Verpacken und Verschiffen von geblasenem Asphalt.* I. u. II. Vf. bespricht den Unterschied zwischen dem Asphalt, der als Dest.-Rückstand anfällt u. dem Asphalt, der durch Oxydation von Dest.-Rückständen erhalten wird. Von den 4 verschiedenen Arbeitsverff. zur Herst. von geblasenem Asphalt (zwei in Texas, eins in Deutschland u. eins in Mexico) behandelt Vf. zuerst eingehend die eine in Texas seit 1915 arbeitende Anlage. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 5. 33—34. Nr. 6. 45—48. März 1935.) K. O. MÜLLER.

Noel Cunningham, Bethlehem, Pa., *Aufbereitung von Kohle.* Die aus der Grube ausgebrachte Rohkohle wird mit einer wss. Emulsion von Mineralölen benetzt. Dadurch soll die Erkennbarkeit der Kohlestücke neben den Bergen für die Handsortierung erhöht u. auch die mechan. Trennbarkeit von den Bergen auf nassem oder trockenem Wege erleichtert werden. (**A. P. 1 995 603** vom 8/7. 1933, ausg. 26/3. 1935.) DERSIN.

Dirk Jakobus Klink und **Jules Dorren**, Niederlande, *Aufbereitung von Kohle.* Bei dem Verf. des Hauptpat. der Flotation von Kohle mit einer wss. Aufschlämmung von Ton oder Mergel soll in dem W.-Behälter in den oberen Schichten eine Strömung in einer Richtung u. in den unteren Schichten in entgegengesetzter Richtung aufrecht erhalten werden, um Kohle u. Berge zu trennen u. entsprechend angeordneten Baggern zuzuführen. Um die an der Kohle haftenden Spuren des Tones zu verdecken, soll dem W. ein schwarzer Farbstoff zugesetzt werden. (**F. P. 43 491** vom 16/5. 1933, ausg. 7/6. 1934. Holl. Prior. 28/3. 1933. **Zus. zu F. P. 680 515; C. 1935. I. 2116.**) DERSIN.

Clément Rahmi Gourdji, Paris, *Brennstoffbrikett.* Man mischt feinkörnige Kohle mit 10—50% eines Bindemittels, das aus 30% tier., pflanzlichem oder mineral. *Wachs* u. 70% *Schweröl* besteht, in der Wärme u. brikettiert die Mischung. (**E. P. 425 529** vom 26/9. 1934, ausg. 11/4. 1935.) DERSIN.

Henry Dreyfus, London, *Verkokung von Kohle.* Zerkleinerte Kohle wird gegebenenfalls unter Zusatz katalyt. wirkender Stoffe oder von das Backen verhindernden Magerungsmitteln in einer druckfesten Retorte auf Tempp. von 400—1000° unter Drucken über 20 at, die durch die entwickelten Gase u. Dämpfe erzeugt werden, verkokt. Die Dämpfe gelangen in eine auf 205—230° gehaltene Vorlage, so daß paraffin. KW-stoffe in Dampfform in die Retorte zurückgelangen. Eine hohe Ausbeute an KW-stoffen soll erzielt werden. (**E. P. 423 860** vom 27/7. 1933, ausg. 7/3. 1935.) DERS.

West's Gas Improvement Co. Ltd., **Frederick Joseph West** und **Ernest West**, Manchester, England, *Verkokung von Kohle.* Bei dem Verf. des Hauptpat. soll der ringförmige Retortenraum durch vertikale Zwischenwände in Abteile unterteilt werden, die gesonderte Kohleein- u. Koksaustragungsvorr. besitzen. (**E. P. 423 889** vom 2/12. 1933, ausg. 7/3. 1935. **Zus. zu E. P. 408 738; C. 1934. II. 2638.**) DERSIN.

Koppers Co., Pittsburgh, Pen., V. St. A., übert. von: **Heinrich Koppers Akt.-Ges.**, übert. von: **Heinrich Koppers**, Essen, Deutschland, *Verkokung von Kohle.* Die in Vertikalöfen zu verkokende Kohle wird auf 350—450°, d. h. bis dicht unter ihren Erweichungspunkt vorerhitzt. (**Can. P. 319666** vom 21/3. 1931, ausg. 9/2. 1932.) DERS.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b .H., Bochum, *Einrichtung zur Erzeugung carburierten Wassergases* nach D. R. P. 609 382. Es soll eine vorzeitige Spaltung des Teeres verhindert werden, die die Gefahr der Verstopfung der Zuführungsrohre ergibt. Um die noch in der Teerzuführungsleitung vorhandenen Teerreste zu beseitigen, soll durch die Leitung vor u. nach der Wassergaserzeugung W.-Dampf eingeblasen werden. Zur Spaltung sollen besonders die sauren Teeröle verwendet werden, die aus den durch Innenabsaugung gewonnenen Dest.-Gasen abgeschieden sind. (**D. R. P. 612 009** Kl 10a vom 8/12. 1931, ausg. 11/4. 1935. **Zus. zu D. R. P. 609 382; C. 1935. I. 3371.**) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gasreinigung.* Man wäscht Koksofengas zur Entfernung von NH_3 mit H_2SO_4, scheidet dann den H_2S mit einem regenerierbaren Mittel, z. B. Lsgg. von Salzen von *Aminosäuren* oder mittels $Fe(OH)_3$-Suspensionen, ab u. gewinnt dabei H_2S, S u. SO_2. Diese werden in H_2SO_4 übergeführt, die zur NH_3-Wäsche dient. (**F. P. 778 182** vom 7/9. 1934, ausg. 11/3. 1935. D. Prior. 7/9. 1933.) DERSIN.

Koppers Co. of Delaware, übert. von: **George Michael Carvlin**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gasreinigung.* Die sauren Bestandteile der Gase werden mit einer Fl., die eine Na- u. eine As-Verb. enthält, herausgewaschen. Das entstehende $Na_2S_2O_3$ wird aus der erschöpften Lsg. durch Eindampfen bis auf 45% des ursprünglichen Vol. u. Abkühlung dieser Lsg. auf 0° auskrystallisiert. Die As-Verb. bleibt gel. Die aufzuarbeitende Lsg. soll weniger als 400 g $Na_2S_2O_3$ im Liter enthalten. (**Can. P. 337 838** vom 28/1. 1932, ausg. 12/12. 1933.) HOLZAMER.

Whessoe Foundry & Engineering Co. Ltd., **Alexander George Grant** und **Albert Edward Taylor**, Darlington, England, *Gasreinigung.* Zur Entfernung von W.-Dampf, *Bzl.* u. *Naphthalin* wird ein Gemisch von tiefgekühlter Sole u. Gasöl in das Gas eingespritzt. Die Salzlsg. u. das Öl werden anschließend getrennt, worauf aus dem Öl das *Bzl.* abgetrieben wird. (**E. P. 422 636** vom 14/9. 1933, ausg. 14/2. 1935.) DERSIN.

Soc. An. Bozel Malétra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques) Frankreich, *Behandlung von Teeren.* In Abänderung des Hauptpatents werden den behandelten Teeren Lösungsmm. von hohem Kp. zugesetzt, die wie Weichmachungsmittel wirken. Beispiel: Man löst 2 Teile harzhaltigen Teer in einem Teil Lösungsm., bestehend aus 25% Trichloräthylen u. 75% von den überdest. KW-stoffen, vgl. Hauptpatent. (**F. P. 44 292** vom 2/12. 1933, ausg. 13/12. 1934. Belg. Prior. 3/12. 1932. **Zus. zu F. P. 760 720; C. 1934. II. 1066.**) BRAUNS.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Teerdestillation.* H. Kohlendest.-Gase einer Koksofenbatterie werden durch eine mit Teer beschickte Dest.-Anlage geleitet. Durch einen Überlauf für das anfallende h. Pech wird ein gleichbleibender Flüssigkeitsstand in der Blase aufrecht erhalten. Mittels einer rotierenden Scheibe wird der Teer versprüht, wodurch die Ofengase von mitgeführten Verunreinigungen befreit werden, gleichzeitig werden die flüchtigen Anteile des Teers zum Verdampfen gebracht u. ein Ansetzen von Ndd. an den Wandungen der Blase verhindert. Ein innerhalb der Blase befindliches Rohrsystem dient zur Aufheizung von fl. Teer, welcher sich in einer anschließenden Kammer in flüchtige Bestandteile u. Teerrückstand scheidet. Dieser Rückstand kann durch eine Pumpe

der direkten Teerdest. zugeleitet werden. In einem Kondensator werden die reinen Teeröle abgeschieden. (**A. P. 1 958 585** vom 3/5. 1929, ausg. 15/5. 1934.) GANZLIN.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood N. J., V. St. A., *Teerdestillation.* Gase u. Dämpfe einer Koksofenanlage werden beim Eintritt in eine angeschlossene Teerdest.-Anlage mit schon teilweise vordest. Teer besprüht, welcher die langgestreckte Blase am entgegengesetzten Ende als *Pech* verläßt. Die mit den flüchtigen Bestandteilen des Teers beladenen Gase u. Dämpfe werden in einem Sättiger mit vorgewärmtem Teer, welcher dabei einen Teil seiner flüchtigen Bestandteile abgibt, um dann in die Dest.-Anlage geleitet zu werden, besprüht. Hierdurch werden zugleich die mitgerissenen Verunreinigungen aus den Gasen u. Dämpfen niedergeschlagen. Sie durchziehen anschließend eine mit Öl von hohem Siedebereich berieselte Rektifizierkolonne, in deren oberem Teil sich noch ein Vorwärmer für den Teer befindet, u. scheiden dann in einem Kühler ein Öl von hohem Siedebereich u. ein *phenol*reiches Öl ab. Das Öl von hohem Siedebereich dient zum Berieseln der Rektifizierkolonne u. verläßt diese als Schweröl, welches mit dem aus der Dest.-Anlage abfließenden Pech gemischt wird. (**A. P. 1 976 243** vom 6/8. 1929, ausg. 9/10. 1934.) GANZLIN.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Harold Everett Imes**, Ashland, Ky., V. St. A., *Erzeugung von Pech.* In einer Blase wird Teer durch h. Koksofengase dest., während Weichpech in fester Form eingetragen wird. Letzteres wird durch die Einw. der h. Gase bis auf Hartpech abdest. (**Can. P. 324 500** vom 4/6. 1931, ausg. 26/7. 1932.) DERSIN.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pech aus Teer* oder teerhaltigen Ölen in einer *Teerdest.*-Blase, deren Wandungen durch abziehende Heizgase einer Koksofenbatterie beheizt werden, während die Gase der Kohlendest. die Dest.-Blase durchziehen, nachdem sie zunächst mit fl., aus der Anlage abgeleitetem Pech in einem Reiniger besprüht worden sind. Sie beladen sich dabei mit den abdest. Teerölen, die in einem Kühler abgeschieden werden. (**A. P. 1 971 690** vom 23/3. 1928, ausg. 28/8. 1924.) GANZLIN.

Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt.-Ges., Nürnberg, *Verfahren zum Verhindern oder zur Verringerung der Emulsionsbildung bei Abdichtungsflüssigkeiten von wasserlosen Gasbehältern*, dad. gek., daß 1. die als Quelle der Emulsionsbldg. festgestellten Verunreinigungen, Staub, Metallstaub, Leinöl u. dgl., dadurch beseitigt werden, daß der im Betrieb sich bildenden Wasser-Ölemulsion Seife in einer Menge von mindestens 1 Gewichts-% bei Atmosphärendruck u. geringer Erwärmung zugesetzt wird, so daß sich bei kurzem Abstehen eine Ölschicht u. eine die Verunreinigungen enthaltende Wasserschicht abscheidet, worauf dann die emulsionsbildenden Verunreinigungen mit der W.-Schicht zusammen entfernt werden. — 2. die Seife teilweise oder ganz durch Wasserglas ersetzt wird. (**D. R. P. 612 159** Kl. 4 c vom 24/12. 1931, ausg. 15/4. 1935.) KITTLER.

Foster Wheeler Corp., übert. von: **John Samuel Wallis**, New York, N. Y., V. St. A., *Mineralöldestillation.* Das Öl wird im Vakuum in einer Kolonne mit W.-Dampf dest., die so eingerichtet ist, daß das Ölkondensat getrennt von dem W.-Kondensat aufgefangen werden kann. (**Can. P. 331 308** vom 8/1. 1931, ausg. 28/3. 1933.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **William P. Arnold jr.**, Houston, Tex., V. St. A., *Mineralölspaltung.* Schwere Rückstandsöle werden dadurch bis auf Koks abdest., daß die h. Dämpfe einer Ölfraktion, die in der Dampfphase in einer Rohrschlange gespalten wurde, durch das Rückstandsöl in einer Verkokungsblase von unten nach oben hindurchgeleitet werden. (**A. P. 1 988 644** vom 28/2. 1929, ausg. 22/1. 1935.) DERSIN.

Brassert-Tidewater Development Corp., Chicago, Ill., V. St. A., *Verkokung von Ölrückständen.* In einer von außen beheizten Verkokungskammer werden die von einer Dest.-Kolonne ablaufenden Rückstandsöle verkokt, während die aus der Kammer aufsteigenden h. Dämpfe in die Kolonne gelangen. Das Zwischenkondensat der Kolonne wird abgezogen, in einer Spaltschlange auf Tempp. > 482° erhitzt u. unter den Ölspiegel in der Kolonne wieder eingeführt. (**E. P. 422 899** vom 13/6. 1933, ausg. 14/2. 1935. A. Prior. 24/6. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi** und **Michael Otto**, *Verwendung von depolymerisierbaren hochmolekularen Kohlenwasserstoffen als Motortreibmittel.* Polymeres *Isobutylen*, das z. B. durch Einw. von *Borfluorid* auf *Isobutylen* erhalten wurde u. das bei einem Mol.-Gew. von über 1000

entweder dickfl. oder fest ist, soll durch Erhitzen depolymerisiert u. als Gas dem Motor zugeführt werden. Die Depolymerisation wird im Wärmeaustausch mit den h. Motorabgasen bei Tempp. über 300° bewirkt. In gleicher Weise kann man auch polymeres *Triisobutylen*, *Diacetonalkohol*, das *Aldol* des *Isobutyraldehyds* u. *polymeres Styrol* verwenden. Bis zum Warmwerden der Maschine wird *Bzn.* als Hilfsbrennstoff verwendet. (**Aust. P. 14 308/1933** vom 12/9. 1933, ausg. 4/10. 1934.) DERSIN.

Ida Bronn, Berlin und **Concordia Bergbau Akt.-Ges.**, Oberhausen (Erfinder: **Walther Sexauer**, Oberhausen), *Aufbereitung von für den Betrieb von Brennkraftmaschinen, insbesondere Fahrzeugmaschinen, dienenden, durch Verdichtung verflüssigten Brenngasen* nach D. R. P. 602 866, dad. gek., daß das Brenngas vor seinem Eintritt in das zur vollständigen Entspannung dienende Mischventil mittels eines einstufigen Reglers von einem Anfangsdruck von etwa 100—10 atü auf einen etwa gleichbleibenden Druck von etwa 1 ata entspannt u. vor seinem Eintritt in das Druckminderventil auf etwa 50—100° vorgewärmt wird. Es werden z. B. aus C_2H_6, C_3H_6, C_4H_8, CH_4, CO, O_2 u. C_2H_4 bestehende Brenngase dem Verf. unterworfen. (**D. R. P. 609 586** Kl. 46 c vom 16/11. 1933, ausg. 18/2. 1935. **Zus. zu. D.R.P. 602 866; C. 1934. II. 3886.**) HORN.

Arthur H. Fleming, Pasadena, Cal., V. St. A., übert. von: **Alexander Classen**, Aachen, *Heizöl.* In einem aus Bzn., Bzl., Furfurol bestehenden Brennstoffgemisch ist akt. Kohle, zur Erhöhung des Heizwertes, in fein verteilter Form suspendiert. (**Can. P. 345 441** vom 3/3. 1933, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

A. Hacquart, Tervueren, Belgien, *Schmiermittel.* Als Schmiermittel dienen eingedickte Zuckersäfte von Zuckerrohr. Der Zuckerlsg. kann noch Glycerin zugegeben werden. (**Belg. PP. 387 766** u. **387 767** vom 11/4. 1932, Auszug veröff. 30/11. 1932.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **William P. Hilliker**, Hammond, Ind., V. St. A., *Lagerfett.* Eine hydrierte Fettsäure, die hauptsächlich aus Säuren mit 18 C-Atomen besteht, wird mit schweren Mineralölen bei Tempp. von 105—150° gemischt u. soviel NaOH unter Rühren zugemischt, bis vollkommene Neutralisation eingetreten ist. Ein geringer W.-Geh. wird in dem Gemisch gelassen u. eine Faserstruktur aufrecht erhalten. Gleichzeitig wird eine geringe Menge Speckol unter Rühren zugemischt. (**A. P. 1 989 196** vom 6/10. 1930, ausg. 29/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **William P. Hilliker**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmierfett.* Ein zwischen 75—95° stabiles Schmierfett wird erhalten, wenn Öl u. geringe Mengen W. mit 2—35% einer Ca-Seife einer hydrierten Fettsäure auf Tempp. von 125 bis 150° erhitzt werden u. dann bei Tempp. oberhalb 105° der Rest Öl unter Rühren eingetragen wird. (**A. P. 1 989 197** vom 9/8. 1932, ausg. 29/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

Camille Deguide, Frankreich, *Herstellung von konsistenten Fetten.* Gemäß weiterer Ausbldg. des F. P. 733 409; C. **1932.** II. 3818 wird das Verf. in zwei Stufen durchgeführt: 1. Verseifung der Fettstoffe mit krystallisiertem $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$. 2. Emulgieren der Seife mit Mineralöl bei 100°. (**F. P. 746309** vom 15/2. 1932, ausg. 26/5. 1933.) SALZM.

Union Oil Co. of California, übert. von: **Clair G. Aldridge**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Asphaltherstellung* aus Petroleumölen durch Einblasen von Luft. Es ist hierbei unbedingt erforderlich, den Oxydationsprozeß so zu leiten, daß keine örtlichen Überhitzungen stattfinden. Dies geschieht im vorliegenden Falle durch Einblasen von Fll., wie W., Propan oder Kondensat im Augenblick, wo die Öltemp. 500° F erreicht hat. Diese Stoffe verdampfen u. verhindern die Überhitzung. Ein geeigneter App. wird beschrieben. (**A. P. 1 988 766** vom 9/1. 1933, ausg. 22/1. 1935.) BRAUNS.

Carl A. Agthe, Schweiz, *Herstellung bituminöser Überzüge auf Asphalt-, Zement- od. dgl. Straßenbelägen.* Um ein gutes Haften der bituminösen Überzugsmasse auf der Unterlage zu gewährleisten, wird letztere mit einem hochsd. Öl (z. B. einem Teeröl), welches durch Auflösen von Pech, Asphalt, Harz od. dgl. verdickt ist, überzogen. Das Ö kann als Emulsion angewendet werden; auch können ihm geringe Mengen an wasserlöslichen Seifen zugesetzt werden. (**F. P. 774 844** vom 21/6. 1934, ausg. 14/12. 1934. D. Prior. 24/6. 1933.) HOFFMANN.

Patent & Licensing Corp., New York, übert. von: **Joseph C. Roediger**, Brooklyn N. Y., V. St. A., *Bitumenemulsionen.* Als Emulgator zur Herst. wss. Bitumenemulsionen dienen 10—20% Unverseifbares enthaltende Rückstände der Kolophoniumreinigung durch Behandlung des Kolophoniums mit PAe. u. Furfurol, die aus dem letzteren stammen. Die Emulgierung geht in der Weise vor sich, daß das Harz mit 0,1—0,5%

Überschuß an Alkali verseift wird. Eine solche, 3—8% Harzseife enthaltende wss. Lsg. wird in einer Kolloidmühle mit dem Bitumen emulgiert. Die Emulsionen sind bis zu Tempp. von — 40° F frostbeständig. (**A. P. 1 988 336** vom 4/8. 1932, ausg. 15/1. 1935.) EBEN.

Gustave Labourse, Frankreich, *Emulgiertes Überzugsmittel für Straßen, Baustoffe*, enthaltend W., Bitumen bzw. Öl u./oder Harz, Kautschuklsg., fetten Kalk, Alaun, C_6H_6, gegebenenfalls Trockenstoff, Pigment, z. B. Al-Bronze, NaCl, Zucker, Glimmer u. abgerahmte Milch. — Eine Anstrichmasse besteht z. B. aus 12 (kg) Alaun, 5 Al, 30 NaCl, 5 Zucker, 50 Kalk, 400 W., 400 Öl, 200 Harz, 150 C_6H_6, 20 Glimmer, 100 aufgerahmte Milch, 200 Kautschuklsg., 150 Trockenstoff, Pigment. (**F.P. 44 177** vom 29/9. 1933, ausg. 20/11. 1934. **Zus. zu F. P. 756 535; C. 1934. I. 1921.**) SCHREIBER.

Standard Oil Development Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Charles M. Baskin**, Sarnia, Ontario, Canada, *Kalt verlegbare Pflastermasse*. Asphalt wird mit einem Emulgierungsmittel vermischt, worauf die M. mit einer anorgan. Alkalilsg. u. Steinmaterial vermengt wird. (**Can. P. 333 825** vom 24/12. 1931, ausg. 4/7. 1933.) HOFFMANN.

Alfred W. Nash and **Donald A. Howes**, The Principles of motor fuel preparation and application. Vol. 2. London: Chapman & H. 1935. 8°. 30 s.

Oil and petroleum year book, 1935. Comp. by **W. E. Skinner.** 26 th year. London: Skinner 1935. (406 S.) 8°. 7 s. 6 d.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

D. Jordan Lloyd, *Lederherstellung: ein Zweig der chemischen Industrie.* Allgemeine Angaben über die Bedeutung der Chemie bei der Lederherst. an Hand von zahlreichen Beispielen. (Leather Wld. **27.** 442—46. 2/5. 1935.) MECKE.

Dorothy Jordan Lloyd, *25 Jahre wissenschaftliche Forschung über Leder.* Kurze Angaben über die Fortschritte der wissenschaftlichen Erkenntnis auf dem Gebiet der Säurebest. (insbesondere an Hand von p_H-Messungen), der Schwellung u. Quellung, sowie über die bakteriolog. u. mikroskop. Arbeiten auf gerbereichem. Gebiet. (Leather Trades' Rev. **68.** 549—50. 1/5. 1935.) MECKE.

Anton Hevesi, *Das Casein in der Lederfabrikation.* Inhaltlich ident. mit der C. **1935.** I. 2480 ref. Arbeit. (Gelatine, Leim, Klebstoffe **8.** 43. März/April 1935.) ME.

Charles R. Rice, *Gegerbte Häute mit Haaren.* Kurze Angaben der Vorarbeiten bis zur Gerbung, der Chrom- oder vegetabil. Gerbung, sowie genaue gewichtsmäßige Angaben über Fettung u. Zurichtung. (Leather Manufacturer **46.** 67. April 1935.) ME.

Edwin R. Theis und **E. J. Serfass**, *Eine kritische Untersuchung über das Pickeln. V. Der Einfluß der Pickelflüssigkeitsmenge auf die Absorption von Säure und Salz auf gebeizte Blöße während des Pickelns.* (IV. vgl. C. **1933.** I. 4085.) Vff. haben auf 100 g gebeizte Blöße 0,5, 1,0 u. 1,5% HCl, sowie 30 g NaCl in H_2O einwirken gelassen. Das Verhältnis H_2O zu Blöße wurde von 2 : 1 bis 20 : 1 variiert. Bei 0,5% HCl wurde HCl von 97,7—92,7% u. NaCl von 26,5—8,33% aufgenommen. Mit zunehmender Pickelflüssigkeitsmenge fand eine ganz leichte Entquellung u. damit verbunden eine leichte Gewichtsabnahme der Blöße statt. Bei 1% HCl wurde HCl von 98,2—88,1% u. NaCl von 27,8—6,67 aufgenommen. Das Blößengewicht stieg bis auf 17,8% u. die Vol.-Zunahme bis auf 21,4%. Bei 1,5% HCl wurde HCl von 91,8—78,6% u. NaCl von 29,8—7,67% aufgenommen. Das Blößengewicht stieg bis auf 29,3 u. die Vol.-Zunahme bis auf 33,4%. Dabei wurden die höchsten Werte für HCl u. NaCl-Aufnahme bei der kleinsten Pickelflüssigkeitsmenge gefunden u. die Werte fielen allmählich ab bis auf obige niedrigsten Werte mit zunehmender Pickelflüssigkeitsmenge. Die Gewichts- u. Vol.-Zunahme verhielten sich gerade umgekehrt, d. h. je größer die Pickelflüssigkeitsmenge, um so größer auch ihre Zunahmen. Ferner bringen Vff. eine eingehende theoret. Ableitung u. beweisen, daß ihre Verss. dem DONNANschen Membrangleichgewichtsgesetz gehorchen (zahlreiche Tabellen u. Kurven). (J. Amer. Leather Chemists Ass. **30.** 166—83. April 1935.) MECKE.

Iside Criscuolo-Cantarella, *Über die Gerbung mit komplexen Aluminiumsalzen.* Nach Vorverss. mit Gemischen verschiedener Salze organ. Säuren mit $Al_2(SO_4)_3$ werden Gerbverss. mit mehr oder weniger mit NaOH neutralisierter Weinsäure im Gemisch mit $Al_2(SO_4)_3$ im Verhältnis 1 : 1 u. 2 : 1 beschrieben. Der Zusatz von Weinsäure ermöglicht die Anwendung von Al-Salz hoher Basizität, die bei Verwendung des

Mischungsverhältnisses 2:1 sogar bis zur Besetzung aller Valenzen des Al''' mit OH' geht. Beim Mischungsverhältnis 1:1 ist die Lsg. nur bis zur Aufnahme von 5 OH' pro Mol. klar, mit 6 OH' dagegen schon koll. Bei größerem Geh. der Gerbbrühe an Weinsäure ist das Gerbvermögen geringer, der Geh. an Al_2O_3 im Leder niedrig. Der Überschuß an Weinsäure hält also zwar das Al-Salz in Lsg., hindert aber dessen Eintritt in die Blöße. Die günstigste Gerbwrkg. wird mit einer Weinsäuremenge erzielt, die $^1/_3$ der zur vollständigen Maskierung erforderlichen beträgt. Verss. zur Anwendung einer möglichst geringen Weinsäuremenge u. zur Auffrischung der gebrauchten Brühen mit Al_2O_3 sind im Gange. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **12**. 409—23. Nov. 1934. Neapel, Vers.-Stat. f. d. Ind. d. Häute u. d. Gerbmittel.) R. K. MÜ.

Earl O. Wilson, S. L. Peng und **C. F. Li**, *Die Gerbwirkung von Aluminaten.* Vff. stellten sich Lsgg. von Na-Dioxalatodiaquoaluminat u. Na-Ditartratodiaquoaluminat, sowie Mischungen aus bas. Al-Sulfat unter Zusatz von Na-Tartrat, -Acetat u. -Formiat her u. behandelten mit obigen Lsgg. bzw. Mischungen Hautpulver u. Schafblöße. Beim Oxalatoaluminat fand die größte Aufnahme von Al_2O_3 bei $p_H = 5$ gegenüber $p_H = 4$ bei Tartratoaluminat statt. Das Maximum des an Hautpulver gebundenen Al_2O_3 beim Tartratoaluminat war geringer als das Maximum des Oxalatoaluminates, während Schafblöße durch den Tartratokomplex nicht gegerbt werden konnte. Dies beruht höchstwahrscheinlich auf der größeren Stabilität dieses Komplexes. Dagegen sind die Mischungen von bas. Al-Sulfat mit Na-Tartrat, -Formiat u. -Acetat ausreichende Gerbmittel. Dies beruht auf dem hohen Mol.-Gew. u. der geringen Stabilität der sich in diesen Mischungen bildenden Komplexe. Die geringere Gerbwrkg. der Al-Verbb. gegenüber den Chromverbb. ergibt sich dadurch, daß das Al keine stabilen verolten Komplexe bildet. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **30**. 184—96. April 1935. Peiping, Yenching Univ.) MECKE.

—, *Gerbverfahren für Vacheleder.* Rezeptmäßige Angabe über Weiche, Aescher, Vorgerbung, Faßgerbung, Bleiche u. Nachgerbung. (Ledertechn. Rdsch. **27**. 25—26. April 1935.) MECKE.

L. S. Stuart und **R. W. Frey**, *Nematodenschäden an Häuten und Leder.* Die Schäden werden durch Stephanofilaria stilesi verursacht. Diese Nematode bewirkt Wucherungen in der Haut, wodurch die Haare zum Ausfallen gebracht werden. Am fertigen Leder entstehen Löcher bzw. Streifen mit starken wulstigen Rändern. (Zahlreiche Abbildungen.) (J. Amer. Leather Chemists Ass. **30**. 162—65. April 1935.) ME.

R. F. Innes, *Weitere Bemerkungen zur Acetonmethode für die Bestimmung der Schwefelsäure und Puffersalze im vegetabilischen Leder.* Diese Methode (vgl. C. **1934**. II. 3579) kann nicht für die Unterss. von Ledern benutzt werden, die längere Zeit der Einw. von H_2SO_4 ausgesetzt waren, da in solchen Fällen die H_2SO_4 fast kaum oder gar nicht nachgewiesen werden konnte, wie Vf. durch Vergleichsverss. festgestellt hat. Daher schlägt Vf. vor, durch längere H_2SO_4-Einw. beschädigte Leder nach anderen Methoden (INNES-Differenz, ATKIN-THOMPSON-Säurefigur u. PROCTER-SEARLE) zu untersuchen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **19**. 183—85. Mai 1935.) MECKE.

W. R. Atkin, *Die Messung der Acidität von vegetabilischen Ledern nach der Acetonmethode.* Nach Unterss. des Vf. eignet sich diese Methode (vgl. C. **1934**. II. 3579) nicht für Leder, die durch Einw. von H_2SO_4 geschädigt sind. Ferner hat Vf. festgestellt, daß zu niedrige Werte erhalten werden, wenn die Leder Na-Formiat, $MgSO_4$ u. Na-Oxalat enthalten. Bei Anwesenheit solcher Salze muß man vielmehr den H_2O-Auszug des Leders mit Säure auf $p_H = 3{,}0$ unter Benutzung der Glaselektrode titrieren, wenn man den wahren Geh. der Leder an Puffersalzen bestimmen will. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **19**. 186—90. Mai 1935.) MECKE.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G., Berlin-Grünau, *Entchromung von chromgaren Lederabfällen* durch Säureeinw. mit oder ohne vorangegangener Alkalibehandlung der Lederabfälle, dad. gek., 1. daß die Abfälle mit einer Säure behandelt werden, die mindestens 5% Neutralsalze enthält. 2. daß zur Entchromung saure Salze, insbesondere Bisulfate, in einer Konz. von mindestens 10% zur Anwendung gelangen. — Die chromgaren Lederabfälle werden in einer Lsg. von 100 (g) H_2SO_4 (konz.) u. 100 NaCl im Liter 1—3 Tage k. eingeweicht, durch ein feines Sieb filtriert, mit W. gewaschen, u. in geeigneter Weise weiterbehandelt. (**D. R. P. 612 246** Kl. 22i vom 29/10. 1933, ausg. 16/4. 1935.) SEIZ.

[russ.] I. W. Petoschin, Die in der Lederindustrie verwendeten chemischen Materialien. Teil 1. Leningrad-Moskau: Gislegprom 1935. (212 S.) Rbl. 3.70.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Peter Krumin, *Einige Untersuchungen über Furnierverleimung mit Casein und Albumin.* Verss. mit Furnierleimen aus gleichen Teilen Casein u. Albumin. Diese Mischung zeigt weder Eintrocknen noch Kurzlebigkeit. Läßt man den aufgetragenen Leim eine gewisse Zeit trocknen, so wird das Durchschlagen des Leimes vermieden. Es wurde nachgewiesen, daß bei Verwendung von Leimgemischen aus Casein u. Albumin die Nachteile der Leimung bei Alleinverwendung von Casein oder Albumin wegfallen, eine gute trockene u. nasse Bindefestigkeit erreicht, die Kurzlebigkeit vermieden u. eine gute Zähfl., verbunden mit starker Verminderung des Eintrocknens erzielt wird. Bei Verwendung von etwa 4 g Casein + Albumin pro Quadratfuß Bruttofläche Furnier werden befriedigende Resultate erhalten. (Angew. Chem. **48**. 212—15. 6/4. 1935.) Scheifele.

Peter Krumin, *Eine Versuchsanordnung der Prüfung von Sperrholzleimung.* Beschreibung der Versuchsapp., die bei Unterss. über Furnierverleimung mit Casein u. Albumin (vgl. vorst. Ref.) benutzt wurden. (Chem. Fabrik **8**. 160—62. 1/5. 1935.) Scheifele.

Charles E. Chamberlain, Gorton, Manchester, England, *Klebstoff*, bestehend aus einem Trockengemisch aus 78 (Teilen) Casein, 12,5 CaO, 7,5 NaF, 4,5 Na_2CO_3, 5,0 $CaSO_4$, 5,0 Alaun u. 4,5 $BaSO_4$. Der Klebstoff dient zum Befestigen von Kacheln u. Glasplatten an Wänden von Baderäumen. (**E. P. 423 619** vom 1/11. 1933, ausg. 7/3. 1935.) Seiz.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Adolph C. Rittman**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Nitrocelluloseklebmittel* für Nitrocelluloseschichten einerseits, Papier u. Karton andererseits, bestehend aus 4,5 (Gewichtsteilen) Cellulosenitrat, 1 Campher u. 100 einer Mischung aus 20 Aceton, 20 Äthyllactat, 55 Xylol u. 5 W. (**A. P. 1 969 477** vom 16/5. 1932, ausg. 7/8. 1934.) Salzmann.

William Zeitlin, London, *Klebstoff zum Verkleben von Leder*, bestehend aus vulkanisierter Kautschukmilch mit einem Geh. an 20% trockenem Kautschuk, Vulkanisationsmitteln u. in W. l. Beschleunigern. Die der Kautschukmilch zugesetzte Mischung besteht aus: 3 (Teilen) ZnO, 2,5 S, 1 Vulcafor (Na-Diäthyldithiocarbamat) 1,5 „Nonox S" u. 92 Kautschuk. Zur Verklebung streicht man den Klebstoff auf die Lederflächen u. verklebt dann unter Druck u. Hitze. (**E. P. 420 747** vom 27/5. 1933, ausg. 3/1. 1935.) Seiz.

Boston Blacking Co. of Canada, Montreal, Can., übert. von: **Walter H. Wedger**, Belmont, Mass., V. St. A., *Kautschukmilchhaltiger Klebstoff*, gek. durch einen Geh. an einer zur Koagulation des Kautschuks unzureichenden Menge eines Casein-HCHO-Kondensationsprod. (**Can. P. 346 642** vom 26/1. 1932, ausg. 11/12. 1934.) Seiz.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies-Établissements Kuhlmann, Frankreich, *Kitte*, insbesondere säurefeste, gek. durch einen geringen Geh. an oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere an Sulfonsäuren mehrkerniger aromat. KW-stoffe. Die Kitte besitzen erhöhte Haftfestigkeit. Z. B. besteht der Kitt aus einem Gemisch von 30 (Teilen) W.-Glas von 36° Bé, 100 sehr feinem Volvicpulver, 1 Portlandzement u. 1 isopropylnaphthalinsulfonsaurem Na. (**F. P. 769 206** vom 10/5. 1933, ausg. 22/8. 1934.) Sarre.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Printed in Germany DA. II. Vj. 1935: 2850 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig